

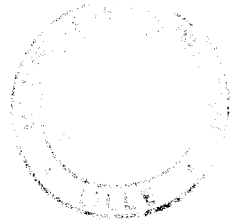
50376
1994
313

N° Ordre: 1391

20 102 575
50376
1994
313

THESE

présentée à
L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE
(arrêté ministériel du 30 Mars 1992)
pour obtenir le grade de



DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Spécialité : ELECTRONIQUE

par

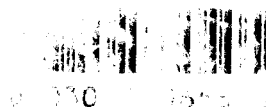
Eric VANDENBOSSCHE

Ingénieur de l'Institut Supérieur d'Electronique du Nord

**CONTRIBUTION A LA
MODELISATION DE LA
DIFFUSION DES DOPANTS EN
FORTES CONCENTRATIONS
DANS LE SILICIUM**

Soutenue le 18 Novembre 1994, devant la commission d'examen:

Président: Mr. E. Constant
Rapporteurs: Mr. D. Mathiot
Mr. A. Martinez
Examineurs: Mr. M. Lannoo
Mr. B. Baccus
Mr. H. Jaouen
Mr. N. Cowern



à Isabelle

à notre fille Pauline

et à toute ma famille

Cette thèse a été préparée à
l'Institut Supérieur d'électronique du Nord
au sein de l'Unité Mixte de Recherche 9929 Associée au CNRS.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur le Professeur E. CONSTANT qui a accepté la présidence de ce jury.

J'exprime ma reconnaissance à Messieurs D. MATHIOT et A. MARTINEZ qui ont accepté d'être les rapporteurs de ce travail.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Messieurs H. JAOUEN et N. COWERN qui m'ont fait l'honneur de participer à ce jury de thèse. Les fructueuses discussions que l'on a pu avoir ensemble m'ont permis de réaliser ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur B. BACCUS pour m'avoir guidé tout au long de mon activité; sans lui, ce travail n'aurait pas été possible. Je tiens à lui témoigner toute mon amitié, et je souhaite que notre collaboration reste aussi intense.

Je tiens à remercier Monsieur D. COLLARD pour m'avoir accepté dans son équipe de micro-électronique, et pour le soutien qu'il a su exprimer tout au long de mon activité.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur M. LANNOO pour son accueil au sein de son laboratoire. Sa passion, son enthousiasme, et ses conseils avisés apportés aux travaux de recherche ont été les meilleurs encouragements.

Je tiens à remercier Monsieur J.N. DECARPIGNY, directeur de l'I.S.E.N., pour son accueil et son soutien aux travaux de recherche. C'est à lui que je dois ma formation de base.

Je tiens à remercier Monsieur V. SENEZ pour son dynamisme et son soutien. Je lui témoigne toute mon amitié. Que nos activités en micro-électronique restent très fructueuses !

Je tiens à remercier tous les membres de ce laboratoire pour l'ambiance sympathique apportée chaque jour qui m'a permis d'accomplir ce travail.

Je tiens à remercier la "Fondation Norbert Ségard" pour avoir contribué financièrement aux travaux de recherche.

SOMMAIRE

NOTATIONS	... 8
------------------	--------------

CHAPITRE I INTRODUCTION	... 11
--------------------------------	---------------

I.A L'évolution des Procédés Technologiques	... 14
---	--------

I.A.1 Transistor à Effet de Champs - MOSFET	... 16
---	--------

I.A.2 Transistor Bipolaire à Jonctions - BJT	... 18
--	--------

I.B Les outils de simulations	... 22
-------------------------------	--------

I.C Diffusion des dopants dans le Silicium	... 25
--	--------

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	... 31
-----------------------------	--------

CHAPITRE II DIFFUSION DES DOPANTS EN FAIBLES CONCENTRATIONS	... 33
--	---------------

II.A Rappel physique des mécanismes de diffusion	... 34
--	--------

II.A.1 Etats de charge électrique des défauts ponctuels	... 36
---	--------

II.B Hiérarchie des modèles de diffusion	... 38
--	--------

II.B.1 Niveau 1: Equation Macroscopique - Modèle standard de diffusion	... 38
--	--------

II.B.2 Niveau 2: Modèle de diffusion duale	... 46
--	--------

II.B.2.a Détermination du coefficient de diffusion effectif	... 46
---	--------

II.B.2.b Concentrations des défauts ponctuels	... 48
---	--------

II.B.2.c	Contribution des mécanismes de (FT) et de (DM)	... 49
II.B.3	Niveau 3: Modèle de diffusion à trois espèces	... 53
II.B.4	Niveau 4: Modèle complet de diffusion à 3 espèces	... 56
II.B.5	Niveau 5: Modèle de diffusion à 5 espèces	... 57
II.B.5.a	Equations générales de diffusion	... 58
II.B.5.b	Concentrations initiales de défauts ponctuels	... 62
II.C	Modèle général de diffusion en non-équilibre	... 66
II.C.1	Equations de diffusion du modèle général	... 66
II.C.1.a	Cas de l' Arsenic et du Phosphore	... 67
II.C.1.b	Cas du Bore	... 70
II.C.1.c	Cas des défauts ponctuels	... 73
II.C.1.d	Détermination des concentrations en porteurs libres	... 76
II.C.2	Implémentation numérique	... 77
II.C.3	Calibration du modèle général de diffusion	... 83
II.C.3.a	Détermination des paramètres de l' Arsenic	... 85
II.C.3.b	Détermination des paramètres du Phosphore	... 87
II.C.3.c	Détermination des paramètres du Bore	... 90
II.D	Temps de saturation de diffusion transitoire	... 96
II.D.1	Diffusion transitoire du Bore	... 96
II.D.2	Diffusion transitoire du Phosphore	... 99
II.E	Application à une technologie bipolaire - transistor PNP	... 103
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	... 109
 CHAPITRE III DIFFUSION DES DOPANTS EN FORTES CONCENTRATIONS		 ... 114
III.A	Modèle simplifié de précipité de Bore	... 119
III.A.1	Dérivation du modèle du cluster BsBI	... 120

III.A.2	Application à une technologie BiCMOS industrielle	... 121
III.A.3	Influence des conditions initiales de défauts ponctuels	... 129
III.A.3.a	Conditions initiales pour la simulation	... 130
III.A.3.b	Applications	... 131
III.A.3.c	Discussion	... 138
III.B	Modèle de précipitation appliqué au Bore	... 140
III.B.1	Modèle de nucléation	... 140
III.B.1.a	Vitesse de croissance d'un précipité	... 142
III.B.1.b	Taux de nucléation	... 145
III.B.1.c	Implémentation dans le modèle général de diffusion	... 149
III.B.2	Conditions initiales pour les cas d'amorphisation	... 151
III.B.3	Modélisation des effets des boucles de dislocations	... 153
III.C	Applications aux expériences de Solmi	... 153
III.D	Applications à d'autres résultats expérimentaux	... 163
III.D.1	Expériences de Wilson	... 163
III.D.2	Expériences de Fair	... 169
III.E	Application au procédé BiCMOS - transistor PNP	... 171
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	... 180
	CONCLUSION ET PERSPECTIVES	... 183
	LISTE DES FIGURES	... 187
	LISTE DES TABLEAUX	... 195

NOTATIONS

f_t	Fréquence de coupure (Hz)	K_{BR}	Coefficient de recombinaison bimoléculaire des défauts ponctuels ($\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$)
BV_{CEO}	Tension de claquage émetteur-collecteur (V)	K_X^i	Coefficient d'équilibre entre la concentration de l'espèce chargée X^i et celle de l'espèce neutre X
BV_{EBO}	Tension de claquage base-émetteur (V)	K_{AX}^i	Coefficient d'équilibre entre la concentration de l'espèce chargée AX^i et celle de l'espèce neutre AX
BV_{CBO}	Tension de claquage base-collecteur (V)	n	Concentration en électrons (cm^{-3})
V_{EARLY}	Tension d'EARLY (V)	p	Concentration en trous (cm^{-3})
β	gain statique en courant (courant de collecteur / courant de base)	n_i	Concentration intrinsèque en porteurs libres (cm^{-3})
V_{GS}	Tension grille-source (V)	E_X	Niveau d'énergie du défaut ponctuel X (eV)
V_{DS}	Tension drain-source (V)	E_i	Niveau d'énergie de Fermi intrinsèque (eV)
I	Interstitial	k	Constante de Boltzmann
V	Lacune	q	Charge électrique
A	Dopant	T	Température en degré Kelvin
AI	Paire dopant-interstitiel	N_D	Concentration totale active de donneur (cm^{-3})
AI^i	Paire dopant-interstitiel dans son état de charge i	N_A	Concentration totale active d'accepteur (cm^{-3})
AV	Paire dopant-lacune	ψ	Potentiel électrique (V)
AV^i	Paire dopant-lacune dans son état de charge i	ρ	Quantité de charge électrique
$\langle 0 \rangle$	Réseau cristallin	ϵ_{Si}	Constante diélectrique du Silicium
$(G-R)_X$	Terme cinétique de génération G et de recombinaison R de la réaction X ($\text{cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$)	J_X	Flux de diffusion de l'espèce X
K_X^f	Coefficient direct de la réaction X ($\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$)	D_X	Coefficient de diffusion de l'espèce X ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)
K_X^r	Coefficient inverse de la réaction X (s^{-1})	$\nabla ()$	Opérateur nabla
C_X	Concentration de l'espèce X (cm^{-3})	$\partial/\partial t$	Dérivée temporelle
C_X^*	Concentration à l'équilibre de l'espèce X (cm^{-3})	$\partial/\partial x$	Dérivée par rapport à x

Σ	Opérateur de sommation	h^+	Trou
\int	Intégrale	$E^n(C)$	Résidu à l'itération n de Newton-Raphson
D^i	Coefficient de diffusion intrinsèque ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	ΔC	Correction en concentration à une itération Newton-Raphson (at/cm^3)
C_X^T	Concentration totale de l'espèce X (at/cm^3)	ε^n	Erreur relative à une itération n de Newton-Raphson
D_a	Terme pré-exponentiel du coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$Max()$	Calcul du maximum sur tous les noeuds de la structure simulée
E_a	Energie d'activation du coefficient de diffusion (eV)	t_i	Temps à l'instant i (s)
h	Facteur de champ électrique	ω	Facteur de prédiction du nouveau pas de temps
f_I	Composante interstitielle	C_{pred}	Prédiction de la concentration à l'instant i (at/cm^3)
f_V	Composante lacunaire	$ln()$	Logarithme népérien
D_{eff}	Coefficient de diffusion effectif ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	ε_{rel}	Erreur relative
D_X^i	Coefficient de diffusion macroscopique de l'espèce X ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	ε_{abs}	Erreur absolue
$g_I(x,t)$	terme de génération-recombinaison des interstitiels à l'interface Si/SiO ₂	K_{si}	Vitesse de recombinaison des interstitiels à la surface du silicium ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)
$g_V(x,t)$	terme de génération-recombinaison des lacunes à l'interface Si/SiO ₂	K_{sv}	Vitesse de recombinaison des lacunes à la surface du silicium ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)
K_1	Rapport des coefficients des mécanismes de (FT) et inverse de (KO)	ΔT	Pas de temps (s)
K_2	Rapport des coefficients des inverses des mécanismes lacunaire et de dissociation	E_g	Energie de bande interdite (eV)
D^*	Coefficient de diffusion en l'absence des contributions des défauts ponctuels	N_V/N_C	Rapport des densités d'états de la bande de valence et de conduction
$(G-R)_{BR}$	Terme de génération-recombinaison du mécanisme de recombinaison bimoléculaire des défauts ponctuels en incluant les mécanismes de recombinaison des paires dopant-défauts avec les défauts ponctuels	E_C	Energie de la bande de conduction (eV)
r	Rayon de capture (Å)	E_V	Energie de la bande de valence (eV)
n_H	Nombre d'atomes de silicium dans le réseau cristallin (at/cm^3)	$C_{surface}$	Concentration de surface pour les cas de prédéposition
E_{AI}	Energie de liaison de la paire AI (eV)	$D_B^{standard}$	Coefficient de diffusion standard du Bore ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
E_{AV}	Energie de liaison de la paire AV (eV)	r_{BsBI}	Rayon de capture du cluster BsBI (Å)
$\Delta E_{I,V}$	Barrière d'énergie de recombinaison (eV)	E_{BsBI}	Energie de liaison du cluster BsBI (eV)
K_{neu}	Coefficient d'électroneutralité (s^{-1})	C_B^T	Concentration totale (chimique) de Bore (at/cm^3)
e^-	Electron	ΔG_V	Force chimique gouvernant la précipitation (eV)
		C_{sol}	Concentration limite de solubilité du Bore dans le silicium (at/cm^3)

Δg_n	Energie libre d'un précipité de taille n (eV)	I_n	Flux de densité de précipité de taille n ($\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)
r_n	Rayon du précipité contenant n atomes (Å)	J	Flux de densité de précipité dans l'état permanent ($\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)
C_p	Concentration de Bore dans la phase précipitée (at/cm^3)	C_{n_c}	Nombre de précipité de taille critique n_c à l'équilibre (cm^{-3})
σ	Tension d'interface d'un précipité (erg/cm^2)	g_{n_c}	Coefficient direct de précipitation calculée pour un précipité de taille critique n_c (s^{-1})
Δg_c	Energie libre d'un précipité de taille critique r_c (eV)	α	Rapport des concentrations de paires Bore-interstitiels et de Bore
r_c	Taille critique d'un précipité (Å)	$s(x)$	Terme cinétique du puit d'interstitiels ($\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)
C_n	Nombre de précipité de taille n à l'équilibre (cm^{-3})	α	Coefficient de force du puit d'interstitiels (s^{-1})
K_p	Constante proportionnelle au nombre de sites libres pour la nucléation (cm^{-3})	α_0	Terme pré-exponentiel du coefficient de force du puit d'interstitiels (s^{-1})
$C_{\text{précipité}}$	Concentration totale de Bore précipité (at/cm^{-3})	$X\alpha$	Extension de la zone amorphisée (μm)
N	Nombre maximal d'atomes de Bore dans un précipité	X_w	Largeur effective du puit d'interstitiels (μm)
f_n	Distribution de précipité de taille n (cm^{-3})	$C\alpha$	Concentration initiale d'activation du profil de dopant implanté (at/cm^3)
N_p	Nombre total de précipité (cm^{-3})	$FACT$	Facteur multiplicatif permettant d'ajuster la concentration initiale de défauts ponctuels
n_p	Nombre moyen d'atomes de Bore dans un précipité		
$P(x,t)$	Terme cinétique de nucléation ($\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)		
E_l	Atome venant de la phase d'origine		
E_i	Précipité contenant i atomes		
v	Fréquence de saut (s^{-1})		
ΔG_a	Energie d'activation (eV)		
$\Delta g_{n-1 \rightarrow n}$	Energie de transition d'un précipité de taille n à un précipité de taille $n-1$ (eV)		
G	Terme de croissance d'un précipité (s^{-1})		
R	Terme de dissolution d'un précipité (s^{-1})		
C_{surface}	Concentration de surface de Bore près du précipité dans la solution (at/cm^2)		
g_p	Coefficient direct de précipitation (s^{-1})		
d_p	Coefficient inverse de précipitation (s^{-1})		
δ	Distance d'interaction (Å)		
$C(r_p)$	Concentration de Bore près de la surface du précipité (at/cm^{-3})		

L'évolution des technologies est considérable dans le domaine de la fabrication des composants micro-électronique depuis une vingtaine d'années. En effet, vers le milieu des années 1970, les dimensions minimales des règles de dessin étaient de 4 à 6 μ m. On fabriquait des circuits de mémoires statiques, Static Random Access Memory (SRAM), pouvant stocker jusqu'à 4Kbit. En 1985, les mémoires dynamiques à accès aléatoire, Dynamic Random Access Memory (DRAM), pouvaient stocker jusqu'à 1Mbit d'informations, et les SRAM jusqu'à 256Kbit (technologie 1.2 μ m). Toujours en réduisant les dimensions des dispositifs, vers le début des années 1990, les mémoires DRAM et SRAM, pouvant stocker respectivement 16Mbit et 4Mbit, ont été fabriquées sur des technologies industrielles de 0.5 μ m. La figure 1 illustre l'évolution des dimensions en fonction de l'année pour les circuits mémoires et logiques depuis 1977 jusqu'à nos jours. Non seulement, les dimensions des dispositifs ont été diminuées considérablement, mais la surface des circuits a augmenté fortement montrant la complexité croissante des circuits et l'augmentation de la densité d'intégration. On parlait vers les années 1980 de technologies LSI (Large Scale Integration) contenant de 2^{11} (2048) à 2^{16} (~65000) dispositifs, et VLSI (Very Large Scale Integration) pouvant contenir 2^{16} à 2^{21} (2 millions) transistors par circuit. Puis, de nos jours avec les technologies 0.5 μ m et en dessous, la gamme ULSI (Ultra Large Scale Integration), contenant plus de 2^{21} dispositifs, est atteinte. Pour le début des années 2000, on prévoit déjà une densité de plus de 2^{26} (67millions) de transistors intégrés dans un circuit, correspondant à la gamme GSI (Gigantic Scale Integration) basée sur une technologie 0.1 μ m.

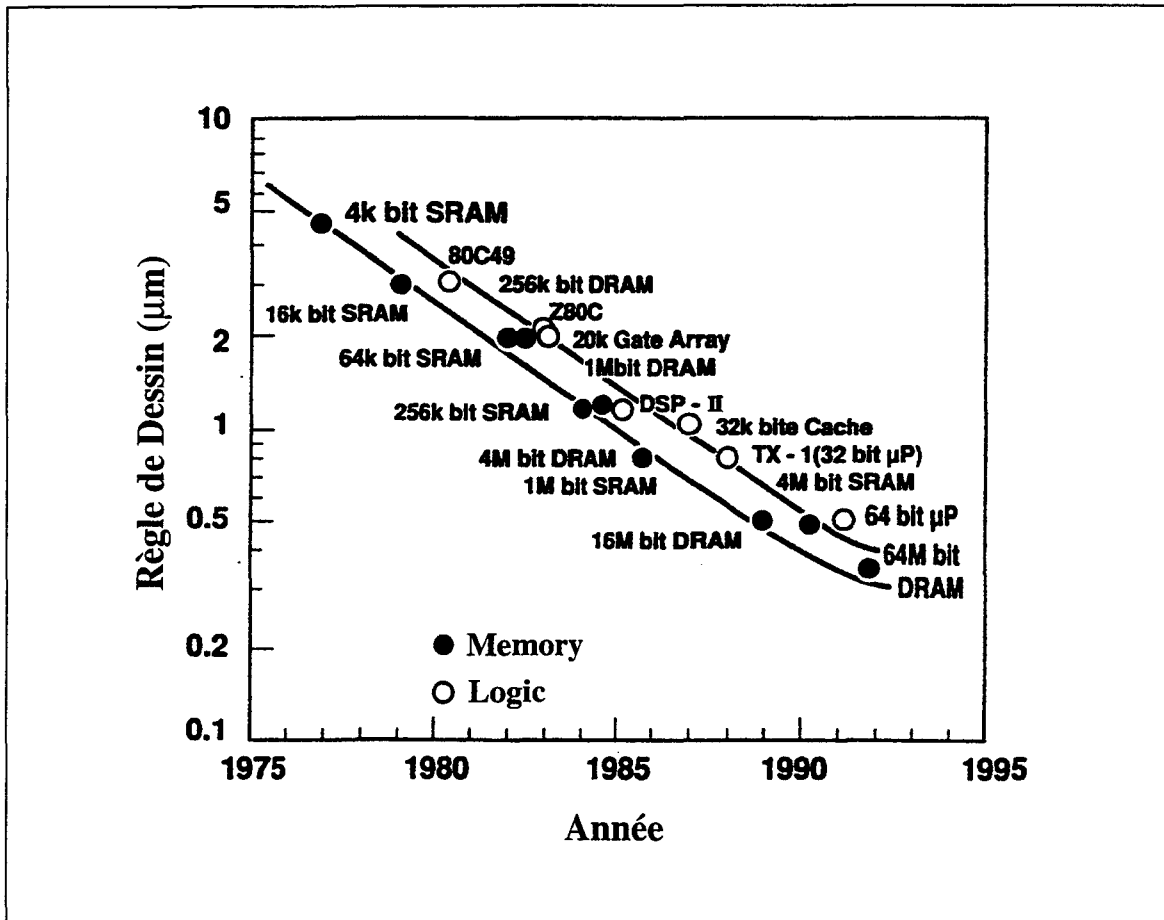


Figure 1. Tendence historique des règles de dessin pour les circuits mémoires et logiques. Référence [1].

Par ailleurs, la croissance des coûts d'investissements est tout aussi impressionnante. La figure 2 représente l'évolution des coûts en capitaux en fonction de l'année pour plusieurs industries micro-électroniques [2]. La figure 3 représente les coûts d'investissements pour une production de 3 millions de circuits par mois en fonction de l'augmentation de la capacité de stockage des mémoires DRAM [3]. La rentabilité de production passe par une augmentation de la surface de la tranche de silicium afin d'augmenter le nombre de circuits sur celle-ci. Actuellement, les tranches silicium sur lesquelles sont fabriqués les circuits ont un diamètre maximum de 8 pouces (soit 200mm). Alors qu'il est prévu de réaliser des circuits suivant une technologie $0.1\mu\text{m}$ sur des tranches de 400mm de diamètre dès l'aube du 21^{ème} siècle [2], c'est un grand challenge pour les industriels d'assurer non seulement la fabrication de ces circuits, mais aussi la reproductibilité et le rendement de production sur d'aussi grandes tranches de silicium. Ce challenge induit aussi de sévères

contraintes sur les équipements impliqués dans les étapes de fabrication des circuits micro-électronique, lesquels sont par exemple:

- Equipements de dépôts/gravures
- Lithographie
- Masqueurs électroniques
- Réacteurs épitaxiques
- Implants
- Fours (standards ou rapides)
- Métallisations

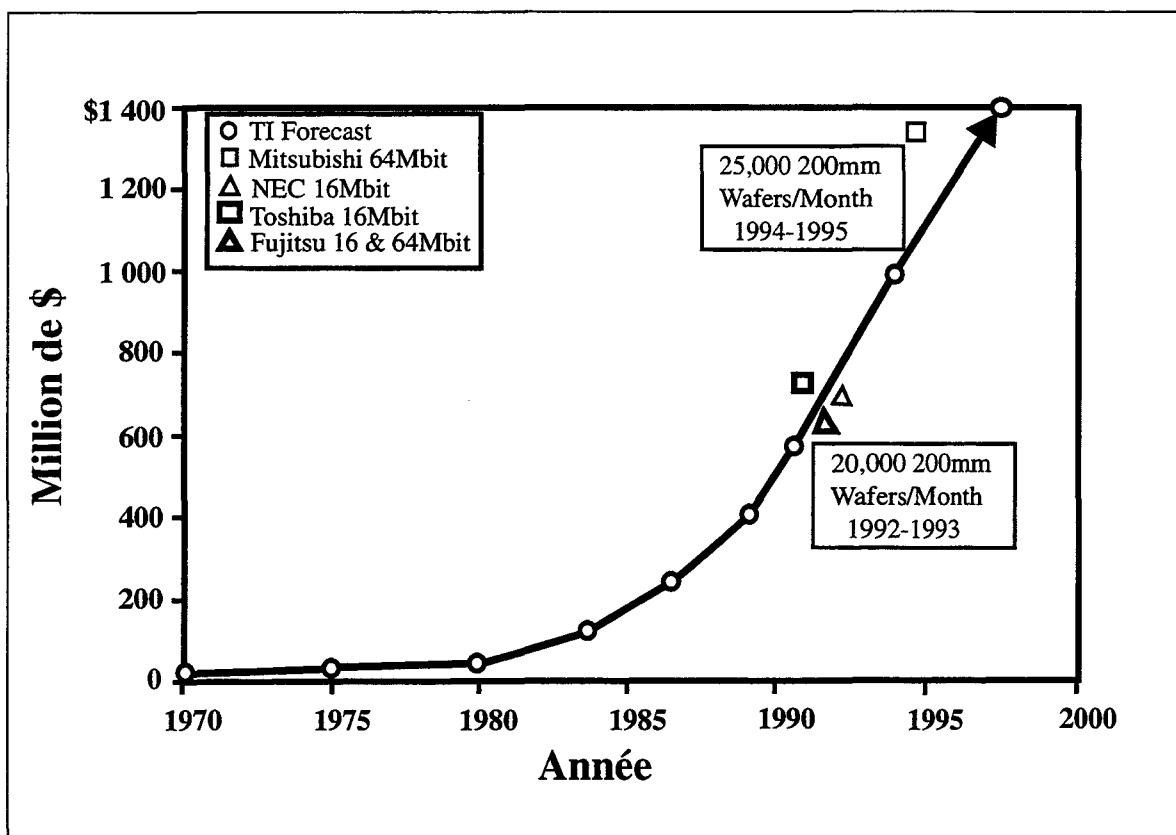


Figure 2. Croissance exponentielle des coûts en capitaux industriels en fonction de l'année. Référence [2].

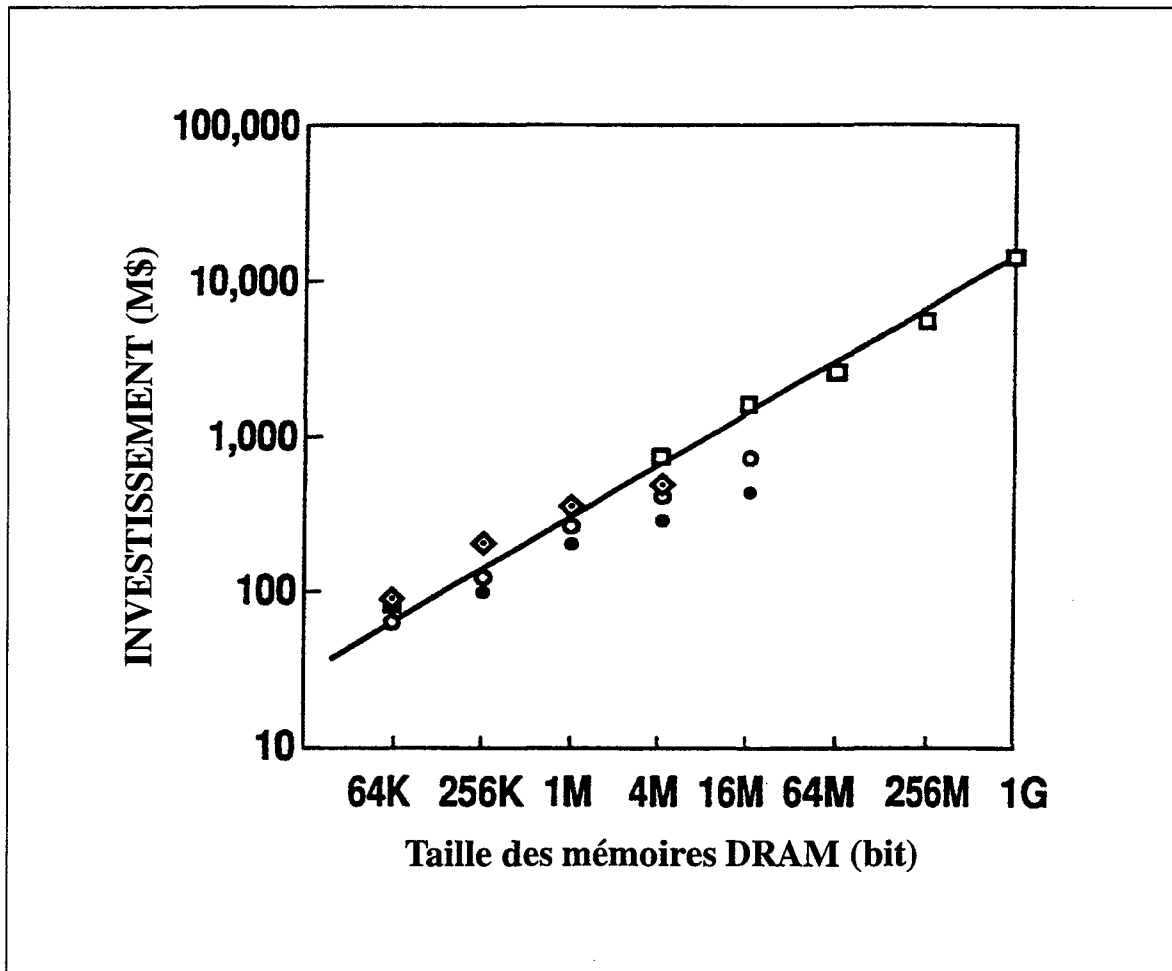


Figure 3. Evolution exponentielle des coûts d'investissements pour une production de 3 millions de circuits mémoires DRAM par mois. Les symboles représentent les données de plusieurs industries micro-électronique. Référence [3].

I.A L'évolution des Procédés Technologiques

On pensait vers le milieu des années 1970 que la limite physique d'une technologie ne descendrait pas en dessous de $0.25\mu\text{m}$ au delà de laquelle de sérieux phénomènes physiques apparaîtraient et que ces dispositifs ne seraient pas exploitables. Ainsi, il était convenu que le meilleur compromis entre faisabilité et intégration à très haute densité pour les circuits devenant de plus en plus complexes serait

basé sur une technologie 0.5 μm [4]. Depuis 1992, la technologie 0.5 μm est industrialisée et les nouveaux circuits basés sur une règle de dessin de 0.35 μm vont être disponibles dès 1995 (Fig.1). Le tableau 1 représente une sélection des tendances technologiques des industries semiconducteurs. La capacité de production des circuits DRAM et SRAM a pu évoluer grâce à la maîtrise technologique d'au moins deux points critiques pour la fabrication: épaisseur d'oxyde de grille (pour les transistors à effet de champ: MOSFET), et profondeurs de jonctions (de types p^+/n et n^+/p). La fabrication d'un oxyde de grille d'une épaisseur de 12nm nécessite non-seulement une bonne préparation de la surface du silicium avant l'étape d'oxydation, mais aussi un bon contrôle de la température du recuit afin d'assurer la reproductibilité de ces oxydes. Cela restera valable pour des structures 0.1 μm pour lesquelles les épaisseurs d'oxyde mises en jeu avoisinent 40Å (quelques monocouches moléculaires d'oxyde de silicium).

TABLEAU 1. Tendances de l'industrie semiconducteur. Référence [2].

Paramètres	Unités	1992	1995	1998	2001	2004	2008
bit/Circuit							
- DRAM		16M	64M	256M	1G	4G	16G
- SRAM		4M	16M	64M	256M	1G	4G
Taille/Circuit	(mm) ²						
- DRAM		132	200	320	500	700	1000
- Logique/ μP		250	400	600	800	1000	1250
Aire/Cellule	(μm) ²						
- DRAM		4	1.5	0.5	0.15	-	-
- SRAM		18	8	5	3.5	-	-
Résolution (Règle de dessin)	(μm)	0.5	0.35	0.25	0.18	0.12	0.1
Epaisseur d'oxyde de grille	(nm)	12	9	7	6	4.5	4
Profondeur de jonction	(nm)	150	100	60	40	25	10
Niveaux d'interconnexions							
- DRAM		2	2-3	2-3	3	3	3
- SRAM		3 ou 4	4 ou 5	5 ou 6	5 ou 6	6 ou 7	6 ou 7
Taille des tranches Silicium	(mm)	200	200	200-400	200-400	200-400	200-400

En ce qui concerne la fabrication de zones dopées, elles sont en général réalisées à partir d'implantations ioniques de dopants suivies d'une ou plusieurs étapes de recuit thermique. Pour fabriquer des jonctions ultra courtes de types p^+/n et n^+/p , la réduction des énergies d'implantation n'est pas suffisante; il faut aussi réduire les bilans thermiques succédant à ces implantations. Cependant, des phénomènes de diffusion anormale ont été observés tels que: accélération de la diffusion pendant une étape d'oxydation, diffusion transitoire des dopants pendant un recuit même en ambiance neutre. Ces effets représentent directement l'influence du recuit des défauts générés principalement pendant l'implantation ionique. Cet effet de diffusion anormale est dramatique, car dans la plupart des cas, il donne lieu à une accélération du coefficient de diffusion, donc à des profondeurs de jonctions non optimisées. Ces phénomènes sont d'autant plus importants que les concentrations mises en jeu sont grandes (par exemples: les zones Source-Drain pour les transistors à effet de champs, et la zone d'émetteur pour un transistor bipolaire). La réduction des bilans thermiques pose aussi un problème d'activation électrique de ces zones fortement dopées. En effet, dans la plupart des cas, les dopants dont les concentrations sont supérieures à une limite de solubilité (fonction de la température) sont précipités et inactifs entraînant des résistances parasites importantes. Un bon compromis doit être obtenu entre un profil de dopage extrêmement peu profond et un profil ayant une très bonne activation électrique afin de limiter les résistances séries parasites. Plus précisément, les exigences sur les architectures des zones de dopages diffusées seront montrées à travers les évolutions technologiques des deux dispositifs les plus utilisés dans les circuits micro-électronique: Transistor Complémentaire Métal Oxyde Semiconducteur à Effet de Champs (CMOSFET) et Transistor Bipolaire à Jonctions (BJT).

I.A.1 Transistor à Effet de Champs - MOSFET

La figure 4 présente une structure conventionnelle de transistors NMOS et PMOS. La fabrication de cette cellule résulte d'un ensemble d'étapes technologiques, décrit brièvement ci-dessous:

- Implantation de champs
- Oxydations de type LOCOS (p.e.): formation des structures d'isolations entre cellules
- Implantation + recuit: formation du caisson
- Oxydation fine: formation de l'oxyde de grille

- Implantation de canal: ajustement de la tension de seuil
- Dépôt/Gravure de Poly-Silicium (dopage pendant l'étape de dépôt ou implantation succédant au dépôt): formation de la grille (généralement de type n)
- Implantation des zones Source/Drain (S/D)
- Recuit thermique: activation des zones S/D
- Dépôt d'oxyde épais en phase vapeur (CVD)
- Gravure pour la formation des trous de contacts
- Dépôt d'aluminium: interconnexions et connections entre cellules
- Passivation et fluage

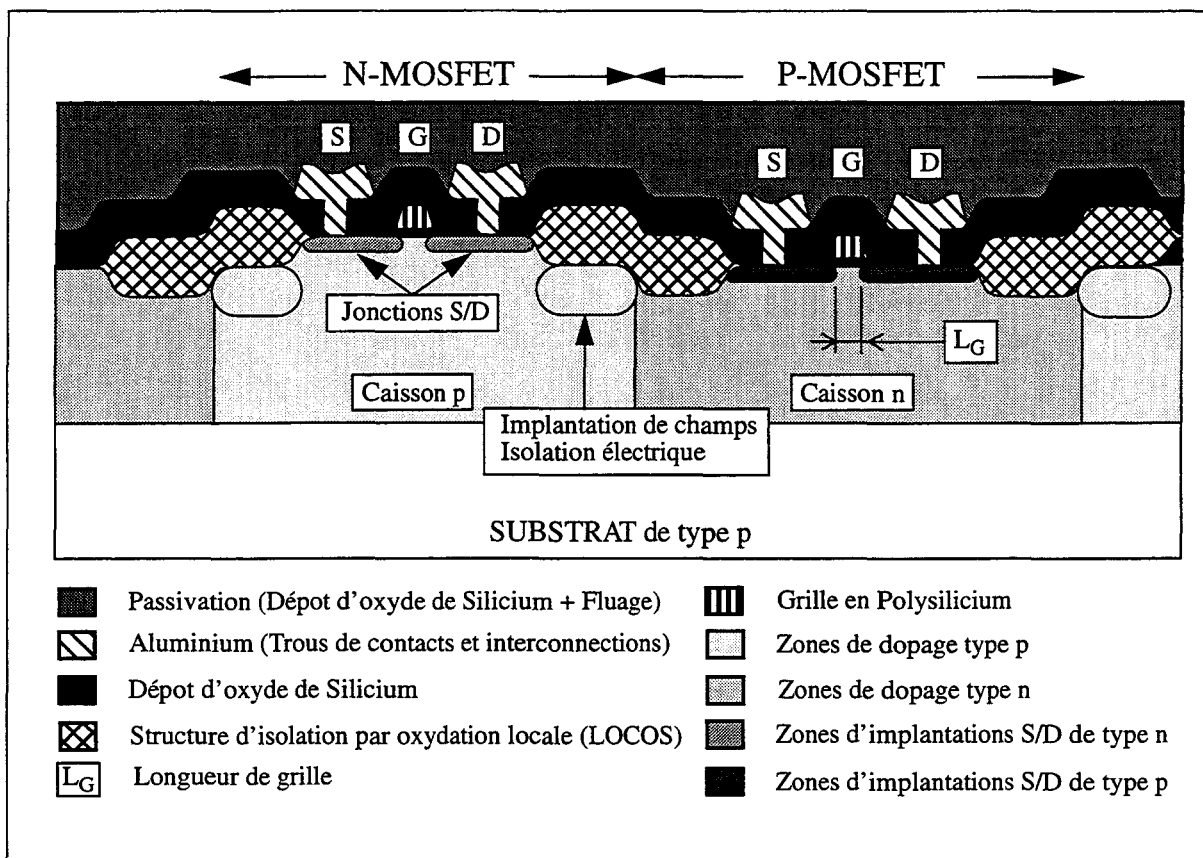


Figure 4. Structure conventionnelle d'une cellule CMOS.

L'ensemble des évolutions technologiques décrites ci-dessus (section I.A) peut être regroupé en trois catégories: amélioration des procédés de fabrication d'oxyde très mince (40Å d'épaisseur pour des transistors 0.1µm de largeur de grille: Tab.1), configuration des profils de dopages S/D, et configuration du profil

canal. Les critères de chacune de ces trois catégories sont importants pour accroître les performances à faibles et forts champs électriques, mais aussi les tenues en vieillissement [5]:

- Oxyde de grille: compromis avec des nouveaux matériaux de façon à obtenir:
 - Forte valeur du champ électrique de claquage du diélectrique (actuellement oxyde de silicium, SiO_2), car les épaisseurs sont de l'ordre de 70\AA et en-dessous
 - grande perméabilité diélectrique
- Configuration des zones de dopage Source-Drain: Ingénierie Source/Drain
 - profils étroits et jonctions très peu profondes: minimum d'extension des profils sous la grille
 - très bonne résistance série: la plus faible possible
 - capacités S/D-substrat et de recouvrement S/D-grille minimales
- Dopage du canal: Ingénierie Canal
 - ajustement de tension de seuil: bonne immunité au bruit
 - pouvoir de coupure: contrôlabilité de la tension de grille sur le fonctionnement du transistor sous la tension de seuil
 - phénomènes à forts champs électriques: claquage de type punchthrough, ionisation par impact, porteurs chauds...
 - DIBL (Drain Induced Barrier Lowering): courant résiduel à l'état off ($V_{GS}=0$ et $V_{DS}=\text{tension d'alimentation}$)

I.A.2 Transistor Bipolaire à Jonctions - BJT

Le procédé de fabrication est similaire à celui du transistor MOS. La figure 5 représente une coupe d'une structure conventionnelle de transistors bipolaires complémentaires NPN et PNP. Il existe deux types de transistors: vertical et latéral. Les plus utilisés dans les technologies bipolaires sont les transistors verticaux car ils offrent de bien meilleures performances électriques par rapport aux transistors latéraux. La grande différence existant entre les transistors bipolaires et MOS est que ce dernier est un composant de surface: en régime de fonctionnement, les lignes de courants sont principalement localisées au niveau de l'interface Si/SiO_2 . La zone de conduction d'un transistor bipolaire vertical est située dans le volume car la

région de base intrinsèque est réalisée en profondeur. Ce qui donne à ces transistors la propriété d'avoir des niveaux de bruits bien inférieurs aux transistors MOS. Ceci a une très grande importance pour les applications analogiques.

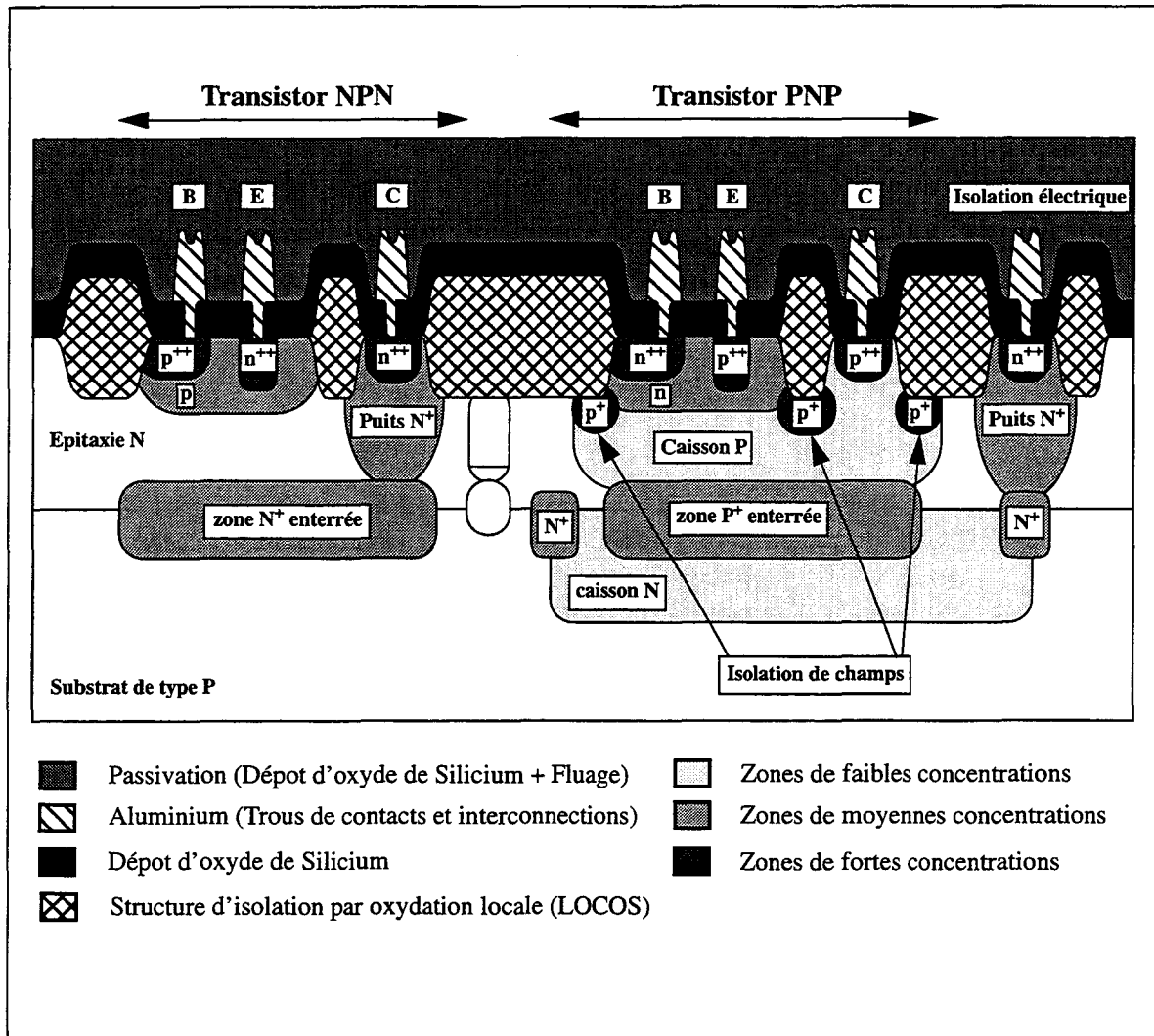


Figure 5. Transistors bipolaires verticaux dans une technologie BiCMOS 0.8µm avec isolation électrique du PNP. Référence [6].

Ces dispositifs sont principalement utilisés dans les portes ECL (domaine logique) car ils ont une fréquence de coupure très grande (plusieurs giga hertz) assurant des temps de délai par porte beaucoup plus faibles comparés aux portes CMOS. Par contre, ces portes ECL ont une consommation en courant importante limitant la densité d'intégration (problème de dissipation thermique du boîtier). La figure 6 illustre l'évolution du temps de délai par porte ECL en fonction de l'année. De nos jours, une porte ECL a un temps de délai de l'ordre de 20ps. Dans le

domaine analogique, ces transistors ont été les premiers à être utilisés notamment pour l'amplification des signaux électriques, mais aussi pour l'électronique à moyenne et forte puissances.

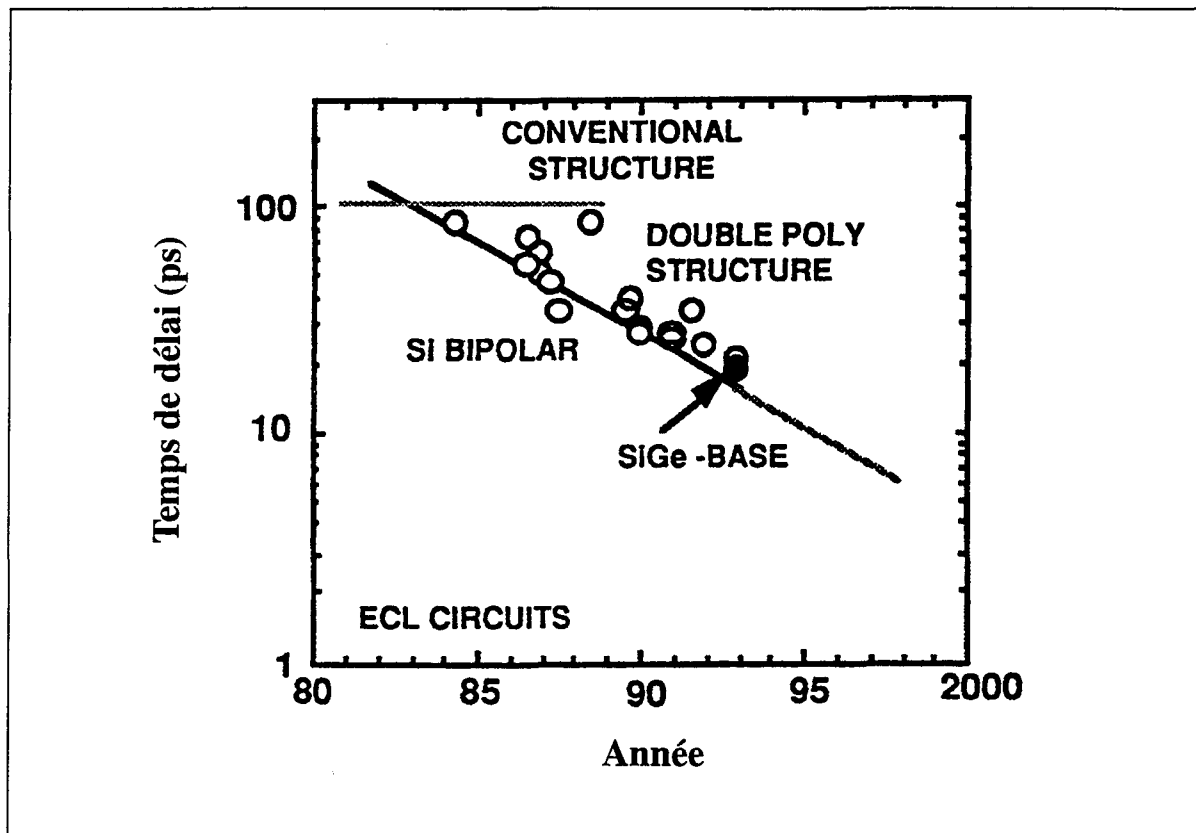


Figure 6. Evolution des temps de délai par porte ECL en fonction de l'année. Référence [7].

La conception de nouvelles architectures des transistors bipolaires a pour objectif principal d'améliorer les performances électriques. Elles peuvent être brièvement résumées ci-dessous:

- augmenter la fréquence de coupure, f_t
- réduire les niveaux de bruits
- conserver de bonnes performances électriques: tensions de claquage, BV_{CEO} , BV_{EBO} , BV_{CBO} , tension d'EARLY, V_{EARLY} , gain statique en courant, β
- réduire les capacités et résistances parasites pour diminuer les temps de propagation

Comme pour la fabrication des transistors CMOS, les différentes architectures des profils de dopages de l'émetteur, du collecteur, et de la base sont principalement responsables de l'amélioration des performances électriques de ces transistors. Ces améliorations sont dépendantes non seulement des architectures de transistors: simple Poly (utilisé pour l'émetteur) et double Poly (émetteur et base) (Fig.6), mais aussi des structures d'isolation électrique de type LOCOS, LOCOS enterré, TRENCH... Les critères d'optimisation des zones diffusées à respecter pour fabriquer les transistors bipolaires de plus en plus petits peuvent être définis comme suit:

- Ingénierie émetteur:
 - faible résistance série
 - forte efficacité de l'émetteur
 - faible capacité base-émetteur
- Ingénierie collecteur:
 - faible capacité base-collecteur
 - tension de claquage BV_{CEO}
- Ingénierie base:
 - bonne résistance de base pincée
 - largeur de base minimale
 - tensions de claquages BV_{BE0} , BV_{BC0}

Depuis 1985, la possibilité d'avoir les deux transistors MOS et bipolaires sur une même technologie, appelée BiCMOS, a permis de réaliser de nouvelles applications des circuits regroupant à la fois les parties logiques et analogiques. Cette technologie regroupe les avantages respectifs de chacun de ces transistors sur un même circuit:

- transistors CMOS:
 - grande densité d'intégration des circuits
 - faible consommation
 - grande vitesse opérationnelle
- transistors complémentaires BJT, NPN et PNP:
 - faible bruit
 - fréquence de coupure très grande
 - grande précision pour les applications analogiques

La fabrication de la partie bipolaire est souvent faite sur la base d'un procédé complet CMOS. En effet, le nombre de masques à rajouter pour réaliser la partie

bipolaire est faible comparé au nombre total de masques nécessaires pour définir une cellule CMOS [6]. Un transistor bipolaire avec une architecture double-polysilicium auto-alignée pour l'émetteur et la base a été réalisé sur une technologie CMOS 0.5 μ m [8]. Le bipolaire NPN a une fréquence de coupure de 15GHz avec un temps de délai par porte ECL de 60ps., une tension de claquage émetteur-collecteur de 6.5V, et un gain en courant maximum de 180. L'évolution de ces technologies BiCMOS devient de plus en plus complexe que les outils de simulations, CAD et TCAD, prennent une place de plus en plus importante dans le développement et l'optimisation des dispositifs silicium.

I.B Les outils de simulations

Depuis longtemps, les outils de simulations ont présenté beaucoup d'intérêts pour le développement des nouveaux circuits, principalement en terme de réduction des coûts de fabrications et de gain de temps pour la conception. La figure 7 illustre de façon schématique la place des outils de simulations dans une chaîne de développement d'un nouveau circuit. Il existe principalement deux grandes familles. Une première famille d'outils d'aide à la conception, CAD (Computer Aided Design), concerne la simulation électrique de circuits contenant quelques transistors (une cellule mémoire) à plusieurs dizaines de milliers de transistors (processeur de traitement du signal, microcontrôleurs, circuits ASIC...). Ces simulateurs sont regroupés en deux catégories: soit dédiés pour l'étude des circuits analogiques, tels que HSPICE, ELDO..., ou pour des circuits logiques, tels que VERILOG, VHDL... La deuxième famille est dédiée à la simulation d'un composant élémentaire impliqué dans les circuits micro électroniques, outils TCAD. Deux types de simulateurs existent: simulateurs de dispositifs, tels que PISCES, HFIELDS, IMPACT3..., et de procédés technologiques, tels que SUPREM3 (simulateur 1D), SUPREM4 (simulateur 2D), STORM, IMPACT4... La simulation de dispositif permet de retrouver les caractéristiques électriques statiques ou dynamiques d'un transistor. Les cartes de champs électriques, les densités de courants et lignes de courants sont calculées dans toute la structure du dispositif simulé. La simulation des procédés technologiques permet d'étudier d'une part les évolutions des topologies des structures et d'autre part la redistribution des dopants dans les matériaux à base de silicium au cours des étapes de fabrication d'un dispositif.

Les outils de simulations TCAD facilitent le développement des nouveaux circuits. Par exemple, une étude en variation de certains paramètres technologiques sur des caractéristiques électriques est préférable en utilisant ces outils, car la réalisation réelle de chacun des lots correspondant aux variations de ces paramètres représente des coûts de fabrication extrêmement importants. Ainsi, la simulation est en quelque sorte un moyen économique pour l'industrie impliquée dans le développement des nouveaux dispositifs.

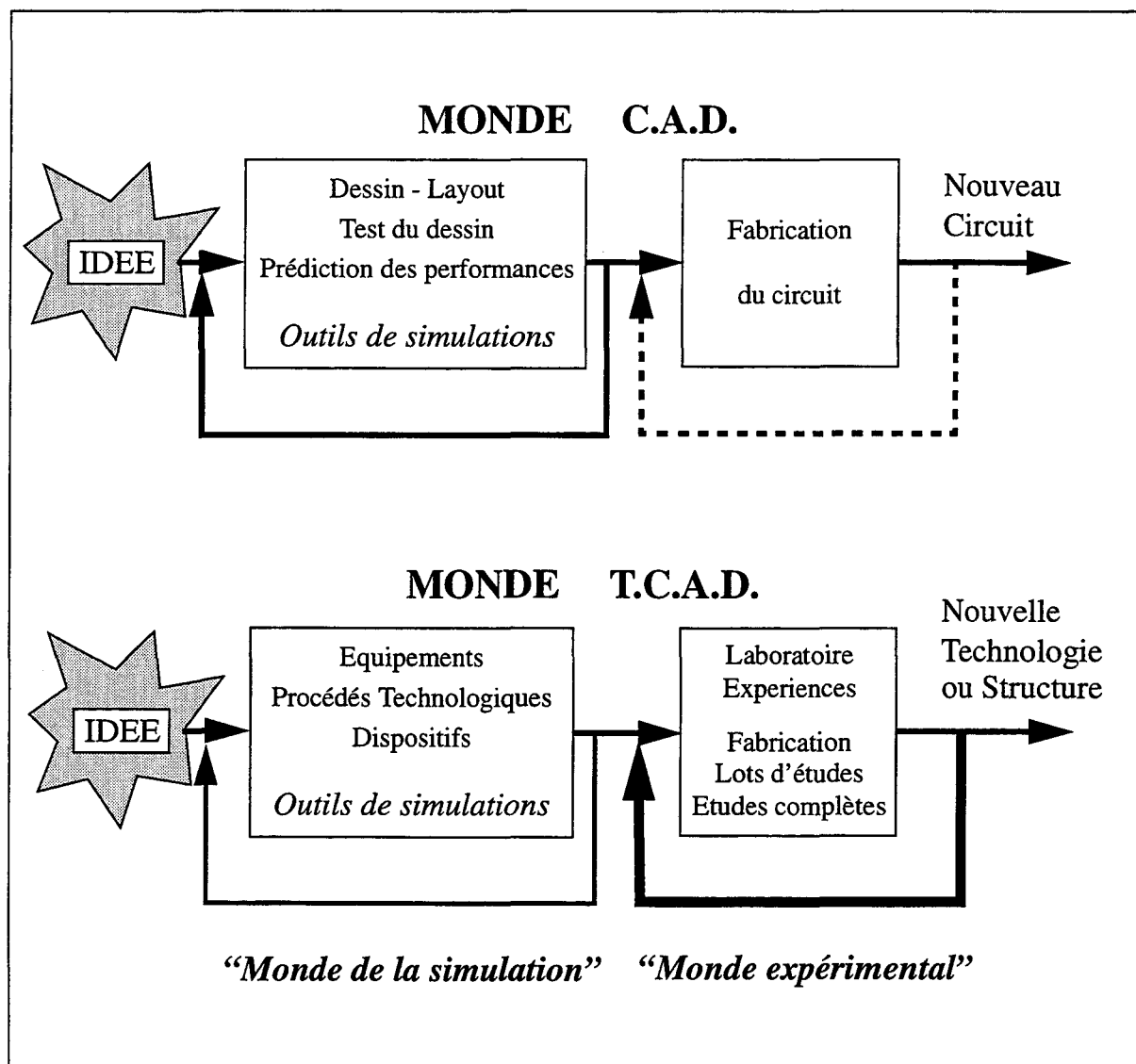


Figure 7. Utilisation des outils de simulation pour la conception des nouveaux circuits (partie haute) en fonction de l'évolution des nouvelles technologies (partie basse). Référence [9].

Les utilisations des outils de simulation TCAD peuvent être regroupées en trois secteurs:

- Faciliter l'étude de faisabilité du problème
- Etude spécifique sur certains paramètres critiques
- Etude prédictive sur la base d'une technologie existante

Les outils de simulation des procédés technologiques apportent de façon générale une compréhension des phénomènes physiques impliqués dans chacune des étapes de fabrication, tels que:

- Dépôt: phénomènes de fluage des matériaux.
- Gravure: topologies des structures, effets de masques, contraintes mécaniques statiques générées pendant cette étape.
- Oxydation/Nitruration du silicium ou du polysilicium: simulation des nouvelles topologies; prise en compte des contraintes mécaniques dynamiques, effets sur les cinétiques de dilatations des matériaux.
- Implantations ioniques: détermination des profils de dopage et de défauts de silicium après bombardement ionique, effets de channeling.
- Diffusion des dopants dans chacun des matériaux: silicium, polysilicium, oxyde de silicium (SiO_2), nitrure (Si_3N_4), siliciures (TiSi_2 , TaSi , TaSi_2 ...); cas des faibles et fortes concentrations; diffusion dans les zones amorphisées et effets des dislocations; contribution des défauts de silicium à la diffusion des dopants.

Du fait de la complexité croissante des nouvelles technologies, l'évolution des simulateurs est toute aussi importante. En effet, certains phénomènes "anormaux" apparaissent à cause de la réduction des dimensions observées sur des dispositifs réels. Par exemple, sur les structures d'isolations pour des dispositifs $0.1\mu\text{m}$, il existe des phénomènes de coins importants lorsque la largeur de la zone active diminue fortement [10]. Ce phénomène est un effet à trois dimensions montrant la nécessité de développer des outils de simulations technologiques 3D afin de mieux comprendre les cinétiques mises en jeu, alors que de nos jours ces outils simulent à une et deux dimensions. Concernant la diffusion des dopants, lorsque les bilans thermiques diminuent fortement, des phénomènes de diffusion transitoire sont observés dès le début du recuit. La contribution des défauts de silicium a été mise en évidence comme étant responsable de ces phénomènes. Ces effets n'ont pas été observés sur des structures "longues", par exemple sur des technologies $2\mu\text{m}$ et plus, parce que les conditions d'équilibre thermodynamique pour la diffu-

sion ont été vite atteintes (longs bilans thermiques). Ainsi, les modèles de diffusion ont évolué pour prendre en compte ces mécanismes physiques, au détriment parfois d'une augmentation du nombre de paramètres ajustables. En conclusion, l'apport scientifique de ces outils est indéniable dans l'étude du développement des nouvelles technologies. Néanmoins, les résultats de simulations dépendent fortement du niveau de modèle utilisé dans les simulateurs tant pour les étapes froides (dépôts/gravures) que chaudes (oxydations et diffusions). L'étude présentée dans ce manuscrit concerne la modélisation des phénomènes de diffusion des dopants assistés par les défauts de silicium pendant les étapes chaudes d'un procédé technologique.

I.C Diffusion des dopants dans le Silicium

Les dopants utilisés dans les technologies silicium sont pour le type n : Arsenic (As), Phosphore (P) et Antimoine (Sb); et pour le type p : Bore (B). Dans la fabrication des dispositifs modernes, les zones de dopage sont en général réalisées à partir d'implantations ioniques. Le bombardement incident d'ions à forte dose et/ou à forte énergie crée inévitablement une zone endommagée dans la structure cristalline. Cette zone contient une grande quantité de défauts de silicium. Ces défauts peuvent être classés essentiellement en deux grandes catégories [11]:

- Défauts ponctuels: il en existe deux types: interstitiels (I) et lacunes (V)
- Défauts étendus ou agglomérats de défauts ponctuels: en général ils sont constitués essentiellement d'interstitiels

Un interstitiel est un atome de silicium occupant un site interstitiel dans une structure élémentaire de silicium. Il existe deux types d'interstitiels: simple interstitiel et interstitiel dissocié. Ce dernier est constitué de deux atomes de silicium non disjoints situés sur un site interstitiel. Dans tout le traitement qui sera fait par la suite, ces deux types d'interstitiels seront confondus car on ne peut pas distinguer l'influence de l'un par rapport à l'autre sur les effets qu'ils peuvent avoir avec les dopants. Par analogie, une lacune représente un site substitutionnel vacant. Le comportement des défauts ponctuels est différent selon qu'ils soient proches ou non des dopants. Ils sont appelés défauts isolés lorsqu'ils sont loin des dopants. Dans le cas contraire, ce sont des défauts associés (aux dopants). Les défauts isolés ont un coefficient de diffusion beaucoup plus important que celui des dopants. Ces derniers réagissent avec les défauts ponctuels à travers plusieurs mécanismes qui

seront largement décrits dans le chapitre suivant. Au cours d'un recuit thermique, nécessaire pour recristalliser le silicium endommagé et pour activer électriquement les dopants, le recuit des défauts ponctuels gouverne principalement la diffusion des dopants. Notamment, les phénomènes de diffusion transitoire sont relativement importants lorsque les dimensions des dispositifs diminuent. De ce fait, une prédiction précise de la redistribution des profils des dopages au cours des cycles thermiques est nécessaire si l'on veut optimiser la fabrication de jonctions ultra courtes.

La figure 8 représente une stratégie de réalisation de jonctions très fines impliquées dans l'optimisation des jonctions S/D ou jonction émetteur/base [12]. Une technique pour obtenir une profondeur de jonction, qui peut atteindre des valeurs de 10nm (Tab.1), est d'amorphiser le silicium avant l'implantation du dopant [13],[14]. Cette technique d'amorphisation est réalisée par une implantation d'une espèce ayant une masse atomique importante, suffisante pour détruire localement le réseau cristallin. Concernant l'Arsenic ou l'Antimoine (dopants les plus utilisés pour définir les zones de fortes concentrations de type n), l'implantation de ces dopants à fortes doses génère à elle seule une zone amorphisée. En ce qui concerne le Bore, il est très difficile d'amorphiser le silicium après une implantation même à très forte dose du fait de sa masse atomique beaucoup plus faible que celles des autres dopants (Tab.2). Par ailleurs, le profil de Bore obtenu après implantation sur du silicium orienté $\langle 100 \rangle$ présente une longue queue: il existe des directions privilégiées dans le silicium pour lesquelles les atomes de Bore ne rencontrent pas d'atomes de silicium: phénomène de chaneling. Il existe alors deux solutions: la première étant d'utiliser un complexe de Bore et de Fluor, molécule BF_2 , et la deuxième est d'utiliser une technique de pré-amorphisation. L'utilisation de la molécule BF_2 , présente deux avantages: tout d'abord, l'énergie équivalente pour une implantation de Bore est environ 5 fois plus petite que celle pour le BF_2 , ce qui permet d'obtenir des profils très peu profonds en utilisant les mêmes types d'implanteurs ioniques. Le deuxième avantage est que la molécule BF_2 a une masse atomique beaucoup plus importante que celle du Bore (Tab.2). Il est donc plus facile d'amorphiser le silicium après implantation (Fig.9). Toutefois, d'autres espèces amorphisantes sont utilisées tels que les ions ^{28}Si , ^{74}Ge , ou ^{19}F . Par exemple, une comparaison sur les caractéristiques électriques de diodes fabriquées en utilisant plusieurs espèces pour amorphiser le silicium a été réalisée [13]. Il en résulte que l'utilisation du Fluor donne de très mauvais résultats électriques notamment sur les courants de fuite des diodes. Par contre, les ions Ge et Si utilisés pour l'amorphisation permettent d'obtenir à la fois des jonctions ultra-courtes et de bonnes caractéristiques électriques.

Pendant les toutes premières étapes du recuit, correspondant au temps de recristallisation de la zone amorphisée, deux importantes caractéristiques ont été observées: une très forte activation du profil de dopage dans la région amorphisée [15], et une absence de sursaturation de défauts ponctuels dans cette région [16]. De plus, il y a formation de boucles de dislocations localisées à l'interface silicium amorphe et silicium cristallin (Fig.8), tel qu'observé par les mesures TEM (Transmission Electron Microscopy) et RBS (Rutherford BackScattering) [13]. Ces dislocations ont un effet important sur la diffusion puisqu'elles ont été caractérisées comme étant des centres de recombinaisons pour les interstitiels [17]. Tous ces phénomènes de diffusion sont très compliqués et doivent être modélisés pour non seulement apporter une compréhension physique mais aussi pour aider à la conception de nouvelles architectures de zones fortement dopées impliquées dans les nouveaux dispositifs.

Le chapitre II détaillera l'ensemble des mécanismes entre dopants et défauts ponctuels pour les cas de faibles concentrations. Une hiérarchisation des niveaux de modèles de diffusion sera présentée suivant que ces mécanismes sont considérés en condition d'équilibre thermodynamique ou non. Le modèle de diffusion utilisé dans le cadre de ce travail sera présenté en détail. L'ensemble des réactions entre dopants et défauts ponctuels sera caractérisé et validé à travers deux applications: extraction du temps de saturation pour la diffusion transitoire des dopants, et optimisation du profil de base d'un transistor bipolaire venant d'une technologie industrielle.

Le chapitre III détaillera essentiellement les modèles de diffusion du Bore en fortes concentrations, puisqu'il présente des phénomènes de diffusion anormale très importants. Afin de comprendre les mécanismes de diffusion en fortes concentrations, une démarche successive sera adoptée. Tout d'abord, un modèle simple de précipitation dynamique sera utilisé pour prendre en compte la partie inactive du profil de Bore. Une première application de ce modèle sera présentée sur l'optimisation des profils de l'émetteur et de la base d'un transistor bipolaire réel d'une technologie BiCMOS 0.8 μ m avancée de SGS-THOMSON Microelectronics. Cependant, à partir de l'ensemble des résultats de simulations, ce modèle simple de précipitation ne permettra pas de retrouver l'évolution de la résistance de la zone d'émetteur, obtenue par les résultats expérimentaux. Un modèle plus évolué décrivant la cinétique du précipité de Bore, basé sur la théorie des transformations de phases, ainsi qu'un modèle général sur les conditions initiales pour la simulation, seront nécessaires pour non seulement reproduire les formes des profils de dopages

expérimentaux, mais aussi pour retrouver l'évolution de l'activation. De plus, ce modèle permettra de mettre en évidence les effets des boucles de dislocations sur la diffusion du bore lorsque le silicium a été préamorphisé. Ce nouveau modèle sera aussi testé sur d'autres conditions de recuits à faible bilan thermique permettant de valider l'étude sur une large gamme de procédés de fabrication.

Enfin, une conclusion sur l'étude présentée dans ce manuscrit, ainsi que des recommandations pour des recherches futures dans ce domaine feront l'objet d'une dernière partie.

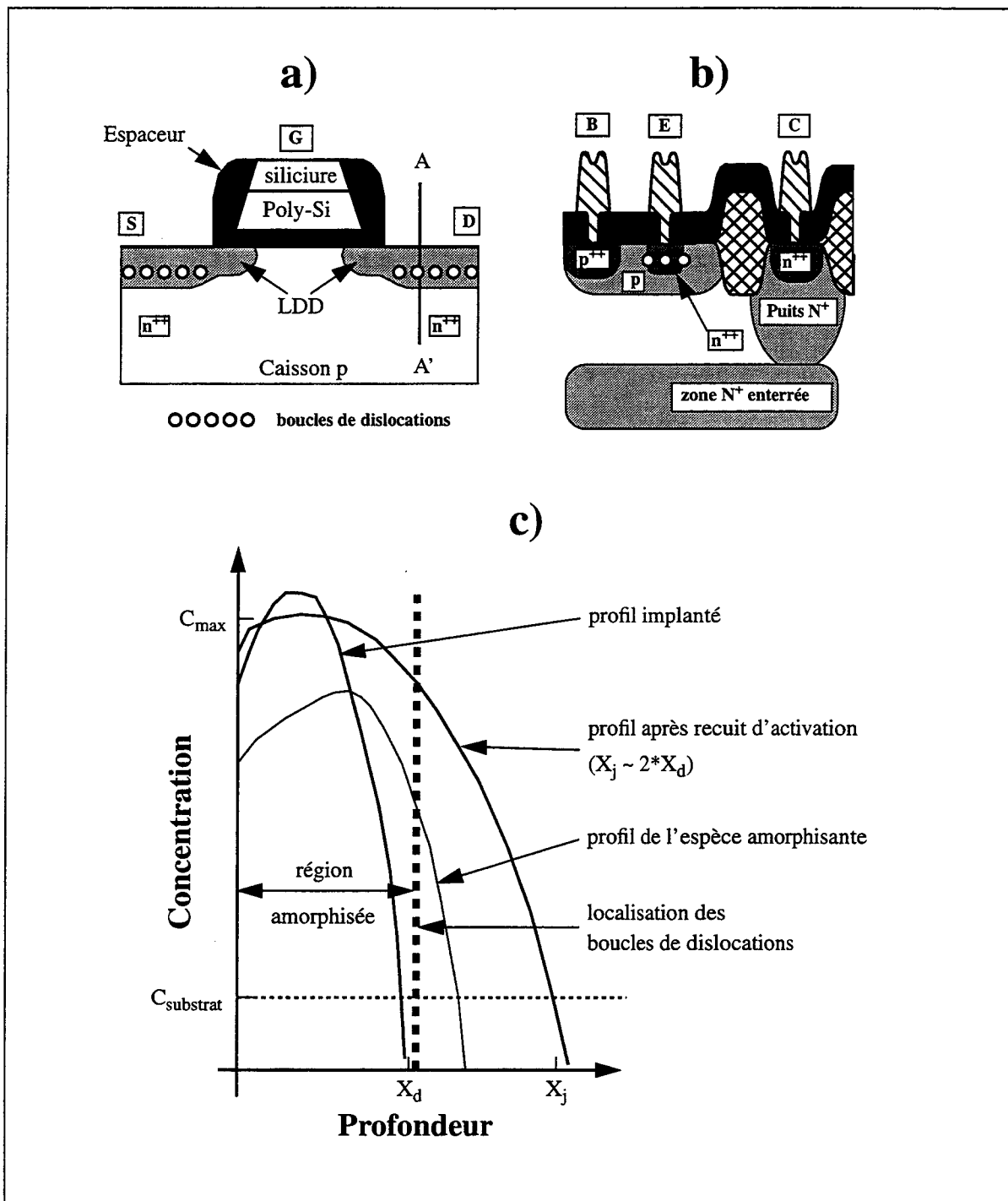


Figure 8. Stratégie de fabrication de jonction ultra-courte. a) structure schématique d'un transistor MOS, b) structure schématique d'un transistor bipolaire vertical, c) coupe verticale A-A' du profil de dopage de la zone de forte concentration de la structure a). Référence [18].

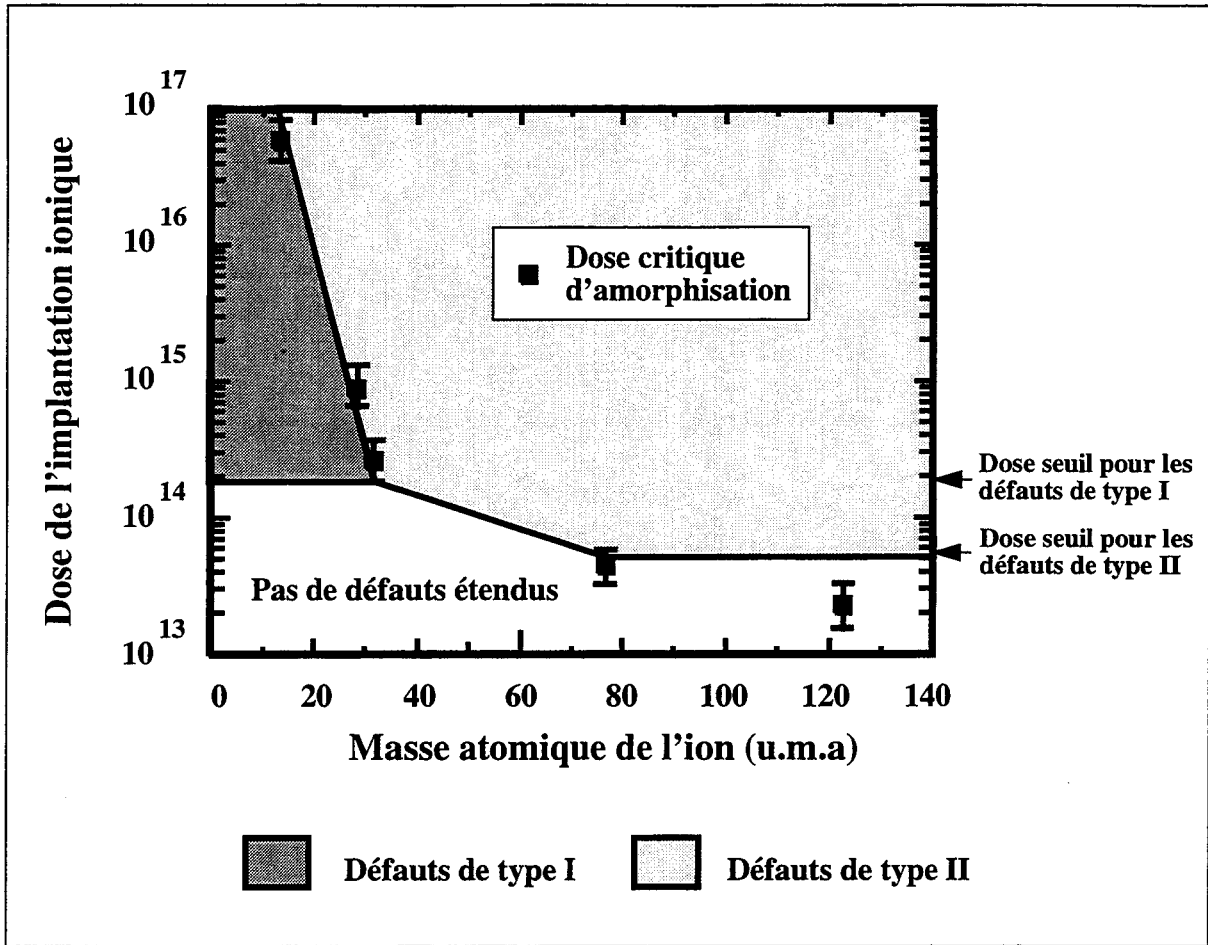


Figure 9. Dose critique d'amorphisation du silicium et dose critique de formation de défauts étendus de types I et II en fonction de la masse atomique de l'ion implanté. Les implantations ont été faites à température ambiante sur du silicium orienté <100>, les énergies sont comprises entre 5keV et 190keV, et les courants d'implantations sont de l'ordre de 5μA/cm². Les défauts de type I sont les défauts générés par les implantations ioniques avant amorphisation du silicium. Les défauts de type II sont les défauts existant aux interfaces silicium amorphe/cristallin lorsqu'il y a amorphisation du silicium. Référence [12].

TABLEAU 2. Masse atomique des différentes espèces utilisées dans les technologies silicium.

Espèces	B	BF ₂	P	As	Sb	Si	Ge	F	O	N	Ar	unité
Masse atomique	11	49	31	75	121	28	73	19	16	14	40	u.m.a.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

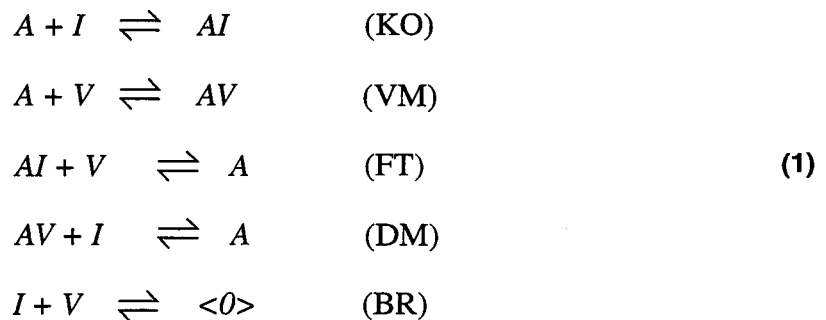
- [1] Kazuhiko Hashimoto and Masahiro Kashiwagi, "ULSI Research and Development in Japan", Proceedings of the Fourth International Symposium on Ultra Large Scale Integration Science and Technology, ULSI Science and Technology 1993, The Electrochemical Society, Proceedings Volume 93-13, p.30
- [2] Howard R. Huff, "Silicon Materials For The Mega-IC Era", Proceedings of the Fourth International Symposium on Ultra Large Scale Integration Science and Technology, ULSI Science and Technology 1993, The Electrochemical Society, Proceedings Volume 93-13, p.103
- [3] Source: INSPEC and Derwent World Patent Index (WPIL) Computer Databases. Publié dans la Référence [1].
- [4] Hiroshi Iwai, "CMOS Device Architecture and Technology for the 0.25 Micron to 0.025 Micron Generations", Proceedings of the 23rd European Solid State Device Research Conference, ESSDERC'93, Grenoble 1993, p. 213
- [5] Dimitri A. Antoniadis, "Physics and Technology for MOSFETs at 0.1 micron and below", Proceedings of the 23rd European Solid State Device Research Conference, ESSDERC'93, Grenoble 1993, p. 3
- [6] M. Roche, "BiCMOS: Status and Future Trends", Proceedings of the 23rd European Solid State Device Research Conference, ESSDERC'93, Grenoble 1993, p. 701
- [7] Tohru Nakamura, "Bipolar and BiCMOS devices and Circuits for ULSI", Proceedings of the Fourth International Symposium on Ultra Large Scale Integration Science and Technology, ULSI Science and Technology 1993, The Electrochemical Society, Proceedings Volume 93-13, p.55
- [8] J.D. Hayden, J.D. Burnett, A.H. Perera, T.C. Mele, F.W. Walczyk, V. Kaushik, C.S. Lage, and Yee-Chaung See, "Integration of a Double-Polysilicon Emitter-Base Self-Aligned Bipolar Transistor into a 0.5 μ m BiCMOS Technology for Fast 4-Mb SRAM's", IEEE Trans. on Electron Devices, **40** (6), 1121 (1993)
- [9] J.D. Plummer, "Process Simulation in Submicron Silicon Structures", Proceedings of the Fourth International Symposium on Ultra Large Scale Integration Science and Technology, ULSI Science and Technology 1993, The Electrochemical Society, Proceedings Volume 93-13, p.93

- [10] S. Déléonibus, "Field Oxidation for the Gigabit era devices", Proceedings of the 23rd European Solid State Device Research Conference, ESSDERC'93, Grenoble 1993, p. 391
- [11] P.M. Fahey, P.B. Griffin, and J.D. Plummer, "Point Defects and Dopant Diffusion in Silicon", *Rev. of Mod. Phys.* **61** (2), 289 (1989)
- [12] K.S. Jones, S. Prussin, and E.R. Weber, "A Systematic Analysis of Defects in Ion Implanted Silicon", *Appl. Phys. A.*, **45** (1), 1 (1988)
- [13] C.P. Wu, J.T. McGinn, and L.R. Hewitt, "Silicon Preamorphization and Shallow Junction Formation for ULSI Circuits", *J. of Electronic Materials*, **18** (6), 721 (1989)
- [14] H. Hanafi, P. Coane, A. Dally, T. Lii, and D. Mastin, "The Design, Fabrication and Characterization of 0.15 μ m MOS Devices", Proceedings of the 23rd European Solid State Device Research Conference, ESSDERC'93, Grenoble 1993, p. 181
- [15] S. Solmi, E. Landi, and F. Baruffaldi, "High Concentration Boron Diffusion in Silicon: Simulation of the Precipitation Phenomena", *J. Appl. Phys.* **68**, 3250 (1990).
- [16] A.E. Michel, "Anomalous Transient Diffusion of Ion Implanted dopants: A Phenomenological Model", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **B37/38** (1989) 379-393
- [17] M. Orlowski, "Impurity and Point Defect Redistribution in the Presence of Crystal Defects", *IEDM Technical Digest*, 729, 1990
- [18] C.M. Osburn, S. Chevacharoenkul, Q.F. Wang, J.Y. Tsai, A. Cowen, J. Rose, X. Zhang, and M. Kellam, "Ultra Shallow Junctions: Formation, Characterization, and Modelling", Proceedings of the Fourth International Symposium on Ultra Large Scale Integration Science and Technology, ULSI Science and Technology 1993, The Electrochemical Society, Proceedings Volume 93-13, p.146

L'implantation ionique de dopants à faible dose dans le silicium génère (au premier ordre) une grande quantité de défauts ponctuels. Le recuit de ces défauts pendant les étapes thermiques succédant aux implantations contribue fortement à la diffusion des dopants, étant responsable des phénomènes de diffusion transitoire [1]. Dans une première section, un rappel physique des mécanismes de diffusion des dopants sera présenté. Puis, dans une deuxième section, selon que ces mécanismes seront pris en compte et considérés en équilibre thermodynamique ou non, cinq niveaux de modèles de diffusion seront présentés, de la formulation d'une équation de diffusion macroscopique au modèle général traitant l'ensemble des réactions entre dopants et défauts ponctuels en non-équilibre. Ce dernier niveau de modèle constitue la base de l'étude présentée dans ce manuscrit car il permettra d'apporter une compréhension des phénomènes physiques de diffusion dans diverses conditions telle que la diffusion des dopants en fortes concentrations, l'effet des boucles de dislocations, la contribution des défauts étendus... qui seront traités dans le chapitre suivant. La troisième section présentera le modèle général de diffusion appliqué aux dopants: Arsenic, Phosphore et Bore, ainsi que les méthodes de résolution numériques permettant de résoudre l'ensemble des équations fortement couplées. Finalement, deux applications de ce modèle général permettront d'une part de retrouver les temps de saturation de la diffusion transitoire des dopants, et d'autre part d'optimiser les profils de dopages de l'émetteur et de la base d'une technologie bipolaire industrielle.

II.A Rappel physique des mécanismes de diffusion

Un dopant en site substitutionnel, A , diffuse dans le silicium en réagissant avec les défauts ponctuels pour former les défauts associés: paires dopants-interstitiels, AI , et paires dopants-lacunes, AV . L'ensemble des réactions de base entre dopants et défauts ponctuels est [1]:



La première réaction se réfère au mécanisme de Kick-Out (KO). Il représente l'interaction entre un interstitiel de silicium et un dopant en site substitutionnel. La deuxième réaction représente le mécanisme lacunaire (VM) entre un dopant, A , et une lacune, V , formant une paire dopant-lacune, AV . Le mécanisme de Frank-Turnbull (FT) représente la génération d'une paire dopant-interstitiel et d'une lacune par excitation thermique d'un dopant en site substitutionnel. Concernant la quatrième réaction, ce mécanisme n'a pas de nom formel mais par simplicité il sera appelé mécanisme de dissociation (DM) d'une paire dopant-lacune avec un interstitiel. Le dernier mécanisme représente la recombinaison bimoléculaire des défauts ponctuels (BR) dans le silicium où $\langle 0 \rangle$ dénote le réseau cristallin. L'ensemble de ces réactions peut être schématisé selon la figure 1.

Les espèces chargées, tant pour les défauts ponctuels que pour les paires dopants-défauts, peuvent apparaître dans les mécanismes décrits en (1). De façon général, les termes cinétiques de génération-recombinaison, ($G-R$), de chacune des réactions (1) s'écrivent:

$$(G-R)_{KO} = K_{KO}^f \cdot C_I \cdot C_A - K_{KO}^r \cdot C_{AI} \tag{2}$$

$$(G-R)_{VM} = K_{VM}^f \cdot C_V \cdot C_A - K_{VM}^r \cdot C_{AV} \tag{3}$$

$$(G-R)_{FT} = K_{FT}^f \cdot C_V \cdot C_{AI} - K_{FT}^r \cdot C_A \quad (4)$$

$$(G-R)_{DM} = K_{DM}^f \cdot C_I \cdot C_{AV} - K_{DM}^r \cdot C_A \quad (5)$$

$$(G-R)_{BR} = K_{BR} \cdot (C_I \cdot C_V - C_I^* \cdot C_V^*) \quad (6)$$

où C est la concentration de l'espèce en indice, C^* est la concentration de l'espèce en indice à l'équilibre thermodynamique, K^f et K^r sont les coefficients des réactions définies en indice dans les sens direct et inverse respectivement, K_{BR} est le coefficient de génération-recombinaison de la recombinaison bimoléculaire des défauts ponctuels.

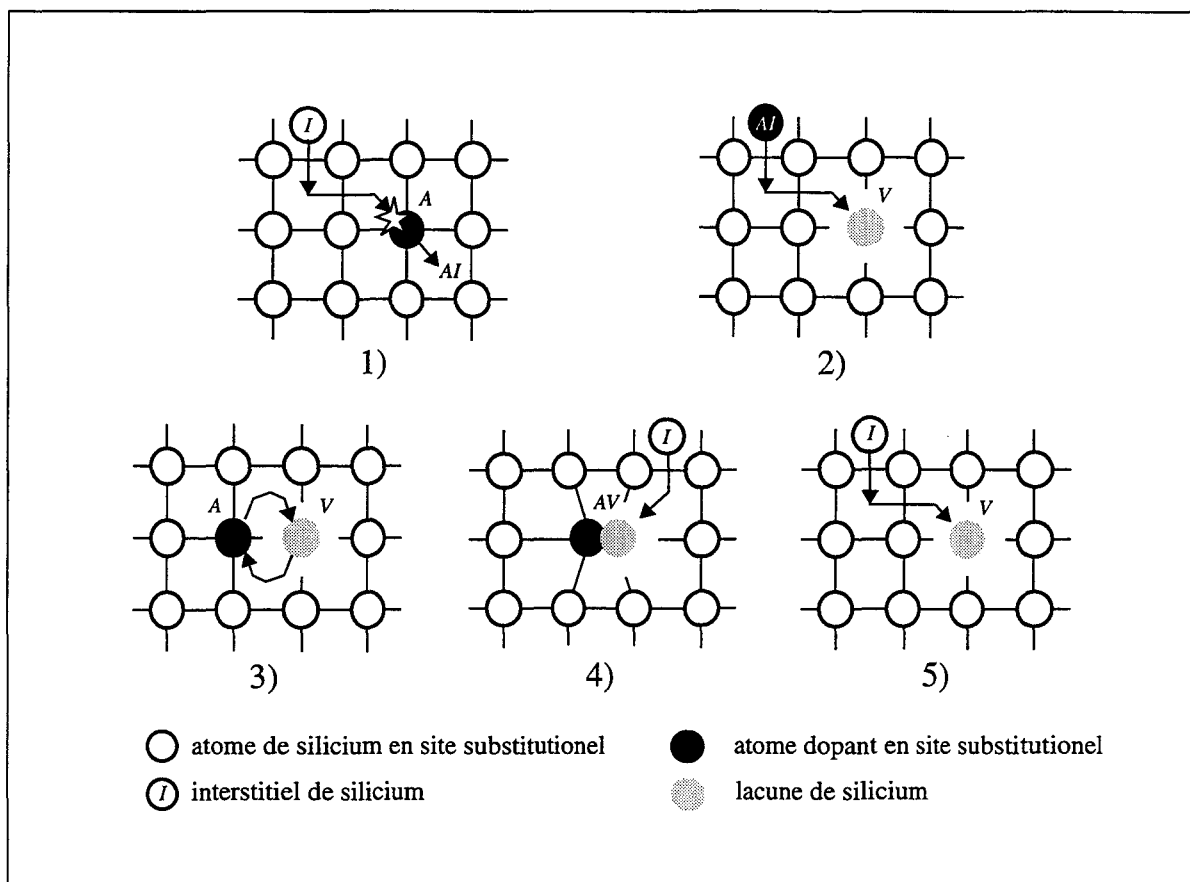
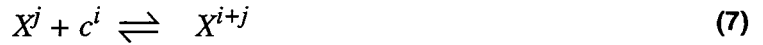


Figure 1. Configuration schématique des différents mécanismes entre dopants et défauts ponctuels. 1) Mécanisme de Kick-Out. 2) Inverse du mécanisme de Frank-Turnbull. 3) Mécanisme lacunaire. 4) Mécanisme de dissociation. 5) Recombinaison bimoléculaire.

II.A.1 États de charge électrique des défauts ponctuels

Les défauts ponctuels existent sous plusieurs états de charge électrique. Les interstitiels peuvent avoir trois états de charge stables: I^0 , I^+ et I^- . Concernant les lacunes, il en existe quatre: V^0 , V^- , $V^=$, V^{++} . La lacune chargée une fois positive est métastable d'après les calculs théoriques de Baraff *et al.* [2] car cette espèce présente la propriété d'être un centre de type U négatif. Chaque espèce chargée résulte d'une réaction simple:



où X représente un défaut ponctuel (I, V) dans son état de charge j , c est soit un électron ($i=-1$) ou un trou ($i=+1$). On considère généralement que les réactions définies en (7) sont à l'équilibre car celui-ci est atteint beaucoup plus rapidement que pour l'ensemble des autres réactions (1). Ainsi, la concentration d'un défaut ponctuel chargé est fonction du niveau de Fermi intrinsèque selon les relations suivantes:

$$\begin{aligned} C_{I^-} &= C_{I^0} \cdot \gamma^- \cdot \left(\frac{n}{n_i}\right) & \gamma^- &= \exp\left(-\frac{E_{I^-} - E_i}{kT}\right) \\ C_{I^+} &= C_{I^0} \cdot \gamma^+ \cdot \left(\frac{p}{n_i}\right) & \gamma^+ &= \exp\left(\frac{E_{I^+} - E_i}{kT}\right) \\ C_{V^-} &= C_{V^0} \cdot \delta^- \cdot \left(\frac{n}{n_i}\right) & \delta^- &= \exp\left(-\frac{E_{V^-} - E_i}{kT}\right) \\ C_{V^=} &= C_{V^0} \cdot \delta^= \cdot \left(\frac{n}{n_i}\right)^2 & \delta^= &= \exp\left(-\frac{E_{V^=} + E_{V^-} - 2.E_i}{kT}\right) \\ C_{V^+} &= C_{V^0} \cdot \delta^+ \cdot \left(\frac{p}{n_i}\right) & \delta^+ &= \exp\left(\frac{E_{V^+} - E_i}{kT}\right) \\ C_{V^{++}} &= C_{V^0} \cdot \delta^{++} \cdot \left(\frac{p}{n_i}\right)^2 & \delta^{++} &= \exp\left(\frac{E_{V^{++}} + E_{V^+} - 2.E_i}{kT}\right) \end{aligned} \quad (8)$$

où E_i est le niveau d'énergie de Fermi intrinsèque, E_X est le niveau d'énergie du défaut ponctuel X , n_i est la densité de porteurs intrinsèques, n et p sont les concentrations en porteurs libres, k est la constante de Boltzmann, et T est la température en degré Kelvin. L'équation donnant la concentration de la lacune chargée une

fois positive est définie pour simplifier les écritures. De même dans la suite des traitements, la concentration d'un défaut chargé est exprimée par une équation générale:

$$C_{X^i} = K_{X^i} \cdot \left(\frac{n}{n_i}\right)^i \cdot C_{X^0} \quad (9)$$

dont le coefficient K peut être retrouvé en (8).

La concentration en porteurs libres peut être calculée de deux façons:

- soit en supposant l'électroneutralité locale:

$$n - p = N_D - N_A \quad (10)$$

- soit en résolvant l'équation de Poisson:

$$\Delta\psi = -\frac{q}{\epsilon_{Si}} \cdot (p - n + N_D - N_A) \quad (11)$$

où N est la somme des concentrations actives des dopants (de type donneur, D , et accepteur, A), ϵ_{Si} est la constante diélectrique du silicium, ψ est le potentiel électrique, et q la charge électronique. La condition d'équilibre du produit des concentrations des porteurs est toujours valable puisque pendant les étapes de recuits thermiques il n'y a pas de potentiels extérieurs appliqués à la structure:

$$n \cdot p = n_i^2 \quad (12)$$

Une étude a permis de mettre en évidence l'effet du type d'équation choisie (10,11) sur la précision du calcul de la redistribution des profils de dopages impliqués dans une technologie bipolaire. Il a été montré que pour des procédés de fabrication nécessitant de très faibles bilans thermiques, l'utilisation de l'équation de Poisson avec la statistique de Boltzmann permet d'obtenir de meilleurs résultats sur le calcul de l'extension de la charge d'espace autour des jonctions [3,4]. Par ailleurs, il est possible d'utiliser deux statistiques: celle de Boltzmann ou celle de Fermi-Dirac. La deuxième statistique est plus rigoureuse pour déterminer la concentration en porteurs libres si celle-ci est très importante. En effet, la dégénérescence des bandes de conduction et de valence du silicium due aux fortes concentrations actives est prise en compte. Néanmoins, l'utilisation de la statistique de Fermi-Dirac complique davantage les équations de diffusions [5] sans

apporter de réels avantages car les problèmes de fortes concentrations entraînent d'autres phénomènes tous aussi importants (précipitation, défauts étendus...). En général pour un problème de diffusion, la statistique de Boltzmann est utilisée pour calculer la concentration en électron:

$$\psi = \frac{kT}{q} \cdot \ln\left(\frac{n}{n_i}\right) \quad (13)$$

II.B Hiérarchie des modèles de diffusion

A partir de l'ensemble des réactions entre dopants et défauts ponctuels (1), plusieurs modèles de diffusion ont été élaborés selon que certains mécanismes ont été considérés en conditions d'équilibre thermodynamique ou non. Cette section décrit brièvement pour chacun de ces modèles d'une part les hypothèses qui ont permis le développement des équations, et d'autre part, l'apport pour la compréhension des phénomènes physiques de diffusion. Cinq niveaux de modèle sont formulés de la simple équation de diffusion macroscopique à un modèle général traitant l'ensemble des réactions (1) en non-équilibre.

II.B.1 Niveau 1: Equation Macroscopique - Modèle standard de diffusion

Ce niveau de modèle ne considère qu'un type de mécanisme entre un dopant A et un défaut ponctuel X, qu'il soit un interstitiel ou une lacune (1). Pour un dopant de type donneur (Arsenic, Phosphore, Antimoine) les réactions peuvent s'écrire en considérant plusieurs états de charge du défaut X:



et pour un dopant de type accepteur (Bore):



Deux hypothèses majeures constituent la formulation de ce modèle. La première considère que les concentrations des paires dopant-défauts sont déterminées par l'ensemble des réactions (14,15) en équilibre thermodynamique. En effet, pour de longs bilans thermiques, l'équilibre de ces réactions entre dopants et défauts ponctuels peut être considéré car la période transitoire de diffusion est terminée. Pour un donneur, les concentrations des paires dopants-défauts sont:

$$\begin{aligned}
 C_{AX^0} &= K_{AX^0} \cdot C_{X^-} \cdot C_A \\
 C_{AX^-} &= K_{AX^-} \cdot C_{X^=} \cdot C_A \\
 C_{AX^+} &= K_{AX^+} \cdot C_{X^0} \cdot C_A
 \end{aligned}
 \tag{16}$$

Considérant que les paires dopants-défauts chargées sont en équilibre avec leurs espèces neutres correspondantes pour les mêmes raisons citées ci-dessus concernant les défauts ponctuels chargés (section II.A.1), les relations suivantes sont déduites (9,16):

$$\begin{aligned}
 C_{AX^-} &= \frac{K_{AX^-}}{K_{AX^0}} \cdot \frac{K_{X^=}^0}{K_{X^-}} \cdot \frac{n}{n_i} \cdot C_{AX^0} \\
 C_{AX^+} &= \frac{K_{AX^+}}{K_{AX^0}} \cdot \frac{I}{K_{X^-}} \cdot \frac{p}{n_i} \cdot C_{AX^0}
 \end{aligned}
 \tag{17}$$

Les coefficients K_{AX} définis dans (16-17) sont les coefficients d'équilibres des réactions (14), et peuvent être déterminés pour chacune des réactions par le rapport K^f/K^r défini en (2), ou (3), en incluant les espèces chargées.

La deuxième hypothèse considère que les défauts ponctuels sont en équilibre:

$$C_{X^0} = C_{X^*}
 \tag{18}$$

La concentration de la paire dopant-défaut neutre est alors fonction uniquement des concentrations en électrons et du dopant, pour un donneur:

$$C_{AX^0} = K_{AX^0} \cdot K_{X^-} \cdot C_{X^*} \cdot \frac{n}{n_i} \cdot C_A \quad (19)$$

Le flux total de diffusion d'une impureté est la somme des flux de toutes les espèces paires dopants-défauts tenant compte de l'effet du champ électrique sur les espèces chargées:

$$-J_A = -\sum_j J_{AX^j} = \sum_j \left(D_{AX^j} \cdot \nabla C_{AX^j} + Z_j \cdot D_{AX^j} \cdot C_{AX^j} \cdot \nabla \ln \left(\frac{n}{n_i} \right) \right) \quad (20)$$

où Z_j est la charge de la paire dopant-défaut AX^j , et D le coefficient de diffusion de l'espèce en indice. Ce flux est réécrit plus simplement puisqu'il y a équilibre entre espèces chargées et neutres (17) (les termes de champ électrique s'annulent):

$$-J_A = \left(D_{AX^0} + D_{AX^-} \cdot \frac{K_{AX^-}}{K_{AX^0}} \cdot \frac{K_{X^-}}{K_{X^*}} \cdot \frac{n}{n_i} + D_{AX^+} \cdot \frac{K_{AX^+}}{K_{AX^0}} \cdot \frac{1}{K_{X^-}} \cdot \frac{n_i}{n} \right) \cdot \nabla C_{AX^0} \quad (21)$$

Etant donné qu'il y a équilibre thermodynamique des réactions entre dopant et défauts ponctuels, le gradient de la concentration de paire dopant-défaut devient (19):

$$\nabla C_{AX^0} = K_{AX^0} \cdot K_{X^-} \cdot C_{X^*} \cdot \nabla \left(\frac{n}{n_i} \cdot C_A \right) = K_{AX^0} \cdot K_{X^-} \cdot C_{X^*} \cdot \frac{n}{n_i} \cdot \left(C_A \cdot \frac{1}{n} \cdot \nabla n + \nabla C_A \right) \quad (22)$$

Le gradient de concentration en électrons peut être déterminé simplement en considérant l'électroneutralité locale pour un seul dopant de type donneur (10,12):

$$\frac{n}{n_i} = \frac{C_A}{2 \cdot n_i} + \sqrt{\left(\frac{C_A}{2 \cdot n_i} \right)^2 + 1} \quad (23)$$

d'où

$$\frac{1}{n} \cdot \nabla n = \frac{1}{2 \cdot n_i} \cdot \left(\left(\frac{C_A}{2 \cdot n_i} \right)^2 + 1 \right)^{-1/2} \cdot \nabla C_A \quad (24)$$

Le flux total de diffusion d'un dopant de type donneur est exprimé de façon générale:

$$-J_A = h \cdot \left(D^0 + D^- \cdot \frac{n}{n_i} + D^- \cdot \left(\frac{n}{n_i} \right)^2 \right) \cdot \nabla C_A \quad (25)$$

où h est le facteur de champ électrique:

$$h = 1 + \frac{C_A}{2 \cdot n_i} \cdot \left(\left(\frac{C_A}{2 \cdot n_i} \right)^2 + 1 \right)^{-1/2} \quad (26)$$

et les coefficients de diffusion sont définis selon (21-22):

$$\begin{aligned} D^0 &= D_{AX^+} \cdot K_{AX^+} \cdot C_{X^*} \\ D^- &= D_{AX^0} \cdot K_{AX^0} \cdot K_{X^-} \cdot C_{X^*} \\ D^- &= D_{AX^-} \cdot K_{AX^-} \cdot K_{X^-} \cdot C_{X^*} \end{aligned} \quad (27)$$

Un traitement identique à celui présenté ci-dessus peut s'appliquer pour obtenir le flux total de diffusion pour un dopant de type accepteur. En considérant les espèces définies par les réactions en (15), les coefficients de diffusion pour un accepteur sont alors:

$$\begin{aligned} D^0 &= D_{AX^-} \cdot K_{AX^-} \cdot K_{X^-} \cdot C_{X^*} \\ D^+ &= D_{AX^0} \cdot K_{AX^0} \cdot C_{X^*} \\ D^{++} &= D_{AX^+} \cdot K_{AX^+} \cdot K_{X^+} \cdot C_{X^*} \end{aligned} \quad (28)$$

Un traitement plus complet du facteur de champ électrique, h , est présenté en [1] sur la base de l'électroneutralité locale et tenant compte des concentrations de donneur et d'accepteur. L'équation de continuité est donnée par la deuxième loi de Fick:

$$\frac{\partial C_A^T}{\partial t} = -\nabla(J_A) \quad (29)$$

où C_A^T est la concentration totale de dopant:

$$C_A^T = C_A + \sum_j C_{AX^j} \approx C_A \quad (30)$$

Cette concentration totale peut être considérée égale à celle du dopant en site substitutionnel car les autres concentrations sont négligeables devant C_A dans les conditions d'équilibre entre dopants et paires dopants-défauts, et pour des concentrations totales inférieures à la limite de solubilité.

Cette formulation simple des mécanismes de diffusion donnée par une équation macroscopique (29) a été validée sur un grand nombre de conditions expérimentales, permettant d'obtenir les valeurs de l'ensemble des coefficients de diffusion en fonction de la concentration en électrons. Chaque coefficient de diffusion est fonction de la température et peut s'exprimer plus simplement que les expressions définies en (27,28) en fonction d'un terme pré-exponentiel, D_a ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), et d'un terme d'énergie d'activation, E_a (eV):

$$D = D_a \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (31)$$

Le tableau 1 donne les valeurs des coefficients de diffusion obtenues expérimentalement pour l'ensemble des dopants As, P, Sb, et B [6].

TABLEAU 1. Valeurs des termes pré-exponentiel et énergie d'activation des coefficients de diffusion pour chaque impureté. Référence [6].

IMPURETE	D_a^0	E_a^0	D_a^-	E_a^-	$D_a^{\bar{}}$	$E_a^{\bar{}}$	D_a^+	E_a^+
Arsenic	0.066	3.44	12.0	4.05				
Antimoine	0.213	3.65	15.0	4.08				
Phosphore	3.85	3.66	4.44	4.00	44.2	4.37		
Bore	0.037	3.46					0.76	3.46

En ce qui concerne le Phosphore, la diffusion est beaucoup plus compliquée si la concentration est importante. En effet, trois phénomènes anormaux de diffusion ont été observés:

- formation d'un "kink"
- diffusion accélérée dans la queue du profil
- Diffusion accélérée des autres dopants en sa présence

Ce dernier effet est vraiment critique pour les technologies bipolaires où le Phosphore est utilisé pour former l'émetteur. Dans ce cas, le profil de base est fortement modifié par la diffusion du Phosphore, entraînant une profondeur de jonction base-collecteur plus importante. Cet effet est plus connu sous le nom de Emitter Push-Effect. Fair et Tsai [7] ont proposé un modèle général de diffusion prenant en compte cet effet anormal, basé sur une modification du coefficient de diffusion macroscopique. Trois régions peuvent être déterminées (Fig.2):

- région de forte concentration
- région de "kink"
- région de la queue du profil (zone de faible concentration)

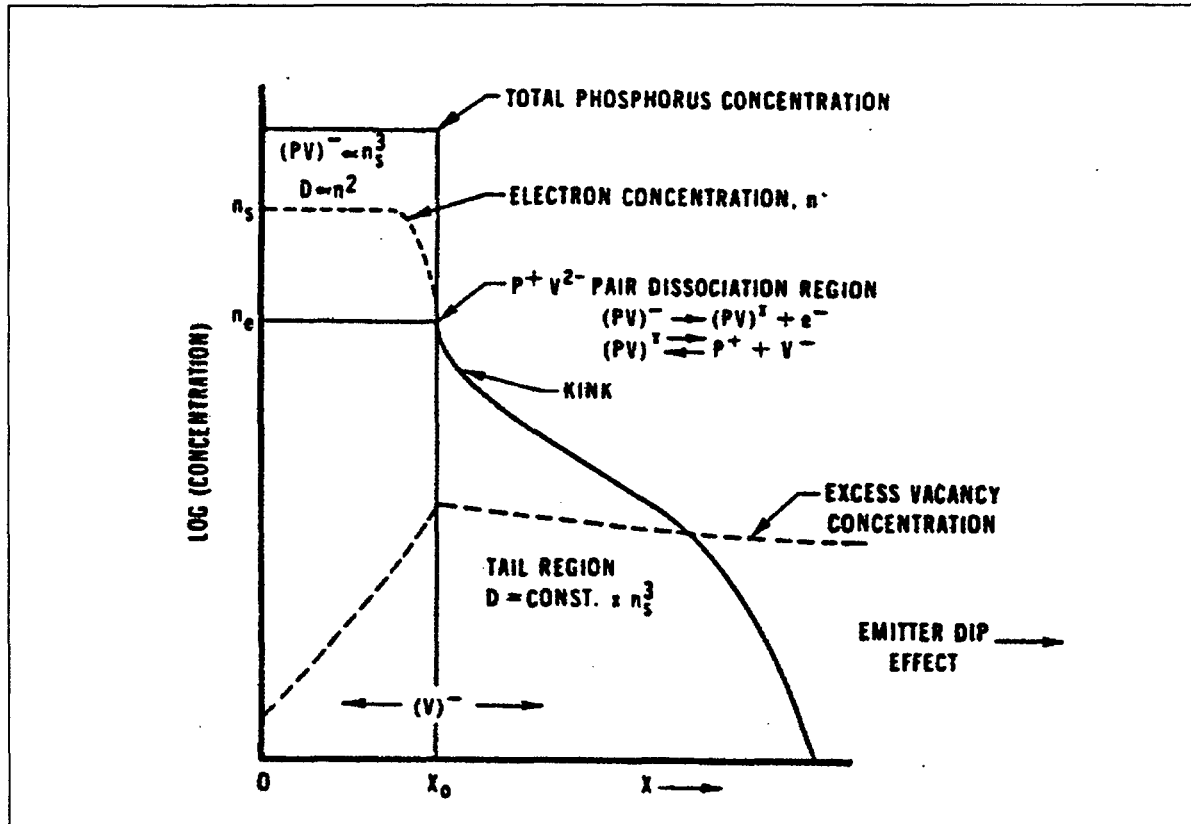


Figure 2. Profil de Phosphore idéal et les trois régions correspondantes selon la théorie de Fair-Tsai [7].

Dans la première région, certains ions de Phosphore s'associent avec des lacunes chargées deux fois négativement, V^{\equiv} , pour former des paires PV (14). La concentration de ces paires dépend de la concentration de surface n_s (Fig.2). Dans la région de kink, quand la concentration en électron atteint une valeur n_e , la dissociation de la paire PV apparaît et génère une sursaturation de lacunes dans la queue du profil de dopage. Cette sursaturation est responsable d'une accélération du coefficient de diffusion dans la région de faible concentration. Ainsi, trois coefficients de diffusion sont appliqués aux trois régions correspondantes afin de reproduire les effets anormaux de diffusion du Phosphore [7]. De plus, un autre phénomène vient s'ajouter lorsque la concentration totale de Phosphore excède une valeur critique de l'ordre de 5.10^{20} at/cm³. En effet, l'approche faite par Fair et Tsai n'est pas suffisante puisqu'elle prédit une trop grande diffusion dans la région de faible concentration. Pour corriger ce modèle, l'effet du rapprochement des bandes de conduction et de valence (band-gap narrowing), induit par les tensions du réseau cristallin, est ajouté à ce modèle [7].

L'évolution technologique croissante implique la réduction des bilans thermiques, et donc entraîne l'apparition d'effets anormaux de diffusion. Ces effets viennent essentiellement de la contribution de plus en plus importante des défauts ponctuels à la diffusion dont les concentrations ne peuvent plus être considérées à l'équilibre. Néanmoins, afin de garder les avantages d'un modèle macroscopique simple de diffusion, il est possible de prendre en compte certains de ces phénomènes par une formulation empirique du coefficient de diffusion. Le concept du simulateur PREDICT (PRocess Estimator for the Design of IC Technologies), développé par Fair, a été orienté dans cette direction [8]. Ainsi, la validation de ce modèle "ajusté" est basée sur une très grande variété de conditions expérimentales afin de couvrir la plupart des cas de figures impliqués dans la fabrication des jonctions ultra-courtes. Par exemple, en ce qui concerne le Bore, la figure 3 donne le schéma synoptique pour déterminer le coefficient de diffusion en fonction des conditions d'implantations, de concentrations, d'amorphisation...[9]

Un avantage certain de ce premier niveau de modèle de diffusion est qu'il permet de simuler des dispositifs complexes avec peu de ressources CPU. En effet, il n'y a qu'une équation aux dérivées partielles par dopant. Néanmoins, ce modèle est basé sur une approche physique de type empirique. C'est une méthode qui ne permet pas de résoudre des études prédictives surtout si les conditions de procédés technologiques ne sont pas assez proches de celles qui ont permis l'extraction des paramètres de ce modèle.

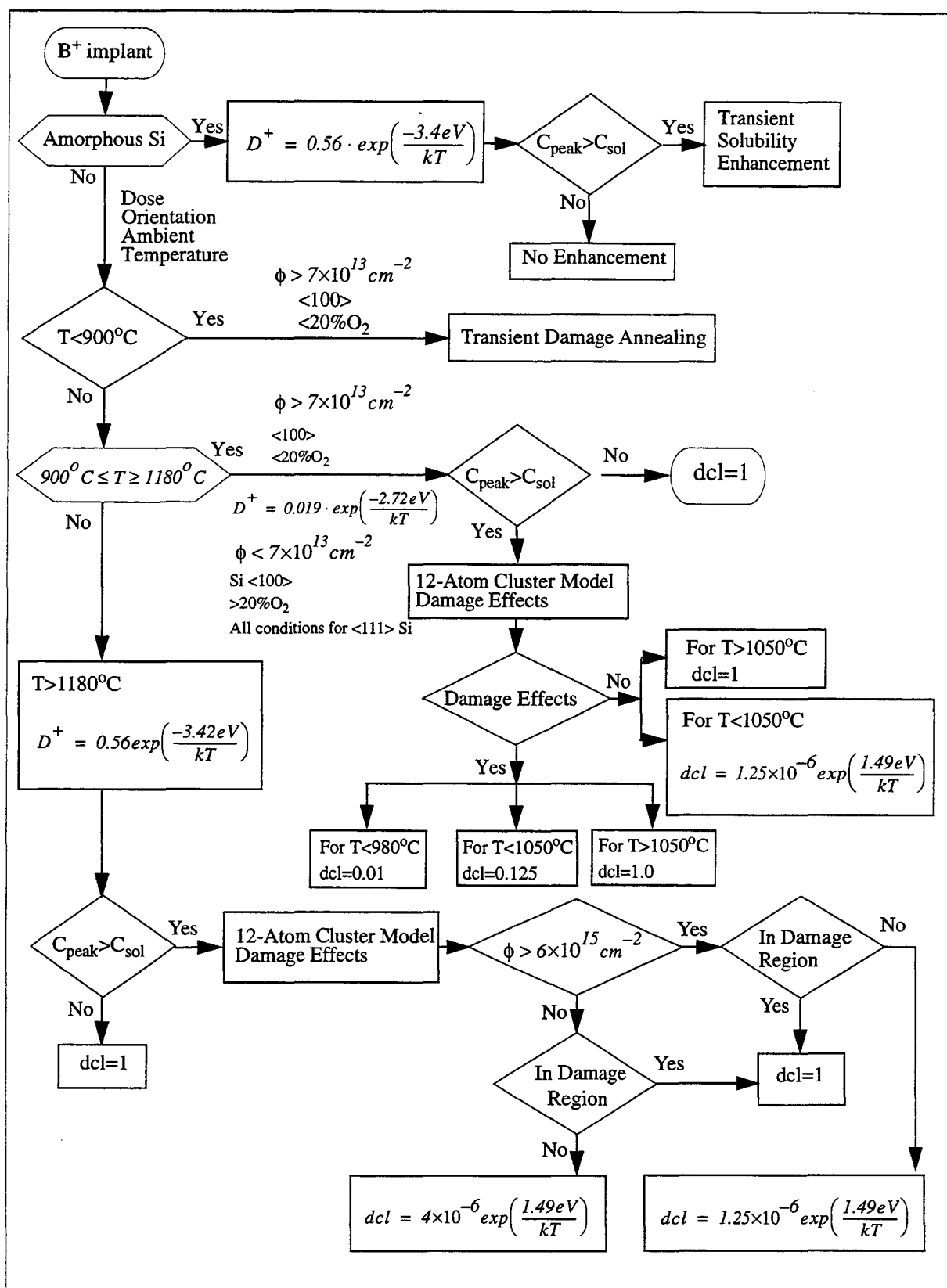


Figure 3. Arbre de décision typique pour la diffusion du Bore dans le silicium tel qu'implémenté dans PREDICT. Référence [9].

II.B.2 Niveau 2: Modèle de diffusion duale

Les étapes d'oxydation ont été les premières à mettre en évidence la contribution des défauts ponctuels en non-équilibre. En effet, pendant ces étapes, une injection d'interstitiel depuis l'interface Si/SiO₂ dans le silicium a été déduite du comportement des défauts d'empilements [10,11]. Cette sursaturation est responsable des phénomènes de diffusion accélérée ou retardée. Ce mécanisme est connu sous le nom d'OED/ORD (Oxidation Enhanced/Retarded Diffusion). D'après ces résultats, il a été possible de déduire la contribution des défauts ponctuels à la diffusion des dopants: le Phosphore et le Bore diffusent essentiellement avec l'aide des interstitiels, contrairement à l'Antimoine pour lequel ce sont les lacunes qui dominent les mécanismes de diffusion [12-14]. Le cas de l'Arsenic est plus compliqué car, pour deux types de sursaturations d'interstitiels et de lacunes, la diffusion est accélérée.

En d'autres termes, les concentrations de défauts ponctuels ne peuvent plus être considérées à l'équilibre. La difficulté de ce deuxième niveau de modèle réside essentiellement en deux points: la détermination d'un coefficient de diffusion effectif qui prenne en compte la sursaturation de défauts ponctuels, et l'estimation des sursaturations de défauts ponctuels au cours des recuits thermiques. A travers les résultats expérimentaux de nitruration du silicium de Fahey *et al.* [13], nous avons montré la contribution de l'ensemble des mécanismes de diffusion à la diffusion de l'Arsenic. De plus, nous avons mis en évidence qu'il n'y a pas forcément équilibre de la réaction bimoléculaire des défauts ponctuels. De façon générale, la quantité de sursaturation de défauts ponctuels est déterminée soit par un modèle empirique, fonction du déplacement de l'interface Si/SiO₂ pendant une étape d'oxydation, soit en résolvant une équation de diffusion pour les défauts ponctuels avec comme condition aux limites un terme d'injection de défauts ponctuels, fonction aussi du déplacement de l'interface Si/SiO₂.

II.B.2.a Détermination du coefficient de diffusion effectif

Les équations sont dérivées en considérant les mêmes mécanismes de la section ci-dessus: (KO) et (VM). La relation (19) obtenue pour un donneur est réécrite en fonction des deux types de défauts ponctuels considérés en non-équilibre [1]:

$$C_{AI}^{\rho} = K_{AI}^{\rho} \cdot K_I \cdot C_I^* \cdot \frac{n}{n_i} \cdot \frac{C_I^{\rho}}{C_I^*} \cdot C_A \quad (32)$$

$$C_{AV}^{\rho} = K_{AV}^{\rho} \cdot K_V \cdot C_V^* \cdot \frac{n}{n_i} \cdot \frac{C_V^{\rho}}{C_V^*} \cdot C_A$$

L'équation de continuité (29) devient après modification du flux de diffusion:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \nabla \left(D_{AI} \cdot \nabla C_{AI}^{\rho} + D_{AV} \cdot \nabla C_{AV}^{\rho} \right) \quad (33)$$

En considérant que les termes contenant les gradients de défauts ponctuels sont négligeables devant les autres, car on ne considère que des cas de faibles saturations de défauts ponctuels et de faibles concentrations de dopants, et suivant le même traitement pour dériver l'expression du flux de dopant (25), l'équation de diffusion (33) devient:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \nabla (h \cdot D_{eff} \cdot \nabla C_A) \quad (34)$$

avec:

$$D_{eff} = D_A^i \cdot \left(f_I \cdot \frac{C_I^{\rho}}{C_I^*} + f_V \cdot \frac{C_V^{\rho}}{C_V^*} \right) \quad (35)$$

où h est le facteur de champ électrique, D_A^i est le coefficient de diffusion défini pour les concentrations de défauts ponctuels à l'équilibre, et f_I, f_V sont les composantes interstitielles et lacunaires respectivement ($f_I + f_V = 1$). Ces termes sont définis de façon générale pour un dopant de type donneur:

$$D_A^i = D_{AI}^0 + D_{AV}^0 + \left(D_{AI}^- + D_{AV}^- \right) \cdot \frac{n}{n_i} + \left(D_{AI}^= + D_{AV}^= \right) \cdot \left(\frac{n}{n_i} \right)^2 \quad (36)$$

$$f_I = \frac{D_{AI}^0 + D_{AI}^- \cdot \frac{n}{n_i} + D_{AI}^= \cdot \left(\frac{n}{n_i} \right)^2}{D_A^i} \quad f_V = \frac{D_{AV}^0 + D_{AV}^- \cdot \frac{n}{n_i} + D_{AV}^= \cdot \left(\frac{n}{n_i} \right)^2}{D_A^i} \quad (37)$$

Les coefficients de diffusions D_{AI} et D_{AV} sont identiques à ceux définis dans (27) en changeant le type de défaut X en I et V , par exemple:

$$D_{AI}^0 = D_{AI^+} \cdot K_{AI^+} \cdot C_{I^*} \quad (38)$$

Les expressions (36-38) peuvent être dérivées de la même manière pour un accepteur.

A partir des résultats expérimentaux des accélérations des coefficients de diffusion dans diverses conditions d'oxydation ou de nitruration, il est possible de retrouver chacune des composantes interstitielles et lacunaires pour les dopants. Néanmoins, il existe des controverses dans la littérature concernant la détermination de ces composantes. En effet, par exemple en ce qui concerne la diffusion du Bore, Mathiot et Pfister [15] ont considéré les deux composantes interstitielle et lacunaire pendant les étapes d'oxydation, alors qu'une composante principalement interstitielle est observée dans d'autres conditions expérimentales d'oxydation et de nitruration [12-14]. La tendance générale concernant les composantes interstitielles et lacunaires est résumée ci-après pour chacun des dopants:

- Bore: $f_I \approx 1$
- Phosphore: $f_I > f_V$
- Antimoine: $f_V \approx 1$
- Arsenic: deux contributions $f_I f_V$

II.B.2.b Concentrations des défauts ponctuels

Ce modèle a été validé sur de nombreuses expériences afin de prendre en compte les phénomènes d'OED et ORD sur la diffusion des dopants. Cependant, la difficulté de ce niveau de modèle réside dans l'estimation des sursaturations de défauts ponctuels au cours des recuits thermiques. La sursaturation d'interstitiels est alors calculée de façon empirique en fonction de la vitesse de croissance de l'interface Si/SiO₂, v_{ox} [16,17]:

$$\frac{C_I}{C_I^*} \propto (v_{ox})^{0.5} \quad (39)$$

La concentration de lacunes est obtenue en considérant l'équilibre thermodynamique des produits des concentrations en défauts ponctuels:

$$C_I \cdot C_V = C_{I^*} \cdot C_{V^*} \quad (40)$$

De manière plus générale, les concentrations de défauts ponctuels peuvent aussi être obtenues en résolvant une équation de diffusion pour les interstitiels et les lacunes [18-20]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_I}{\partial t} &= \nabla(D_I \cdot \nabla C_I) - K_{BR} \cdot (C_I \cdot C_V - C_{I^*} \cdot C_{V^*}) - g_I(x, t) \\ \frac{\partial C_V}{\partial t} &= \nabla(D_V \cdot \nabla C_V) - K_{BR} \cdot (C_I \cdot C_V - C_{I^*} \cdot C_{V^*}) - g_V(x, t) \end{aligned} \quad (41)$$

où K_{BR} se réfère au coefficient de génération-recombinaison de la réaction bimoléculaire des défauts ponctuels (6), et g_I , g_V sont les termes de génération-recombinaison des interstitiels et des lacunes à l'interface Si/SiO₂, respectivement. Ces équations (41) ne sont pas couplées aux dopants, seules les concentrations de défauts ponctuels en excès sont calculées en chaque point de l'espace discrétisé, et sont réinjectées dans l'équation macroscopique de diffusion des dopants (35). Ce modèle est implémenté dans le simulateur technologique SUPREM4 [18] permettant de résoudre des problèmes de diffusion en faibles concentrations avec une possibilité d'injecter des défauts ponctuels suite aux procédés d'oxydation ou de nitruration.

II.B.2.c Contribution des mécanismes de (FT) et de (DM)

A travers les résultats expérimentaux de Fahey *et al.* [13], nous avons montré qu'il est possible de retrouver à la fois les sursaturations de défauts ponctuels en fonction des accélérations de diffusion obtenues par les résultats expérimentaux, et les composantes interstitielles et lacunaires de l'Arsenic [21]. Nous avons proposé une formulation étendue du coefficient de diffusion effectif incluant les mécanismes de recombinaison des paires dopants-défauts: Frank-Turnbull et Dissociation. Cette formulation est basée sur l'approche de Cowern [22] pour laquelle le mécanisme de Frank-Turnbull a été uniquement pris en compte. L'expression du coefficient de diffusion effectif devient [21]:

$$\frac{D_{eff}}{D_A^i} = f_V \cdot \frac{K_2 + C_{V^0}/C_{V^*}}{1 + K_2 \cdot C_{I^0}/C_{I^*}} + f_I \cdot \frac{K_1 + C_{I^0}/C_{I^*}}{1 + K_1 \cdot C_{V^0}/C_{V^*}} \quad (42)$$

avec f_I et f_V définies en (37). Le coefficient K_1 est donné par le rapport des coefficients des mécanismes de Frank Turnbull (4) et inverse de Kick-Out (2), et pour le coefficient K_2 par celui des inverses des mécanismes lacunaire (3) et de dissociation (5):

$$K_1 = \frac{K_{FT}^r}{K_{KO}^r} \quad K_2 = \frac{K_{VM}^r}{K_{DM}^r} \quad (43)$$

Les expériences de Fahey *et al.* [13] concernent les diffusions de l'Arsenic, du Phosphore et de l'Antimoine en faibles concentrations. Les deux approches de modélisation du coefficient de diffusion effectif données par (35) et (42) sont comparées. Les doses d'implantations sont pour les trois dopants de 5.10^{13} at/cm², ce qui assure les conditions intrinsèques ($C_A < n_i$) de diffusion à la température de recuit de 1100°C. L'évolution de la diffusivité effective a pu être obtenue en fonction du temps du recuit à 1100°C succédant aux implantations pour les trois dopants. Deux procédés de nitrurations, sur du silicium nu et sur du silicium recouvert d'un oxyde de silicium, ont été utilisés pour lesquelles les conditions d'injections d'interstitiel et de lacune dans le silicium ont été caractérisées [11]. En particulier, le comportement de l'Arsenic est étudié car son coefficient de diffusion est accéléré dans ces deux configurations d'injections. La figure 4 représente l'évolution du coefficient de diffusion de l'Arsenic en fonction du temps de recuit à 1100°C. Les résultats donnés par trois modèles sont comparés aux résultats expérimentaux. Le modèle de diffusion duale ne permet pas de retrouver les observations expérimentales dans les condition d'injections d'interstitiel et de lacune. Le modèle développé par Cowern [22] inclut le mécanisme inverse de Frank-Turnbull (recombinaison de la paire dopant-interstitiel avec une lacune). Dans ce cas, le coefficient de diffusion effectif fut dérivé sur la même base que (42) avec un seul coefficient, K_2 , et un meilleur accord que celui obtenu en utilisant le modèle de diffusion duale fut obtenu avec les expériences surtout pour les temps de recuits longs. En utilisant notre modèle étendu, incluant les mécanismes de recombinaisons des paires dopant-défauts ponctuels, (FT) et (DM), la formulation déduite en (42) permet de reproduire les résultats expérimentaux même pour des temps de recuits courts.

Pour l'ensemble des modèles dérivés, le Phosphore a été considéré comme diffusant dans le silicium essentiellement avec l'aide des interstitiels ($f_I=1$), et l'Antimoine avec l'aide des lacunes ($f_V=1$). La méthode d'extraction des paramètres est largement développée dans [21]. Le tableau 2 représente les résultats des

paramètres utilisés dans (42) pour les trois dopants. La composante interstitielle obtenue pour l’Arsenic est de l’ordre de 0.21, en accord avec les résultats de Fahey *et al.* [1] pour lesquels cette composante a été estimée inférieure ou égale à 0.22. De plus, puisque K_1 est plus grand que K_2 pour l’Arsenic (Tab.2), la recombinaison des paires dopants-défauts de l’Arsenic s’opère plus facilement par le mécanisme de dissociation (DM) que par l’inverse du mécanisme de Frank-Turnbull (FT).

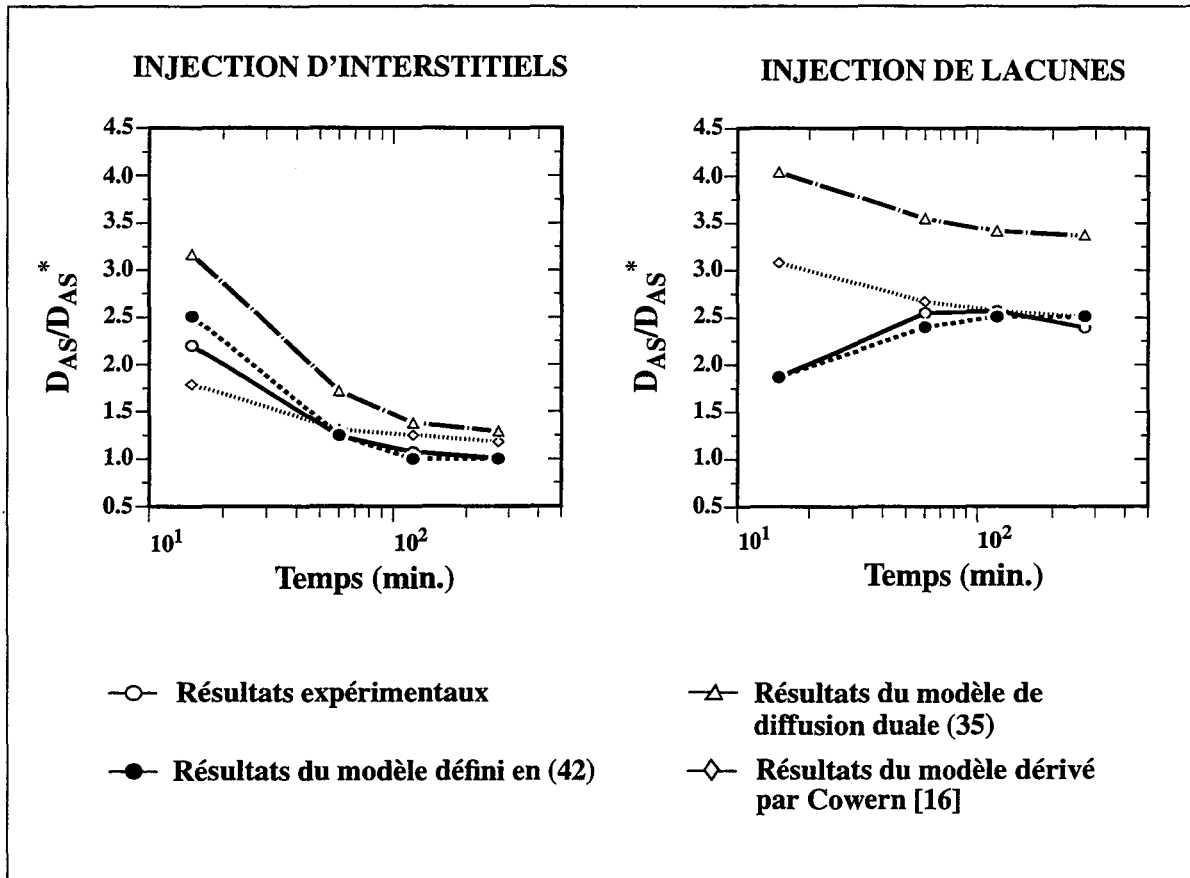


Figure 4. Rapports des diffusivités de l’Arsenic en fonction du temps du recuit à 1100°C. Les résultats expérimentaux sont comparés avec plusieurs approches.

TABLEAU 2. Valeurs des paramètres du modèle développé en (42) pour les trois dopants à 1100°C.

Dopants	K_1	f_V	K_2	f_I
Phosphore	-	-	0.3	1.0
Antimoine	0.01	1.0	-	-
Arsenic	6.4	0.79	0.01	0.21

Suite à l'extraction de ces paramètres, deux points importants peuvent être notés en ce qui concerne les défauts ponctuels:

- les concentrations de défauts ponctuels ne dépendent pas toujours linéairement de l'augmentation du coefficient de diffusion comme on peut le voir en comparant (35) et (42)
- la recombinaison bimoléculaire des défauts ponctuels (1,6) n'est pas forcément à l'équilibre

En ce qui concerne le premier point, la figure 5 représente les sursaturations de défauts ponctuels calculées et les coefficients de diffusions du Phosphore et de l'Antimoine obtenus expérimentalement. Les sursaturations des interstitiels et des lacunes deviennent des fonctions plus complexes comparées à celles données sur la base de (35). Une forte valeur K_2 est obtenue pour le Phosphore montrant une dépendance non linéaire de la sursaturation d'interstitiels en fonction de l'accélération du coefficient de diffusion. Par contre, K_1 est très faible pour l'Antimoine montrant qu'une relation simple de type (35) avec $f_V=1$ peut s'appliquer au premier ordre pour déterminer la sursaturation de lacunes.

Le deuxième point remarquable est qu'il n'y a pas forcément équilibre thermodynamique des concentrations de défauts ponctuels puisqu'à travers ces résultats la relation suivante est constatée:

$$C_I \cdot C_V > C_I^* \cdot C_V^* \quad (44)$$

Cette remarque est supportée par les résultats de Hu [23], où les concentrations de défauts ponctuels sont calculées dans les conditions d'injections d'interstitiel en tenant compte des termes de génération-recombinaison et de diffusion des défauts ponctuels, mais non couplées aux dopants.

En conclusion, ce niveau de modèle permet de retrouver les variations de diffusivité dans les conditions de faibles concentrations pour des bilans thermiques suffisamment longs tels que les réactions entre dopants et défauts ponctuels peuvent être considérées en équilibre. Néanmoins, ce modèle reste incomplet, car il ne prend pas en compte tous les phénomènes de diffusion transitoire impliqués dans les technologies récentes.

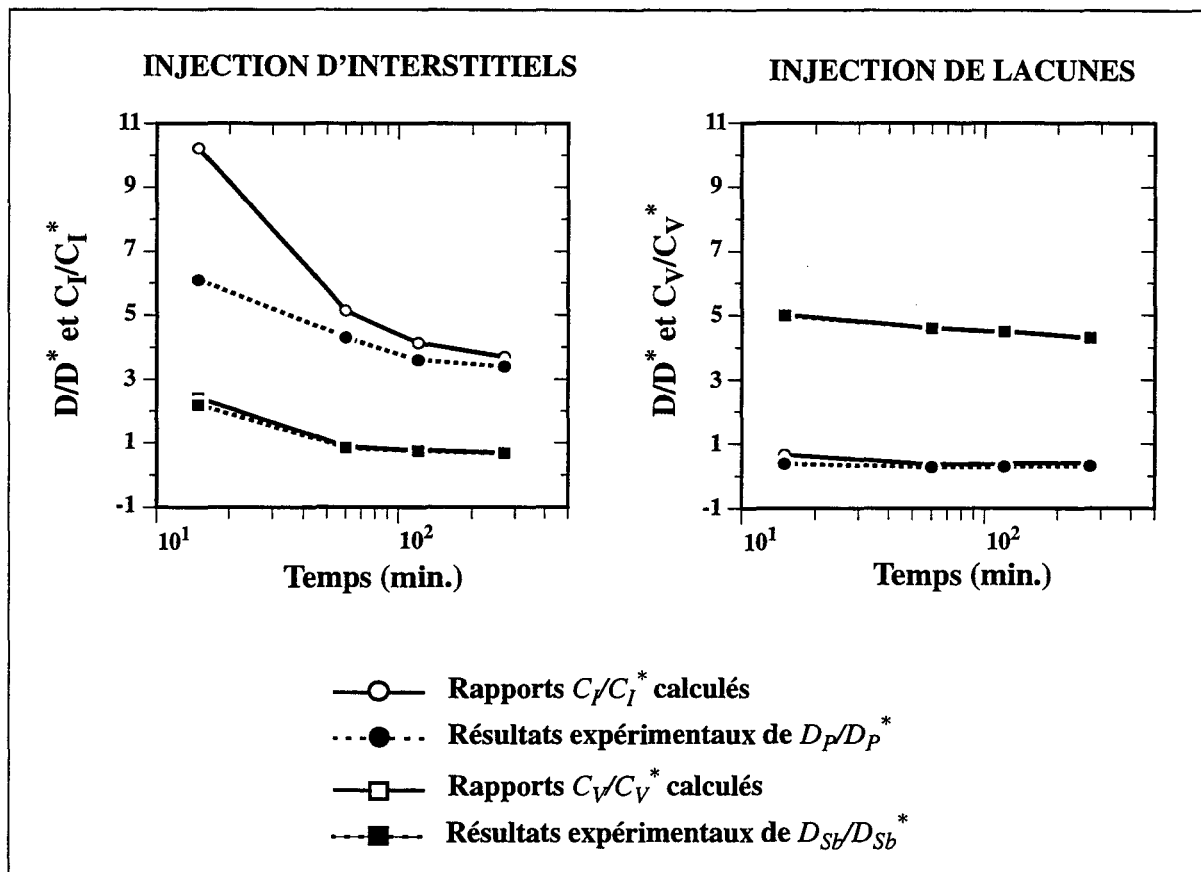


Figure 5. Rappports des concentrations de défauts ponctuels en fonction du temps de diffusion à 1100°C, déduits des rapports des diffusivités expérimentaux du Phosphore et de l'Antimoine.

II.B.3 Niveau 3: Modèle de diffusion à trois espèces

L'apport de ce niveau de modèle par rapport à la dérivation du modèle de diffusion précédent est caractérisé en deux points:

- Contribution des gradients de concentrations des défauts ponctuels dans les équations de diffusion des dopants, résultant d'un couplage plus important entre dopants et défauts ponctuels
- Contribution des réactions bimoléculaires des défauts ponctuels traitées en non-équilibre

Ces deux éléments permettent de prendre en compte les effets de sursaturations de défauts ponctuels sur la diffusion des dopants de façon plus exacte. Les équations de diffusion des différentes espèces qui réagissent aux travers des réac-

tions (1) s'écrivent en général pour un dopant A en ne considérant que les mécanismes (KO), (VM) et (BR) définies par (2,3,6) [1]:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial C_A}{\partial t} &= - (G-R)_{KO} - (G-R)_{VM} \\
 \frac{\partial C_{AI}}{\partial t} &= \nabla \left(D_{AI} \cdot \nabla C_{AI} \right) + (G-R)_{KO} \\
 \frac{\partial C_{AV}}{\partial t} &= \nabla \left(D_{AV} \cdot \nabla C_{AV} \right) + (G-R)_{VM} \\
 \frac{\partial C_I}{\partial t} &= \nabla \left(D_I \cdot \nabla C_I \right) - (G-R)_{BR} - (G-R)_{KO} \\
 \frac{\partial C_V}{\partial t} &= \nabla \left(D_V \cdot \nabla C_V \right) - (G-R)_{BR} - (G-R)_{VM}
 \end{aligned} \tag{45}$$

où D est le coefficient total de l'espèce en indice fonction de la concentration en électrons (déterminée en fonction des différents états de charge des espèces). Par addition des trois premières équations de (45), l'équation définie par le modèle de diffusion duale (33) est de nouveau obtenue si les concentrations des paires dopants-défauts sont négligeables devant celle du dopant (30). Puis, en considérant l'équilibre thermodynamique des mécanismes de (KO) et lacunaires (32), les équations définies en (45) peuvent se regrouper en trois équations fortement couplées, formant la base de ce troisième niveau de modèle [24-29]:

- pour le dopant, suivant (32,35) mais en considérant les gradients de défauts:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial C_A}{\partial t} &= \nabla \left(h \cdot D_A^i \cdot \left(\frac{f_I \cdot C_I}{C_I^*} + \frac{(1-f_I) \cdot C_V}{C_V^*} \right) \cdot \nabla C_A + \right. \\
 &\quad \left. \frac{D_A^i \cdot f_I \cdot C_A}{C_I^*} \cdot \nabla C_I + \frac{D_A^i \cdot (1-f_I) \cdot C_A}{C_V^*} \cdot \nabla C_V \right)
 \end{aligned} \tag{46}$$

- et pour les défauts ponctuels en ne considérant que les termes de contributions des défauts ponctuels dans (46) comme termes de couplage:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial C_I}{\partial t} = \nabla \left(\left(D_I + \frac{D_A^i \cdot f_I \cdot C_A}{C_{I^*}} \right) \cdot \nabla C_{I^{\rho}} + \right. \\
\left. h \cdot D_A^i \cdot \frac{f_I \cdot C_{I^{\rho}}}{C_{I^*}} \cdot \nabla C_A \right) - K_{BR} \cdot (C_I \cdot C_V - C_{I^*} \cdot C_{V^*}) \\
\frac{\partial C_V}{\partial t} = \nabla \left(\left(D_V + \frac{D_A^i \cdot (1-f_I) \cdot C_A}{C_{V^*}} \right) \cdot \nabla C_{V^{\rho}} + \right. \\
\left. h \cdot D_A^i \cdot \frac{(1-f_I) \cdot C_{V^{\rho}}}{C_{V^*}} \cdot \nabla C_A \right) - K_{BR} \cdot (C_I \cdot C_V - C_{I^*} \cdot C_{V^*})
\end{aligned} \tag{47}$$

D_I et D_V sont les coefficients de diffusion des interstitiels et des lacunes.

Orlowski [24] a étendu cette formulation pour inclure essentiellement deux phénomènes: d'une part les précipitations des dopants par un modèle dynamique de cluster, et d'autre part l'effet des boucles de dislocations, générées lors des procédés d'amorphisation, comme centre de recombinaison des interstitiels [25]. Ainsi, l'influence de la diffusion du Phosphore en forte concentration sur une couche enterrée de Bore, avec et sans conditions de préamorphisation, a pu être reproduite par les simulations avec un bon accord avec les résultats expérimentaux [24].

Mulvaney et Richardson [26] ont pu expliquer la formation d'une queue importante sur le profil de dopage du Bore dans des conditions de diffusion extrinsèque suite à un pré-dépot à 850°C pendant 240 minutes (concentration de surface de l'ordre de $5 \cdot 10^{19} \text{at/cm}^3$). En effet, la diffusion en forte concentration du Bore entraîne une sursaturation d'interstitiel par le couplage des équations (46-47). Cette sursaturation est responsable de l'accroissement de diffusion dans le silicium et permet de reproduire la longue queue du profil de dopage observée expérimentalement. De plus, il fut montré qu'un modèle de diffusion standard (modèle macroscopique) ne peut reproduire ces observations car les défauts ponctuels sont considérés en équilibre thermodynamique.

Rorris *et al.* [27] ont supposé l'équilibre de la réaction bimoléculaire des défauts ponctuels. Ceci permet de réduire d'une équation l'ensemble (46-47) car la concentration de lacunes est alors fonction de la concentration d'interstitiels:

$$C_V = \frac{C_I^* \cdot C_V^*}{C_I} \quad (48)$$

Ce modèle simplifié a permis également de retrouver le profil expérimental du Bore en condition extrinsèque.

Park et Law [28] ont modélisé la diffusion du Bore et du Phosphore en faibles concentrations soumis à plusieurs implantations de silicium et dans les conditions de recuit en ambiance oxydante. Le modèle de diffusion est basé selon les équations (46-47) modifié en deux points. Tout d'abord, les termes de dérivés temporelles des concentrations en défauts ponctuels contiennent aussi ceux des concentrations des paires dopants-défauts [29]. Cette modification est plus juste que la dérivation des équations définies dans (47). Le deuxième point est qu'ils ont ajouté un terme de recombinaison supplémentaire pour les interstitiels et les lacunes, correspondant aux piégeages des défauts ponctuels avec des centres de recombinaison. Ce modèle a été validé sur une large variété de conditions de recuits oxydants pour le Phosphore et le Bore.

II.B.4 Niveau 4: Modèle complet de diffusion à 3 espèces

L'ensemble des hypothèses de dérivation de ce modèle repose sur la même base que celles citées ci-dessus, mais les mécanismes de recombinaison des paires dopants-défauts, (FT) et (DM), sont inclus et traités en non-équilibre au même titre que le terme de recombinaison bimoléculaire des défauts ponctuels (BR). Les équations de diffusion des défauts ponctuels sont alors modifiées pour prendre en compte ces mécanismes en changeant le terme K_{BR} dans (47) [15]:

$$(G-R)'_{BR} = K_{BR} \cdot (C_I \cdot C_V - C_I^* \cdot C_V^*) + (G-R)_{FT} + (G-R)_{DM} \quad (49)$$

Les termes de génération-recombinaison des mécanismes (FT) et (DM) sont exprimés selon (4,5) en tenant compte des espèces paires dopants-défauts chargées, dont les concentrations sont exprimées explicitement en fonction des concentrations de défauts ponctuels, de dopants, et d'électrons (32). Ainsi, (49) devient plus simplement:

$$(G-R)'_{BR} = K'_{BR} \cdot (C_I \cdot C_V - C_I^* \cdot C_V^*) \quad (50)$$

Mathiot et Pfister [15] ont déterminé l'ensemble des coefficients de ce modèle pour les dopants Arsenic, Phosphore, Antimoine et Bore sur un grand nombre de conditions expérimentales, tant dans des conditions de prédépôts que d'oxydations. A travers l'ensemble des résultats obtenus, une contribution de type interstitielle (f_I) à la diffusion de ces dopants a été trouvée inférieure à 0.5, montrant que la diffusion de ces derniers se fait par un mécanisme principalement lacunaire. De plus, le problème de diffusion en fortes concentrations a été traité. Tout d'abord, la zone de concentration inactive d'un profil de dopage est prise en compte en considérant pour l'Arsenic le cluster As_2V et pour le Bore le cluster B_5B_I . Les concentrations de ces clusters sont calculées en fonction des concentrations de défauts ponctuels, de dopants, et d'électrons car les réactions de formations et de dissolutions de ces clusters sont considérées en équilibre thermodynamique. Par ailleurs, au-dessus d'une certaine concentration seuil, les interactions entre dopants et défauts ponctuels sont légèrement modifiées car les atomes ne sont plus considérés isolés. Dans ces conditions, si un dopant se situe au cinquième voisin d'une paire dopant-lacune, alors il y a une diminution de l'énergie de formation effective de la lacune favorisant une accélération des mécanismes de diffusion. Si ce phénomène se produit dans des grandes régions de fortes concentrations, on parle alors de phénomène de percolation. Ce phénomène est modélisé par une modification "empirique" du flux de diffusion des dopants, dont l'extraction des paramètres a été aussi obtenue pour le Phosphore et l'Arsenic.

Le modèle de diffusion à trois espèces (niveaux 3 et 4) permet de retrouver les profils de diffusion des dopants pour lesquels les concentrations de défauts ponctuels ne sont pas du même ordre que celles des dopants. En effet, si les concentrations de défauts ponctuels sont très importantes, ce qui est souvent le cas après bombardement ionique, alors les paires dopants-défauts ne peuvent plus être considérées en équilibre avec les dopants. Ceci signifie principalement que les mécanismes de Kick-Out et lacunaire doivent être traités en non-équilibre.

II.B.5 Niveau 5: Modèle de diffusion à 5 espèces

Ce dernier niveau de modèle est la base du modèle de diffusion des dopants dans le silicium utilisé dans ce manuscrit. Tout d'abord les équations générales de ce modèle seront présentées sur la base de l'ensemble des réactions entre dopants et défauts ponctuels considérées en non-équilibre (1). Puis, la détermination de cer-

tains coefficients cinétiques correspondants aux réactions permettra essentiellement de réduire le nombre de paramètres à obtenir par des méthodes d'ajustement. Ce modèle a pour premier objectif d'apporter une compréhension physique des mécanismes de diffusion. L'un des points cruciaux de ce niveau de modèle est de déterminer la quantité de défauts ponctuels en conditions initiales après des étapes d'implantations. En effet, le recuit de ces distributions est responsable de la diffusion transitoire des dopants. Etant donné que ces distributions ne peuvent pas être obtenues par des mesures expérimentales, deux méthodes permettent d'obtenir ces concentrations: la première selon un facteur empirique du profil de dopage implanté, et la deuxième à partir de simulations Monte-Carlo. Ces méthodes seront présentées brièvement dans cette section.

II.B.5.a Equations générales de diffusion

L'ensemble des équations de diffusion des différentes espèces selon les mécanismes décrits en (1) sont:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_A}{\partial t} &= - (G-R)_{KO} - (G-R)_{VM} + (G-R)_{FT} + (G-R)_{DM} \\ \frac{\partial C_{AI}}{\partial t} &= \nabla \left(D_{AI} \cdot \nabla C_{AI}^\rho \right) + (G-R)_{KO} - (G-R)_{FT} \\ \frac{\partial C_{AV}}{\partial t} &= \nabla \left(D_{AV} \cdot \nabla C_{AV}^\rho \right) + (G-R)_{VM} - (G-R)_{DM} \\ \frac{\partial C_I}{\partial t} &= \nabla \left(D_I \cdot \nabla C_I^\rho \right) - (G-R)_{BR} - (G-R)_{KO} - (G-R)_{FT} \\ \frac{\partial C_V}{\partial t} &= \nabla \left(D_V \cdot \nabla C_V^\rho \right) - (G-R)_{BR} - (G-R)_{VM} - (G-R)_{DM} \end{aligned} \quad (51)$$

Les différents termes de générations-recombinaisons, $(G-R)$, sont exprimés en (2-6). Les termes cinétiques directs et inverses des termes de générations-recom-

binaisons des mécanismes Kick-Out (2), lacunaires (3) et de recombinaison bimoléculaire des défauts ponctuels (6) sont exprimés suivant [1]:

$$\begin{aligned}
 K_{KO}^f &= 4 \cdot \pi \cdot r \cdot D_I & K_{KO}^r &= \frac{n_H}{4} \cdot K_{KO}^f \cdot \exp\left(-\frac{E_{AI}}{kT}\right) \\
 K_{VM}^f &= 4 \cdot \pi \cdot r \cdot D_V & K_{VM}^r &= \frac{n_H}{4} \cdot K_{VM}^f \cdot \exp\left(-\frac{E_{AV}}{kT}\right)
 \end{aligned} \tag{52}$$

$$K_{BR} = 4 \cdot \pi \cdot r \cdot (D_I + D_V)$$

où r est le rayon de capture, n_H est le nombre d'atomes de silicium dans le réseau, et E_{AI} , E_{AV} sont les énergies de liaisons des paires dopant-interstitiel et dopant-lacune, respectivement. En ce qui concerne la valeur de r , elle sera identique pour l'ensemble des termes cinétiques afin de limiter essentiellement le nombre de paramètres à déterminer. Les termes cinétiques directs des mécanismes (FT) et (DM) sont exprimés de la même façon qu'en (52):

$$K_{FT}^f = 4 \cdot \pi \cdot r \cdot (D_{AI} + D_V) \quad K_{DM}^f = 4 \cdot \pi \cdot r \cdot (D_{AV} + D_I) \tag{53}$$

En ce qui concerne les termes cinétiques inverses des mécanismes (FT) et (DM), il n'est pas possible d'associer une énergie de liaison. Une façon d'obtenir ces termes est de considérer l'équilibre thermodynamique pour l'ensemble des réactions entre dopants et défauts ponctuels ainsi que pour les concentrations de défauts ponctuels:

- selon (2,4):

$$K_{FT}^r = K_{FT}^f \cdot C_V^* \cdot \frac{C_{AI}}{C_A} = K_{FT}^f \cdot C_V^* \cdot \frac{K_{KO}^f}{K_{KO}^r} \cdot C_I^* \tag{54}$$

$$K_{FT}^r = \frac{4}{n_H} \cdot K_{FT}^f \cdot C_I^* \cdot C_V^* \cdot \exp\left(\frac{E_{AI}}{kT}\right)$$

- et selon (3,5):

$$K_{DM}^r = K_{DM}^f \cdot C_I^* \cdot \frac{C_{AV}}{C_A} = K_{DM}^f \cdot C_I^* \cdot \frac{K_{VM}^f}{K_{VM}^r} \cdot C_V^* \quad (55)$$

$$K_{DM}^r = \frac{4}{n_H} \cdot K_{DM}^f \cdot C_I^* \cdot C_V^* \cdot \exp\left(\frac{E_{AV}}{kT}\right)$$

En ce qui concerne le terme de génération-recombinaison de la réaction bimoléculaire des défauts ponctuels, une barrière d'énergie de recombinaison $\Delta E_{I,V}$ est introduite:

$$(G-R)_{BR} = K_{BR} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{I,V}}{kT}\right) \cdot (C_I \cdot C_V - C_I^* \cdot C_V^*) \quad (56)$$

Cette barrière d'énergie a été mise en évidence par le comportement de la diffusion retardée de l'Antimoine pendant une étape d'oxydation [1]. Cette barrière peut s'expliquer par la différence d'énergie qu'il y a pendant le procédé d'annihilation d'un interstitiel et d'une lacune (1), mais il n'existe pas de conclusion définitive sur l'existence de cette barrière [1]. Des valeurs comprises entre 0 et 1eV sont généralement utilisées.

Chaque terme de génération-recombinaison, $(G-R)$, contient toutes les contributions des espèces chargées (défauts ponctuels et paires dopants-défauts). L'ensemble des équations, au nombre de 5, forme ainsi un modèle général de diffusion des dopants dans le silicium où les interactions entre dopants et défauts ponctuels sont traitées en non-équilibre.

Mulvaney et Richardson [30-32] ont traité la diffusion du Phosphore dans les conditions de prédépôts en fortes concentrations en utilisant un modèle complet. Les paires dopants-défauts utilisés sont principalement $(PV)^0$ et $(PI)^0$, données suivant les réactions avec une lacune chargée une fois négative et un interstitiel chargé une fois négative, respectivement. La concentration en électrons est calculée par une équation cinétique [32]:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial n}{\partial t} = & - (G-R)_{I^{\circ}, e^{-}} - (G-R)_{V^{\circ}, e^{-}} \\
& + (G-R)_{PV^{\circ}, I^{\circ}} + (G-R)_{PV^{\circ}, I^{-}} + (G-R)_{PI^{\circ}, V^{\circ}} + (G-R)_{PI^{\circ}, V^{-}} \\
& + K_{neu} \cdot \left(\frac{n_i^2}{n} - n + C_{P^{+}} - C_{I^{-}} - C_{V^{-}} \right)
\end{aligned} \tag{57}$$

où les termes $(G-R)$ sont les termes de génération-recombinaison des réactions pour lesquelles les électrons interviennent pour obtenir l'électroneutralité, K_{neu} est un coefficient suffisamment important permettant d'avoir l'électroneutralité locale (10). De plus, les réactions de formation des défauts ponctuels chargés (7) sont traitées en non-équilibre. Toutefois, les valeurs des termes cinétiques utilisées pour ces réactions d'électroneutralité des défauts ponctuels sont supérieures d'au moins 6 décades par rapport à l'ensemble des valeurs des autres termes cinétiques, montrant que les réactions d'électroneutralité entre espèces chargées et neutres peuvent être considérées à l'équilibre. Ce modèle de diffusion totalise huit équations de diffusion pour le Phosphore, et a été validé sur un profil expérimental de prédépôt à 900°C pendant 10 minutes. Le plateau, la région de kink et la queue du profil de dopage ont pu être reproduits par les simulations.

Dunham [33] a développé un modèle de diffusion appliqué au Phosphore donné par les 5 équations définies en (51). L'électroneutralité entre espèces chargées et neutres est supposé. La concentration en électrons est calculée en supposant l'électroneutralité locale, négligeant alors la dérivée temporelle en électrons (57). Ce modèle a été validé sur une plus large gamme de résultats expérimentaux que ceux utilisés par Mulvaney et Richardson [29-32]. Ces résultats expérimentaux viennent de conditions de prédépôts de Phosphore à plusieurs concentrations de surface et pour deux températures de recuits: 900°C et 1000°C. A travers ces résultats expérimentaux, la contribution des paires $(PV)^{\circ}$ et $(PV)^{-}$ a été montrée de façon significative pour la reproduction des profils de Phosphore, tant au niveau du plateau que du kink et de la queue des profils.

Hane *et al.* [34] ont développé un modèle général de diffusion pour le Bore, où les paires BV n'ont pas été considérée. Ainsi, les espèces B^{-} , BI^{+} , I° , I^{+} , V° forment la base de ce modèle. De plus, pour les cas de diffusion en fortes concentrations, un modèle de cluster est utilisé, sur la base de Mathiot et Pfister: $B_s B_I$, mais les réactions de formation et de dissolution sont considérées en non-équilibre, ajou-

tant une équation supplémentaire au modèle. Les profils de Bore après implantations à faible et forte doses ont pu être reproduits par les simulations, et un bon accord a été obtenu avec les résultats expérimentaux. Ainsi, les phénomènes de diffusion transitoire du Bore sont modélisés et expliqués par le couplage important entre le Bore et les défauts ponctuels. Néanmoins, la validation de ce modèle est faite sur une température de recuit de 900°C dont les temps de diffusion n'excèdent pas 20 secondes. Dans le chapitre III, un tel modèle de fortes concentrations sera montré comme insuffisant pour décrire les phénomènes de diffusion dans ces conditions. En effet, on montrera que la dissolution de ce cluster, B_5B_I , est trop rapide par rapport aux observations expérimentales lorsque les temps de recuits sont importants.

Baccus *et al.* [35] ont développé un modèle général de diffusion en non-équilibre basé sur les équations définies en (51), pour les dopants Arsenic, Phosphore et Bore. Les paires dopants sont respectivement: pour l'Arsenic: AI^+ , AI^0 , AV^0 , AV^- , pour le Phosphore: PI^+ , PI^0 , PV^0 , PV^- , et pour le Bore: BI^- , BI^0 , BI^+ . Lorsque l'ensemble des espèces sont présentes au cours d'une étape de diffusion, le nombre total d'équations couplées est alors de 11 avec l'équation de Poisson donnant la concentration en électrons. Les espèces chargées sont considérées en équilibre avec leurs espèces correspondantes neutres. Ce modèle de diffusion est la base de l'étude présentée dans ce manuscrit et sera largement présenté dans la section II.C suivante.

II.B.5.b Concentrations initiales de défauts ponctuels

Ce niveau de modèle permet essentiellement de résoudre les problèmes de diffusions transitoires si toutefois les concentrations initiales de défauts ponctuels représentent correctement la distribution de ces défauts générés pendant les étapes d'implantations ioniques. En effet, la quantité de défauts ponctuels, fortement hors d'équilibre, a une importance capitale sur les résultats de simulations, car ils contrôlent directement le temps de saturation de diffusion transitoire. Tant que les concentrations de défauts ponctuels sont en hors équilibre, la diffusion des dopants est accélérée par les termes de couplages entre dopants, paires dopants-défauts et défauts ponctuels.

La détermination initiale des concentrations en défauts ponctuels est un problème car il n'existe aucun résultat expérimental donnant ces distributions. La

méthodologie alors adoptée est d'estimer ces concentrations, puis de comparer les résultats de simulations et expérimentaux après recuits thermiques. Néanmoins, cette méthode n'est pas absolue car il peut y avoir d'autres contributions, tel que les défauts étendus ayant une cinétique moins rapide que celle des défauts ponctuels [36] et pouvant aussi avoir des effets importants. Deux méthodes existent pour déterminer ces concentrations initiales de défauts ponctuels. La première est très simple puisqu'elle consiste à multiplier le profil de dopage implanté par un facteur empirique donnant la concentration de défauts ponctuels. Par exemple, le "+1 model" [37] considère que chaque atome implanté occupe un site substitutionnel et déplace un atome de silicium en site interstitiel. Cette formulation correspond à une distribution de défauts ponctuels identique à celle du profil de dopage implanté. Ceci ne semble pas tout à fait convenir pour tous les types de dopants. En effet, si l'Arsenic et le Bore sont implantés séparément et dans des conditions identiques, on pourrait s'attendre à obtenir des profils de défauts ponctuels différents pour ces deux implantations à cause des fortes disparités de masse atomique entre ces deux ions. Pour ce modèle empirique simple, il est préférable d'utiliser un facteur empirique sans qu'il y ait une relation évidente entre ce facteur et les paramètres d'implantations (dose, énergie et type de dopant).

La deuxième méthode permettant de déterminer la distribution des défauts ponctuels après une étape d'implantation ionique est basée sur des calculs de type Monte Carlo [38-40]. La figure 6 représente les distributions de défauts ponctuels selon les calculs de Hobler *et al.* [38] (les concentrations des interstitiels et des lacunes sont identiques) correspondant à deux implantations ioniques de Bore (35keV, 1.10^{14} at./cm²) et d'Arsenic (150keV, 1.10^{14} at/cm²). Les profils de défauts ponctuels venant de l'implantation de l'Arsenic sont supérieurs d'au moins une décade par rapport à ceux venant de l'implantation de Bore. Ceci montre l'effet de la différence de masse atomique entre l'Arsenic, 75, et le Bore, 11. Néanmoins, ces profils de défauts ponctuels sont surestimés, surtout dans des conditions de fortes doses d'implantations. En effet, lors des étapes d'implantations, il y a un échauffement local du substrat favorisant des réactions cinétiques rapides entre les défauts ponctuels, telle que la recombinaison bimoléculaire des défauts ponctuels (1) [29]. De plus, la formation de défauts étendus (agglomérats de défauts ponctuels) peut apparaître ayant pour conséquence d'une part de réduire de façon significative la population de défauts ponctuels, et d'autre part de jouer un rôle important sur la diffusion des dopants [36].

Ce problème de détermination des concentrations de défauts ponctuels est en fait un problème général de conditions initiales pour la simulation. En effet, juste après implantation, les atomes de dopants peuvent être considérés soit en site substitutionnel ou en site interstitiel, sous la forme de paire dopant-défauts ponctuels. La première configuration se rapportant à une complète activation du profil de dopage implanté ne semble pas correspondre aux observations expérimentales, puisqu'une très forte résistivité de la couche implantée est observée. De plus, il n'est pas évident qu'après un bombardement ionique les atomes dopants ont une préférence pour se placer en site substitutionnel. Cependant, dans certaines configurations d'implantations où le silicium est fortement endommagé, une forte activation du profil de dopage est observée pendant les toutes premières étapes d'un recuit thermique même à de très faibles températures. Nous proposerons alors une méthode de détermination de conditions initiales pour la simulation dans le chapitre III.

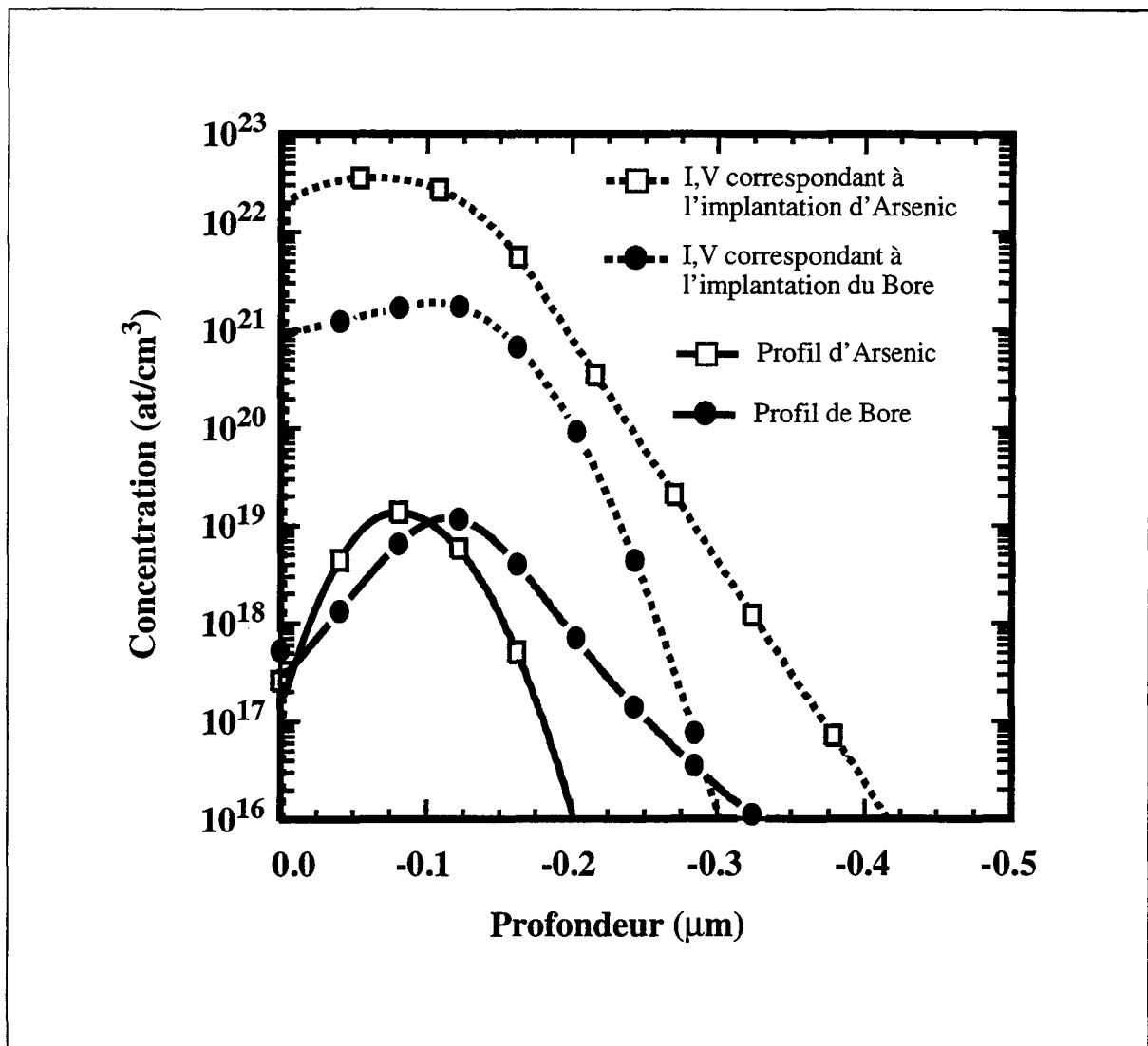


Figure 6. Distributions des défauts ponctuels (I,V) calculés par des méthodes de Monte Carlo [38] en fonction de deux types d'implantations: Bore à une dose de 1.10^{14} at/cm² et une énergie de 35keV, et Arsenic à 1.10^{14} at/cm² et 150keV.

II.C Modèle général de diffusion en non-équilibre

Cette section présente un modèle de diffusion général prenant en compte l'ensemble des mécanismes entre dopants et défauts ponctuels en non-équilibre [35]. Les dopants concernés sont principalement l'Arsenic, le Phosphore et le Bore. La diffusion de l'Antimoine est considérée selon une formulation macroscopique de l'équation de diffusion (section II.B.1) pour essentiellement deux raisons. D'une part, les phénomènes de diffusion anormaux associés à l'Antimoine sont bien moins importants que ceux observés expérimentalement pour les trois autres dopants, et d'autre part, les applications présentées dans cette étude ne concernent pas la diffusion de l'Antimoine. Ce modèle de diffusion général est la base de l'étude présentée dans ce manuscrit, car il permet tout d'abord de contenir un grand nombre de mécanismes physiques de diffusion, puis de permettre d'étudier des phénomènes de diffusion dans des conditions autres que celles en faibles concentrations (chapitre III).

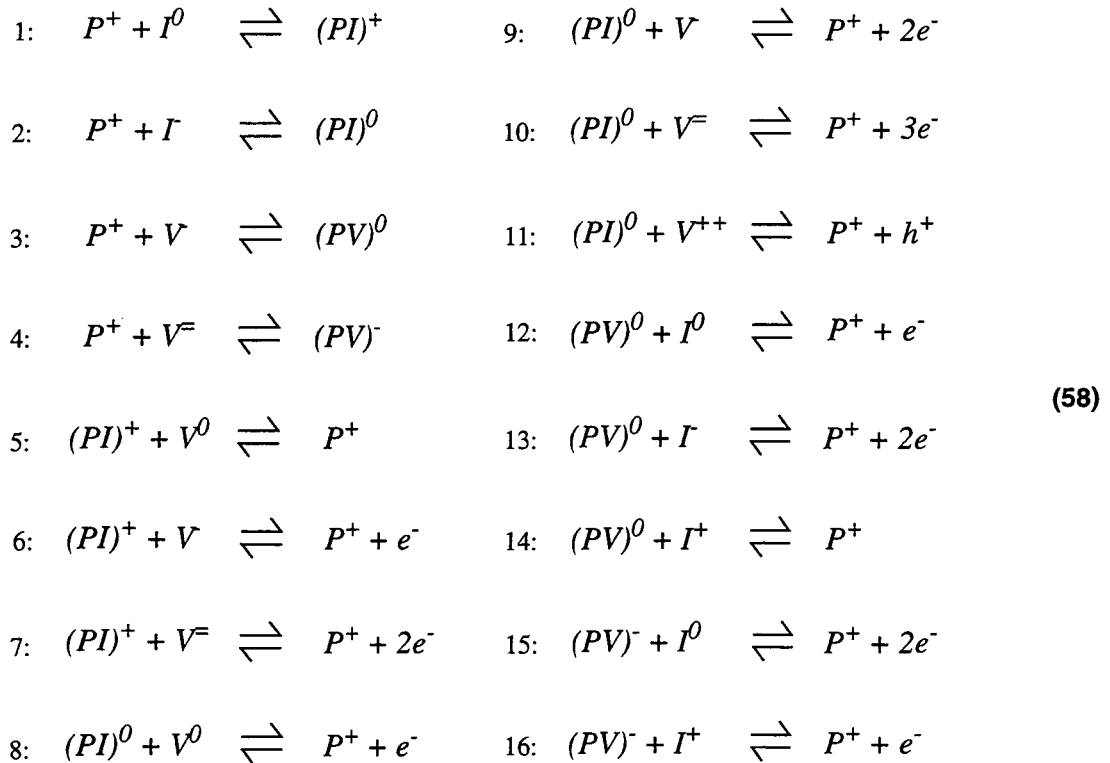
La présentation de ce modèle de diffusion en non-équilibre est organisée en trois parties. Tout d'abord, les réactions entre dopants et défauts ponctuels, incluant les états de charges, sont la base des équations de diffusion des différentes espèces. Puis, les méthodes numériques permettant d'obtenir les évolutions de l'ensemble des profils des espèces constituent la deuxième sous-section. Et finalement, la troisième sous-section présente la détermination des différents paramètres nécessaires dans ce modèle à partir de profils expérimentaux dans des conditions de prédépôts à différentes températures et temps de recuits.

II.C.1 Equations de diffusion du modèle général

Cette sous-section est organisée en quatre parties. Les équations de diffusions seront dérivées, dans une première partie, pour les dopants de type donneur (Arsenic et Phosphore), puis dans une deuxième partie, pour le dopant de type accepteur, le Bore. La troisième partie concernera les équations de diffusion des défauts ponctuels, incluant l'ensemble des contributions des dopants en présence. Finalement, la méthode de résolution de l'équation de Poisson fera l'objet de la quatrième partie.

II.C.1.a Cas de l'Arsenic et du Phosphore

La diffusion de l'Arsenic et du Phosphore est assistée des interstitiels, I , et des lacunes, V , dans leurs différents états de charges (8). Les paires dopants-défauts définies par les réactions entre dopants et défauts ponctuels sont pour l'Arsenic: AI^+ , AI^0 , AV^0 , AV^- et pour le Phosphore: PI^+ , PI^0 , PV^0 , PV^- , en accord avec les espèces considérées par Mathiot *et al.* [15], et Dunham [33]. Etant donné que l'ensemble des réactions utilisées pour le Phosphore est identique à celui pour l'Arsenic, le cas du Phosphore sera traité uniquement par la suite. En effet, l'ensemble des équations ainsi dérivé peut être redéfini pour l'Arsenic en changeant les indexes "P" en "As". Les mécanismes de diffusion du Phosphore sont définies à travers les 16 réactions suivantes:



Les termes cinétiques de génération-recombinaison de chacune des réactions décrites ci-dessus sont exprimés de façon générale selon (2-6). Par exemple, ces termes sont écrits pour les réactions 2, 4, 11 et 15, en tenant compte des différents états de charges des défauts ponctuels:

$$\begin{aligned}
(G-R)_2 &= K_2^f \cdot C_P \cdot \bar{\gamma} \cdot \frac{n}{n_i} \cdot C_{PI^0} - K_2^r \cdot C_{PI^0} \\
(G-R)_4 &= K_4^f \cdot C_P \cdot \delta^- \cdot \left(\frac{n}{n_i}\right)^2 \cdot C_{PV^0} - K_4^r \cdot C_{PV^0} \\
(G-R)_{11} &= K_{11}^f \cdot C_{PI^0} \cdot \delta^{++} \cdot \left(\frac{p}{n_i}\right)^2 \cdot C_{V^0} - K_{11}^r \cdot C_P \cdot \frac{p}{n_i} \\
(G-R)_{15} &= K_{15}^f \cdot C_{PV^0} \cdot C_{PI^0} - K_{15}^r \cdot C_P \cdot \left(\frac{n}{n_i}\right)^2
\end{aligned} \tag{59}$$

Les concentrations des paires PI^+ et PV^- sont exprimées en fonction des concentrations de leurs espèces neutres correspondantes en considérant les équilibres des réactions 1, 2 pour la paire PI^+ , et 3, 4 pour la paire PV^- :

$$\begin{aligned}
C_{PI^+} &= \exp\left(\frac{E_{PI^+} - E_{PI^0}}{kT}\right) \cdot \frac{1}{\bar{\gamma}} \cdot \frac{p}{n_i} \cdot C_{PI^0} = K_{PI^+} \cdot \frac{p}{n_i} \cdot C_{PI^0} \\
C_{PV^-} &= \exp\left(\frac{E_{PV^-} - E_{PV^0}}{kT}\right) \cdot \frac{\delta^-}{\delta^-} \cdot \frac{n}{n_i} \cdot C_{PV^0} = K_{PV^-} \cdot \frac{n}{n_i} \cdot C_{PV^0}
\end{aligned} \tag{60}$$

Les coefficients direct et inverse des réactions dont les termes cinétiques sont définis en (59) sont donnés par les relations (52-55) incluant les états de charge des différentes espèces:

$$\begin{aligned}
K_2^f &= 4 \cdot \pi \cdot r \cdot D_I & K_2^r &= \frac{n_H}{4} \cdot K_2^f \cdot \exp\left(-\frac{E_{PI^0}}{kT}\right) \\
K_4^f &= 4 \cdot \pi \cdot r \cdot D_V & K_4^r &= \frac{n_H}{4} \cdot K_4^f \cdot \exp\left(-\frac{E_{PV^-}}{kT}\right) \\
K_{11}^f &= 4 \cdot \pi \cdot r \cdot (D_{PI^0} + D_V) & K_{11}^r &= \frac{4}{n_H} \cdot K_{11}^f \cdot \bar{\gamma} \cdot \delta^{++} \cdot C_{I^*} \cdot C_{V^*} \cdot \exp\left(\frac{E_{PI^0}}{kT}\right) \\
K_{15}^f &= 4 \cdot \pi \cdot r \cdot (D_{PV^-} + D_I) & K_{15}^r &= \frac{4}{n_H} \cdot K_{15}^f \cdot \delta^- \cdot C_{I^*} \cdot C_{V^*} \cdot \exp\left(\frac{E_{PV^-}}{kT}\right)
\end{aligned} \tag{61}$$

Afin de limiter le nombre de paramètres, nous avons considéré, et ceci dans tous les traitements qui suivront par la suite, que les coefficients de diffusion des défauts ponctuels chargés sont égaux à ceux des défauts ponctuels neutres:

$$D_I = D_{I^0} = D_{I^-} = D_{I^+} \quad D_V = D_{V^0} = D_{V^-} = D_{V^+} = D_{V^{++}} \quad (62)$$

Cette considération a été largement utilisée dans la littérature (par exemple [15,32-34]). Les équations de diffusion pour le Phosphore et les paires Phosphore-défauts ponctuels sont écrits simplement:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_P}{\partial t} &= - \sum_{i=1}^4 (G-R)_i + \sum_{i=5}^{16} (G-R)_i \\ \frac{\partial C_{PI}}{\partial t} &= \nabla \left(D_{PI} \cdot \nabla C_{PI^0} \right) + (G-R)_1 + (G-R)_2 - \sum_{i=5}^{11} (G-R)_i \\ \frac{\partial C_{PV}}{\partial t} &= \nabla \left(D_{PV} \cdot \nabla C_{PV^0} \right) + (G-R)_3 + (G-R)_4 - \sum_{i=12}^{16} (G-R)_i \end{aligned} \quad (63)$$

Les coefficients de diffusion des paires PI et PV définis dans (63) sont fonction des concentrations en électrons et trous:

$$D_{PI} = D_{PI^0} + K_{PI^+} \cdot \frac{p}{n_i} \cdot D_{PI^+} \quad D_{PV} = D_{PV^0} + K_{PV^-} \cdot \frac{n}{n_i} \cdot D_{PV^-} \quad (64)$$

Une des difficultés de ce modèle réside dans l'évaluation des termes contenant les dérivées temporelles des concentration en électrons et trous, venant des dérivées temporelles des concentrations totales des paires PI et PV (63):

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{PI}}{\partial t} &= \frac{\partial C_{PI^0}}{\partial t} + \frac{\partial C_{PI^+}}{\partial t} = \left(1 + K_{PI^+} \cdot \frac{p}{n_i} \right) \cdot \frac{\partial C_{PI^0}}{\partial t} + K_{PI^+} \cdot \frac{C_{PI^0}}{n_i} \cdot \frac{\partial p}{\partial t} \\ \frac{\partial C_{PV}}{\partial t} &= \frac{\partial C_{PV^0}}{\partial t} + \frac{\partial C_{PV^-}}{\partial t} = \left(1 + K_{PV^-} \cdot \frac{n}{n_i} \right) \cdot \frac{\partial C_{PV^0}}{\partial t} + K_{PV^-} \cdot \frac{C_{PV^0}}{n_i} \cdot \frac{\partial n}{\partial t} \end{aligned} \quad (65)$$

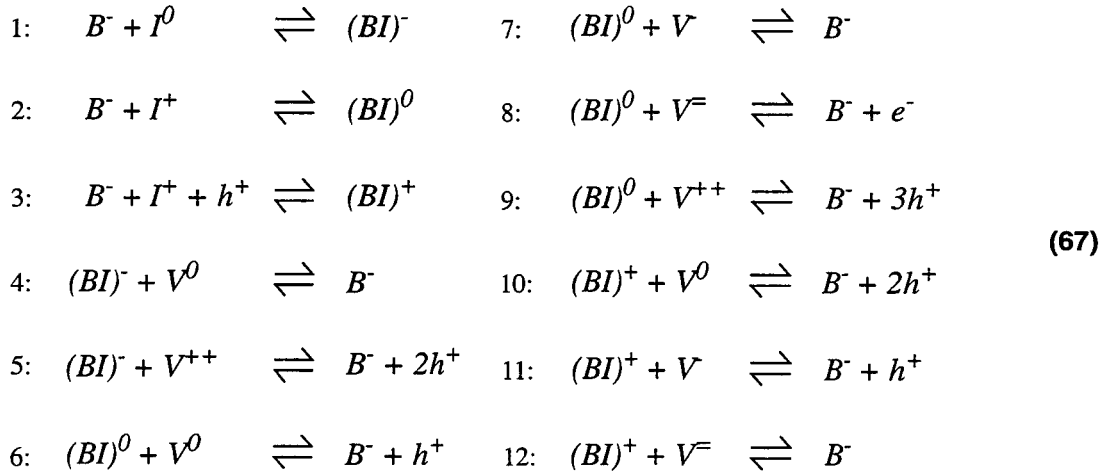
Il existe très peu d'informations dans la littérature pour évaluer ces termes. Mulvaney et Richardson [30-32] ont dérivé ce terme en considérant les réactions pour lesquelles les électrons, et trous, interviennent pour garantir l'électroneutralité (57). De la même manière, nous avons calculé la dérivée temporelle de la concentration en électrons en considérant la réaction 11 pour la paire PI et les réactions 12, 13, 15, 16 pour la paire PV (58). Le terme cinétique contenant le paramètre K_{neu} dans

(57) n'est pas pris en compte puisque la concentration en électrons est calculé en résolvant l'équation de Poisson avec la statistique de Boltzmann à chaque instant d'une étape de diffusion. Nous obtenons ainsi les relations:

$$\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial t} &= (G-R)_{11} \\ \frac{\partial n}{\partial t} &= (G-R)_{12} + 2 \cdot (G-R)_{13} + 2 \cdot (G-R)_{15} + (G-R)_{16} \end{aligned} \tag{66}$$

II.C.1.b Cas du Bore

La formulation des différentes équations de diffusion est basée sur le même principe que pour un dopant de type donneur. Packan et Plummer [14] ont observé expérimentalement que les lacunes ont une influence mineure sur la diffusion du Bore dans les conditions d'oxydation à 1100°C. De plus, Fahey *et al.* [13] et Cowern *et al.* [41,42] ont conclu, selon d'autres résultats expérimentaux, que la diffusion du Bore se fait essentiellement avec l'aide des interstitiels. Nichols *et al.* [43] ont déduit par des calculs théoriques que la paire *BV* n'est pas une espèce stable pour la diffusion (l'énergie de liaison calculée de la paire *BV* est inférieure à l'énergie de migration estimée). Nous avons néanmoins implémenté les contributions des paires *BI* et *BV* à la diffusion du Bore, et nous n'avons pas trouvé de réels avantages à considérer ces deux espèces. En effet, les simulations donnent les mêmes résultats en considérant les paires *BI,BV* et les paires *BI* seules dans les conditions intrinsèque et extrinsèque de prédépot. De plus, Park *et al.* [28] ont considéré une énergie de liaison de la paire *BV* (0.8eV) bien inférieure à celle de la paire *BI* (1.52eV). Donc, pour que la paire *BV* ait une contribution non négligeable à la diffusion du Bore, il faut que son coefficient de diffusion ait une valeur bien plus grande que celle de la paire *BI*, ce qui n'est pas le cas. En conclusion, seules les paires Bore-interstitiels seront considérées dans cette étude. De plus, en ce qui concerne ces paires, l'espèce neutre a été observée comme étant métastable, parce qu'elle présente une propriété d'être un centre de type U-négatif [44]. Néanmoins, ce point sera discuté plus longuement dans la section II.C.3.c, et nous considérons pour l'instant les paires *BI*⁻, *BI*⁰ et *BI*⁺. Ainsi, l'ensemble des réactions utilisées pour la diffusion du Bore couplée avec les défauts ponctuels est:



Les termes de génération-recombinaison sont exprimés de la même façon que pour ceux du Phosphore (59), et par simplicité ils ne sont écrits que pour les réactions 2, 3, 9 et 11:

$$\begin{aligned}
(G-R)_2 &= K_2^f \cdot C_B \cdot \gamma^+ \cdot \frac{p}{n_i} \cdot C_{I^0} - K_2^r \cdot C_{BI^0} \\
(G-R)_3 &= K_3^f \cdot C_B \cdot \gamma^+ \cdot \frac{p}{n_i} \cdot C_{I^0} \cdot \frac{p}{n_i} - K_3^r \cdot C_{BI^+} \\
(G-R)_9 &= K_{12}^f \cdot C_{BI^0} \cdot \delta^{++} \cdot \left(\frac{p}{n_i}\right)^2 \cdot C_{V^0} - K_9^r \cdot C_B \cdot \left(\frac{p}{n_i}\right)^3 \\
(G-R)_{11} &= K_{11}^f \cdot C_{BI^+} \cdot \delta^- \cdot \frac{n}{n_i} \cdot C_{V^0} - K_{11}^r \cdot C_B \cdot \frac{p}{n_i}
\end{aligned} \tag{68}$$

Les concentrations des paires BI chargées sont données par les relations suivantes en considérant les équilibres des réactions 1, 2 pour la paire BI^- et 2, 3 pour la paire BI^+ :

$$\begin{aligned}
C_{BI^-} &= \exp\left(\frac{E_{BI^-} - E_{BI^0}}{kT}\right) \cdot \frac{1}{\gamma^+} \cdot \frac{n}{n_i} \cdot C_{BI^0} = K_{BI^-} \cdot \frac{n}{n_i} \cdot C_{BI^0} \\
C_{BI^+} &= \exp\left(\frac{E_{BI^+} - E_{BI^0}}{kT}\right) \cdot \frac{p}{n_i} \cdot C_{BI^0} = K_{BI^+} \cdot \frac{p}{n_i} \cdot C_{BI^0}
\end{aligned} \tag{69}$$

Les coefficients cinétiques des termes de génération-recombinaison décrits dans (68) sont pour les réactions 2, 3, 9, 11:

$$\begin{aligned}
K_2^f &= 4 \cdot \pi \cdot r \cdot D_I & K_2^r &= \frac{n_H}{4} \cdot K_2^f \cdot \exp\left(-\frac{E_{BI^0}}{kT}\right) \\
K_3^f &= 4 \cdot \pi \cdot r \cdot D_I & K_3^r &= \frac{n_H}{4} \cdot K_3^f \cdot \exp\left(-\frac{E_{BI^+}}{kT}\right) \\
K_9^f &= 4 \cdot \pi \cdot r \cdot (D_{BI^0} + D_V) & K_9^r &= \frac{4}{n_H} \cdot K_9^f \cdot \gamma^+ \cdot \delta^{++} \cdot C_{I^*} \cdot C_{V^*} \cdot \exp\left(\frac{E_{BI^0}}{kT}\right) \\
K_{11}^f &= 4 \cdot \pi \cdot r \cdot (D_{BI^+} + D_V) & K_{11}^r &= \frac{4}{n_H} \cdot K_{11}^f \cdot \gamma^+ \cdot \delta^- \cdot C_{I^*} \cdot C_{V^*} \cdot \exp\left(\frac{E_{BI^+}}{kT}\right)
\end{aligned} \tag{70}$$

Les équations de diffusion couplées du modèle général deviennent pour le Bore en considérant chacune des réactions en non-équilibre:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial C_B}{\partial t} &= - \sum_{i=1}^3 (G-R)_i + \sum_{i=4}^{12} (G-R)_i \\
\frac{\partial C_{BI}}{\partial t} &= \nabla \left(D_{BI} \cdot \nabla C_{BI^0} \right) + \sum_{i=1}^3 (G-R)_i - \sum_{i=4}^{12} (G-R)_i
\end{aligned} \tag{71}$$

où D_{BI} est le coefficient de diffusion fonction des concentrations en électrons et trous:

$$D_{BI} = D_{BI^0} + K_{BI^-} \cdot \frac{n}{n_i} \cdot D_{BI^-} + K_{BI^+} \cdot \frac{p}{n_i} \cdot D_{BI^+} \tag{72}$$

La concentration totale des paires Bore-interstitiels est aussi fonction des concentrations en porteurs selon (69). La dérivée temporelle de cette concentration totale devient:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial C_{BI}}{\partial t} &= \frac{\partial C_{BI^0}}{\partial t} + \frac{\partial C_{BI^-}}{\partial t} + \frac{\partial C_{BI^+}}{\partial t} \\
\frac{\partial C_{BI}}{\partial t} &= \left(1 + K_{BI^-} \cdot \frac{n}{n_i} + K_{BI^+} \cdot \frac{p}{n_i} \right) \cdot \frac{\partial C_{BI^0}}{\partial t} + K_{BI^-} \cdot \frac{C_{BI^0}}{n_i} \cdot \frac{\partial n}{\partial t} + K_{BI^+} \cdot \frac{C_{BI^0}}{n_i} \cdot \frac{\partial p}{\partial t}
\end{aligned} \tag{73}$$

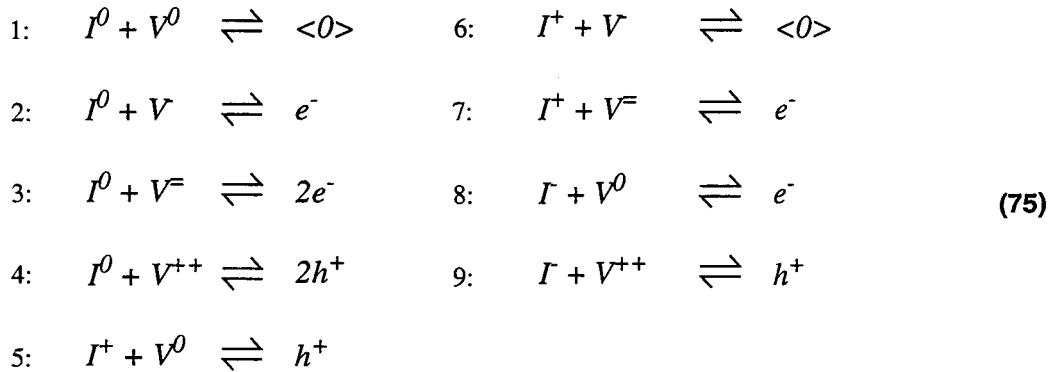
où les termes contenant les dérivées temporelles des électrons et trous sont écrits de la même façon que pour le Phosphore (66):

$$\frac{\partial n}{\partial t} = (G-R)_8 \quad (74)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = - (G-R)_3 + 2 \cdot (G-R)_5 + (G-R)_6 + 3 \cdot (G-R)_9 + 2 \cdot (G-R)_{10} + (G-R)_{11}$$

II.C.1.c Cas des défauts ponctuels

Les réactions ne concernant que les défauts ponctuels sont des réactions de recombinaison bimoléculaire représentant les mécanismes d'annihilation des défauts ponctuels. Ces réactions sont au nombre de 9, considérant que les réactions entre espèces de charge de même signe ne sont pas prise en compte à cause des phénomènes de répulsion électrostatique:



où $\langle 0 \rangle$ dénote le réseau cristallin. Le terme cinétique de recombinaison bimoléculaire est défini en considérant qu'à l'équilibre thermodynamique le terme $(G-R)_{BR}$ est nul [1]:

$$\begin{aligned}
 (G-R)_{BR} = & K_{BR} \cdot \left(1 + \delta^- \cdot \frac{n}{n_i} + \delta^= \cdot \left(\frac{n}{n_i} \right)^2 + \delta^{++} \cdot \left(\frac{p}{n_i} \right)^2 + \gamma^+ \cdot \frac{p}{n_i} + \right. \\
 & \left. \gamma^+ \cdot \delta^- + \gamma^+ \cdot \delta^= \cdot \frac{n}{n_i} + \gamma^- \cdot \frac{n}{n_i} + \gamma^- \cdot \delta^{++} \cdot \frac{p}{n_i} \right) \cdot \left(C_{I^0} \cdot C_{V^0} - C_{I^+} \cdot C_{V^-} \right)
 \end{aligned} \quad (76)$$

où K_{BR} est le coefficient des réactions bimoléculaires, défini en considérant une barrière d'énergie de recombinaison, $\Delta E_{I,V}$ (section II.B.5.a):

$$K_{BR} = 4 \cdot \pi \cdot r \cdot (D_I + D_V) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{I,V}}{kT}\right) \quad (77)$$

Par analogie, nous avons considéré cette barrière d'énergie aussi pour l'ensemble des réactions de recombinaison entre paires dopant-défauts et défauts ponctuels. En effet, lorsque les équilibres des mécanismes de Kick-Out, (KO), et lacunaires, (VM), sont atteints, les mécanismes de recombinaison des paires dopant-défauts évoluent de la même façon que le mécanisme de recombinaison bimoléculaire. Ainsi, les termes de génération-recombinaison des réactions (FT) et (DM) sont modifiés pour les trois dopants:

$$\begin{aligned} (G-R)_{5..16}^{As,P} &= (G-R)_{5..16}^{As,P} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{I,V}}{kT}\right) \\ (G-R)_{4..12}^B &= (G-R)_{4..12}^B \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{I,V}}{kT}\right) \end{aligned} \quad (78)$$

Les équations des interstitiels et des lacunes, en incluant l'ensemble des termes cinétiques pour les trois dopants, As, P et B, sont les suivantes:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_I}{\partial t} &= \nabla \left(\left(1 + \gamma^- \cdot \frac{n}{n_i} + \gamma^+ \cdot \frac{p}{n_i} \right) \cdot D_I \cdot \nabla C_{I\rho} \right) \\ &\quad - \sum_{i=1}^2 \left((G-R)_i^{As} + (G-R)_i^P \right) - \sum_{i=12}^{16} \left((G-R)_i^{As} + (G-R)_i^P \right) \\ &\quad - \sum_{i=1}^3 \left((G-R)_i^B \right) - (G-R)_{BR} \end{aligned} \quad (79)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_V}{\partial t} &= \nabla \left(\left(1 + \delta^- \cdot \frac{n}{n_i} + \delta^= \cdot \left(\frac{n}{n_i} \right)^2 + \delta^{++} \cdot \left(\frac{p}{n_i} \right)^2 \right) \cdot D_V \cdot \nabla C_{V\rho} \right) \\ &\quad - \sum_{i=3}^{11} \left((G-R)_i^{As} + (G-R)_i^P \right) - \sum_{i=4}^{12} \left((G-R)_i^B \right) - (G-R)_{BR} \end{aligned}$$

Les termes des cotés gauches des égalités dans les équations définies en (79) sont calculés en considérant les dérivées temporelles des concentrations en électrons et trous. Ces dernières sont déterminées de la même façon que pour celles des paires dopants-défauts en incluant l'ensemble des termes de génération-recombinaison pour les trois dopants:

- pour les interstitiels:

$$\frac{\partial C_I}{\partial t} = \left(1 + \gamma^- \cdot \frac{n}{n_i} + \gamma^+ \cdot \frac{p}{n_i} \right) \cdot \frac{\partial C_{I^0}}{\partial t} + \gamma^- \cdot \frac{C_{I^0}}{n_i} \cdot \frac{\partial n}{\partial t} + \gamma^+ \cdot \frac{C_{I^0}}{n_i} \cdot \frac{\partial p}{\partial t} \quad (80)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} = & K_{BR} \cdot \left(\delta^- \cdot \frac{n}{n_i} + 2 \cdot \delta^= \cdot \left(\frac{n}{n_i} \right)^2 + \gamma^+ \cdot \delta^= \cdot \frac{n}{n_i} + \gamma^- \cdot \frac{n}{n_i} \right) \cdot \left(C_{I^0} \cdot C_{V^0} - C_{I^*} \cdot C_{V^*} \right) + \\ & (G-R)_{12}^{As} + 2 \cdot (G-R)_{13}^{As} + 2 \cdot (G-R)_{15}^{As} + (G-R)_{16}^{As} + \\ & (G-R)_{12}^P + 2 \cdot (G-R)_{13}^P + 2 \cdot (G-R)_{15}^P + (G-R)_{16}^P \end{aligned} \quad (81)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = K_{BR} \cdot \left(2 \cdot \delta^{++} \cdot \left(\frac{p}{n_i} \right)^2 + \gamma^+ \cdot \frac{p}{n_i} + \gamma^- \cdot \delta^{++} \cdot \frac{p}{n_i} \right) \cdot \left(C_{I^0} \cdot C_{V^0} - C_{I^*} \cdot C_{V^*} \right) - (G-R)_2^B \quad (82)$$

- et pour les lacunes:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_V}{\partial t} = & \left(1 + \delta^- \cdot \frac{n}{n_i} + \delta^= \cdot \left(\frac{n}{n_i} \right)^2 + \delta^{++} \cdot \left(\frac{p}{n_i} \right)^2 \right) \cdot \frac{\partial C_{V^0}}{\partial t} + \\ & \left(\delta^- + 2 \cdot \delta^= \cdot \frac{n}{n_i} \right) \cdot \frac{C_{I^0}}{n_i} \cdot \frac{\partial n}{\partial t} + 2 \cdot \delta^{++} \cdot \frac{p}{n_i} \cdot \frac{C_{I^0}}{n_i} \cdot \frac{\partial p}{\partial t} \end{aligned} \quad (83)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} = & K_{BR} \cdot \left(\delta^- \cdot \frac{n}{n_i} + 2 \cdot \delta^= \cdot \left(\frac{n}{n_i} \right)^2 + \gamma^+ \cdot \delta^= \cdot \frac{n}{n_i} + \gamma^- \cdot \frac{n}{n_i} \right) \cdot \left(C_{I^0} \cdot C_{V^0} - C_{I^*} \cdot C_{V^*} \right) + \\ & (G-R)_6^{As} + 2 \cdot (G-R)_7^{As} + (G-R)_8^{As} + 2 \cdot (G-R)_9^{As} + 3 \cdot (G-R)_{10}^{As} + \\ & (G-R)_6^P + 2 \cdot (G-R)_7^P + (G-R)_8^P + 2 \cdot (G-R)_9^P + 3 \cdot (G-R)_{10}^P + \\ & (G-R)_8^B \end{aligned} \quad (84)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = K_{BR} \cdot \left(2 \cdot \delta^{++} \cdot \left(\frac{p}{n_i} \right)^2 + \gamma^+ \cdot \frac{p}{n_i} + \gamma^- \cdot \delta^{++} \cdot \frac{p}{n_i} \right) \cdot \left(C_{I^0} \cdot C_{V^0} - C_{I^*} \cdot C_{V^*} \right) -$$

$$(G-R)_2^B + 2 \cdot (G-R)_5^B + (G-R)_6^B + 3 \cdot (G-R)_9^B +$$

$$2 \cdot (G-R)_{10}^B + (G-R)_{11}^B + (G-R)_{11}^{As} + (G-R)_{11}^P \quad (85)$$

II.C.1.d Détermination des concentrations en porteurs libres

La dernière équation constituant ce modèle général de diffusion des dopants en condition de non-équilibre est celle qui permet de retrouver les concentrations en électrons et trous. Ces dernières sont déterminées en résolvant l'équation de Poisson avec la statistique de Boltzmann:

$$\Delta \psi = -\frac{\rho}{\epsilon_{Si}} \quad \psi = \frac{kT}{q} \cdot \ln \left(\frac{n}{n_i} \right) \quad n \cdot p = n_i^2 \quad (86)$$

où ρ désigne la quantité de charge électrique, fonction des différentes impuretés ionisées:

$$\rho = n - \frac{n_i^2}{n} - C_{As} - C_P - C_{Sb} + C_B +$$

$$C_{AV^-} - C_{AI^+} + C_{PV^-} - C_{PI^+} + C_{BI^-} - C_{BI^+} +$$

$$C_{V^-} + C_{V^=} - C_{V^{++}} + C_{I^-} - C_{I^+} \quad (87)$$

Lorsque les conditions d'équilibres des mécanismes entre dopants et défauts ponctuels sont presque atteints, c'est à dire que les concentrations de défauts ponctuels et de paires dopants-défauts sont bien inférieures à celles des dopants en site substitutionnel, alors l'équation (87) est plus connue sous une forme classique ne comportant que les concentrations actives de dopants (en site substitutionnel).

II.C.2 Implémentation numérique

Les équations constituant ce modèle de diffusion, ainsi que l'algorithme permettant de résoudre ces équations fortement couplées, sont implémentées dans le simulateur technologique bi-dimensionnel multi-couches IMPACT4 (Isen Modeling Package of integrated Circuits Technology) [45,46], utilisant la méthode des éléments finis. IMPACT4 permet de simuler la plupart des étapes technologiques nécessaires dans la fabrication des circuits intégrés:

- Dépôt (Oxyde, Nitrure, Poly-silicium, Résine)
- Gravure
- Epitaxie
- Implantation ionique avec tilt
- Etapes d'oxydation et de nitruration
- Diffusion des dopants dans le silicium, l'oxyde, le nitrure et le poly-silicium. Deux modèles peuvent être utilisés: modèle de diffusion macroscopique "standard", et modèle en non-équilibre.

En ce qui concerne le modèle de diffusion en non-équilibre, seules les équations de diffusion des dopants sont résolues dans le silicium. Les équations impliquées dans ce modèle de diffusion sont fortement couplées par les termes cinétiques rendant la convergence du système plus difficile par rapport à un modèle de diffusion standard. Nous allons décrire la méthode numérique permettant de résoudre l'ensemble de ces équations couplées. Les méthodes de simulations des autres étapes technologiques sont reportées ailleurs [45,46].

Puisque nous allons nous intéresser à la contribution des défauts ponctuels à la diffusion des dopants sur les régions actives des dispositifs, la même précision des profils des différentes espèces doit être respectée. De ce fait, le même maillage est utilisé pour l'ensemble des espèces concernées. Deux problèmes couplés apparaissent pour résoudre l'ensemble des équations de diffusion: le premier est que ces équations sont non linéaires et fortement couplées. Le deuxième est que le choix du pas de temps doit être judicieux afin d'obtenir une convergence rapide du système. Les équations sont résolues par la méthode de Newton-Raphson (schéma implicite). Le pas de temps est sélectionné automatiquement fonction de l'état de convergence au pas de temps précédent [47]. Dans les applications de recuit rapide, RTA, juste après implantation ionique, le pas de temps initial est de l'ordre de 0.1 μ s, lorsque les réactions cinétiques fortement déséquilibrées sont dominantes, et

évoluent jusqu'à plusieurs secondes ou minutes une fois que les équilibres de ces réactions sont atteintes. Ces équations sont fortement couplées par les termes cinétiques dans les conditions de RTA, mais aussi lorsque les concentrations en dopants sont importantes. Ainsi, une grande précision est nécessaire sur le calcul des concentrations des différentes espèces. Pour ces cas de diffusion, le critère d'arrêt de convergence pour les boucles de Newton-Raphson est définie lorsque le changement relatif des concentrations ne dépasse pas 5.10^{-4} . La méthode de Newton-Raphson est utilisée non seulement pour calculer les concentrations des différentes espèces, mais aussi pour résoudre l'équation de Poisson. Par ailleurs, pour assurer une bonne stabilité numérique, la technique de mass-lumping est utilisée pour les termes temporels et cinétiques. En ce qui concerne la méthode de Newton-Raphson, de façon générale, les équations de diffusion des différentes espèces peuvent s'écrire en une équation du type:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla(D \cdot \nabla C) + K(C) \quad (88)$$

A l'itération n , le résidu de l'équation aux dérivées partielles, $E^n(C)$, est évalué selon:

$$E^n(C) = \left(\frac{\partial C}{\partial t} - \nabla(D \cdot \nabla C) - K(C) \right)^n \quad (89)$$

Par développement limité en C au premier ordre de $E^{n+1}(C)$:

$$E^{n+1}(C) = E^n(C) + \frac{\partial(E^n(C))}{\partial C} \cdot \Delta C \quad (90)$$

on calcule la quantité ΔC qui permet à l'itération suivante d'avoir un résidu nul (90):

$$\frac{\partial(E^n(C))}{\partial C} \cdot (-\Delta C) = E^n(C) \quad (91)$$

Puis à l'itération suivante, la concentration de l'espèce est recalculée par la résolution numérique de (91) tenant compte d'un paramètre de sous-relaxation, α :

$$C^{n+1} = C^n + \alpha \cdot \Delta C \quad (92)$$

Ce paramètre α peut prendre des valeurs entre 0.8 et 1., en fonction de l'état de convergence entre deux itérations successives. L'erreur relative en changement de concentration est évaluée à chaque itération du calcul sur tous les noeuds du maillage et pour toutes les espèces selon:

$$\varepsilon^n = \text{Max}\left(\left|\frac{\Delta C}{C}\right|\right) \quad (93)$$

Ainsi, les itérations de Newton-Raphson sont arrêtées lorsque cette erreur ne dépasse pas $5 \cdot 10^{-4}$, comme expliqué ci-dessus.

Le calcul du nouveau pas de temps est contrôlé par un paramètre, ω , fonction du comportement de la convergence du calcul effectué:

$$t_{i+1} - t_i = \omega \cdot (t_i - t_{i-1}) \quad (94)$$

Ce paramètre est évalué soit à l'ordre 1 ou à l'ordre 2. Le deuxième ordre est utilisé surtout pendant les toutes premières étapes du calcul, lorsque les termes cinétiques dominent les équations de diffusion. Puis, le passage au premier ordre se fait lorsque les équilibres entre les différents mécanismes sont atteints. En effet, par expérience, le deuxième ordre autorise de grands changements dans l'évaluation de ω , et lorsque l'équilibre de ces réactions est atteint, le nouveau pas de temps a tendance à augmenter fortement entraînant une augmentation prohibitive du nombre de boucles de Newton-Raphson. Le calcul de ω est donné par les relations [47]:

- à l'ordre 1:

$$\omega = \left(\frac{\varepsilon_{rel} \cdot C_i + \varepsilon_{abs}}{r}\right)^{1/2} \quad (95)$$

$$r = \frac{|C_{pred} - C_i| \cdot (t_i - t_{i-1})}{(t_i - t_{i-2})}$$

$$C_{pred} = \exp\left(\frac{\ln(C_{i-1}) - \ln(C_{i-2})}{t_{i-1} - t_{i-2}} \cdot (t_i - t_{i-1}) + \ln(C_{i-1})\right)$$

- à l'ordre 2:

$$\omega = \left(\frac{\varepsilon_{rel} \cdot C_i + \varepsilon_{abs}}{r} \right)^{1/3}$$

$$r = \frac{|C_{pred} - C_i|}{\left(\frac{1}{t_i - t_{i-1}} + \frac{1}{t_i - t_{i-2}} \right) \cdot (t_i - t_{i-3})} \quad (96)$$

$$C_{pred} = \exp\left(a \cdot t_i^2 + b \cdot t_i + c\right)$$

avec les termes a , b , et c définis ci-après:

$$a = \frac{1}{t_{i-1} - t_{i-3}} \cdot \left(\frac{\ln(C_{i-1}) - \ln(C_{i-2})}{t_{i-1} - t_{i-2}} - \frac{\ln(C_{i-2}) - \ln(C_{i-3})}{t_{i-2} - t_{i-3}} \right)$$

$$b = \frac{\ln(C_{i-1}) - \ln(C_{i-2})}{t_{i-1} - t_{i-2}} - a \cdot (t_{i-1} + t_{i-2}) \quad (97)$$

$$c = \ln(C_{i-1}) - b \cdot t_{i-1} - a \cdot t_{i-1}^2$$

où ε_{rel} , ε_{abs} sont les critères d'erreurs relatif et absolu (typiquement 10^{-3} et 10^{16}cm^{-3}), respectivement, C_{pred} est la concentration prédite au temps t_i (déterminée par une extrapolation linéaire ou parabolique du logarithme des concentrations aux instants précédents), et C_i est la concentration calculée après convergence à l'instant i . La valeur choisie du paramètre ω est bornée par les valeurs 0.5 et 2.0, en regard de l'évolution rapide de ce paramètre. Lorsque la convergence n'est pas atteinte au bout d'un nombre critique d'itérations de Newton-Raphson, le pas de temps est rejeté et le calcul recommence avec une même valeur de ω divisée par 2.

Les schémas couplés et découplés ont été comparés [35]. Il a été observé que les résultats obtenus par ces deux schémas sont identiques quelque soient les types de conditions (prédépot, diffusion après implantation). De plus, l'utilisation de l'un ou l'autre schéma n'apporte pas d'avantages en terme de temps CPU, sauf si le coefficient de la réaction bimoléculaire, K_{BR} , est initialisée à une forte valeur non physique pour lequel le schéma complet est avantageux. De plus, si les trois

dopants son concernés, le modèle de diffusion comporte 11 équations couplées (3:As, 3:P, 2:B, 2:I,V, 1:Poisson) nécessitant des ressources très importantes en taille mémoire. En conclusion, le schéma découplé est choisi pour résoudre l'ensemble des équations de diffusion impliqué dans ce modèle général de diffusion (figure 7). Par exemple, le temps CPU d'un cas de diffusion de Bore par prédépot à 850°C pendant 240 minutes et à une concentration de surface de 1.10^{20} at/cm³ est de 53 secondes sur une station de travail SUN de type SPARC10-41. Sur un cas de prédépot de Phosphore à 900°C pendant 240 minutes et à une concentration de surface de 1.4×10^{20} at/cm³ prend 200 secondes de temps CPU sur la même machine.

Finalement, les conditions aux limites utilisées pour toutes les simulations effectuées par la suite sont les suivantes, à la surface nous avons:

$$\frac{\partial C_{AI}}{\partial x} = \frac{\partial C_{AV}}{\partial x} = \frac{\partial n}{\partial x} = 0 \quad (98)$$

$$D_I \cdot \frac{\partial C_{I^{\rho}}}{\partial x} = K_{si} \cdot (C_{I^{\rho}} - C_{I^*}) \quad D_V \cdot \frac{\partial C_{V^{\rho}}}{\partial x} = K_{sv} \cdot (C_{V^{\rho}} - C_{V^*})$$

où C_{AI} , C_{AV} font référence aux concentrations de paires dopants-défauts, et K_{si} , K_{sv} sont les vitesses de recombinaisons à l'interface pour les interstitiels et lacunes, respectivement. Les valeurs des deux derniers paramètres sont suffisamment importantes pour assurer les valeurs d'équilibre des concentrations de défauts ponctuels à la surface.

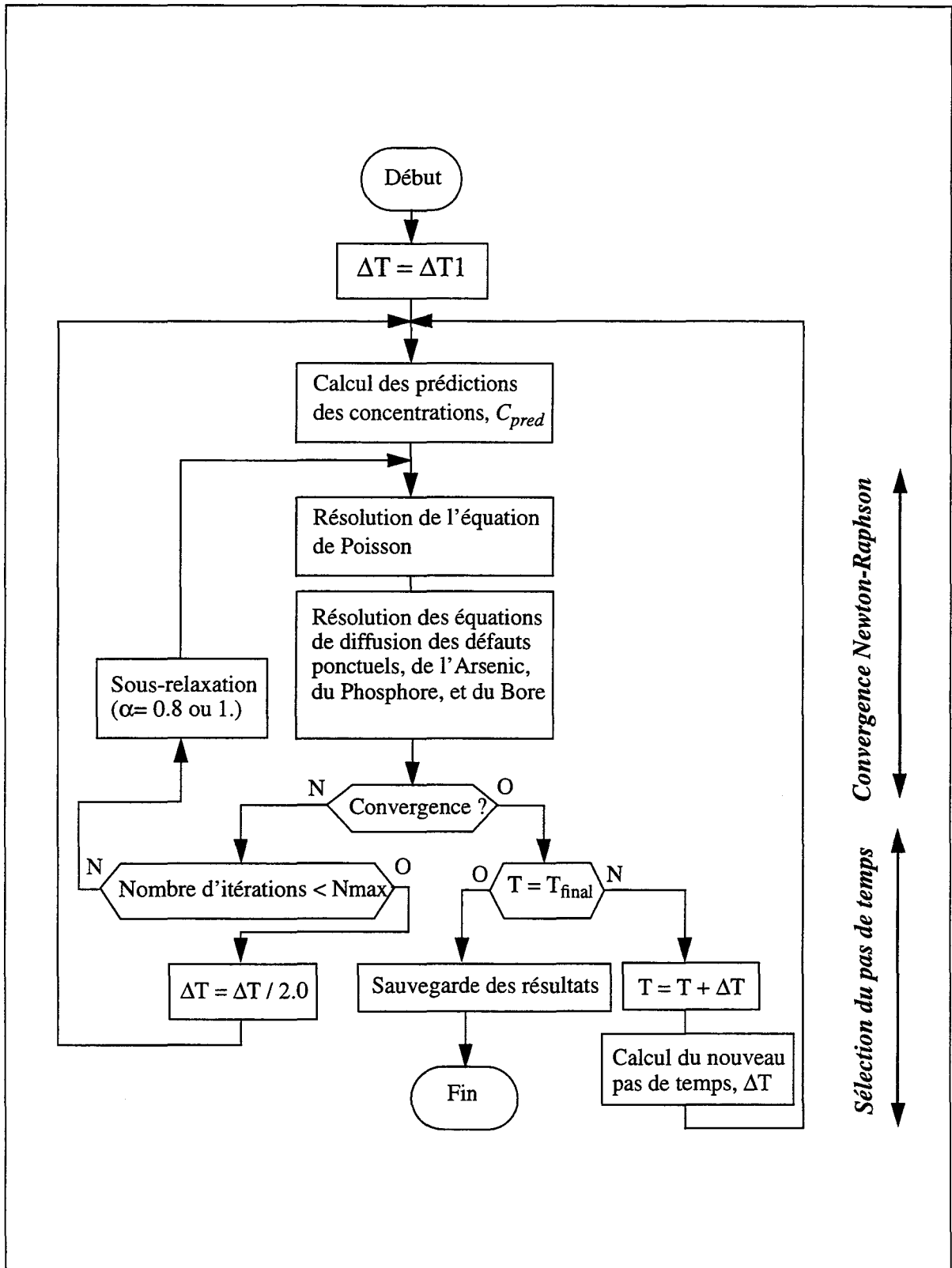


Figure 7. Schéma synoptique utilisé pour la résolution du système des équations de diffusion pour l'ensemble des dopants en présence selon un schéma découplé.

II.C.3 Calibration du modèle général de diffusion

Une des caractéristiques d'un tel modèle de diffusion est qu'il comporte un grand nombre de paramètres, montrant l'importance de décrire les procédures d'extractions, représenté par le tableau 3. Afin de limiter la détermination des valeurs de ces paramètres, un certain nombre de considérations a été fait. Tout d'abord, le rayon de capture, r (52), est choisie à la même valeur pour toutes les réactions utilisées dans ce modèle, puisqu'il a été montré que le changement de cette valeur a peu d'influence sur les résultats [15]. Concernant les états de charge des interstitiels et des lacunes, les valeurs d'énergies sont prises dans la littérature [1,15]. Comme le montre le tableau 3, une fois que les valeurs des paramètres concernant les défauts ponctuels sont choisies, le nombre total de paramètre à déterminer devient faible.

En ce qui concerne les paramètres de diffusion des dopants, il n'est pas possible de séparer les valeurs des énergies de liaison et celles des coefficients de diffusion des paires dopants-défauts. Il existe essentiellement deux contraintes concernant les valeurs d'énergie de liaison: d'une part elles doivent être supérieures aux valeurs limites reportées [50]. D'autre part, de trop fortes valeurs de ces énergies seraient responsable de concentrations de paires dopants défauts supérieures à celles des dopants, même en condition d'équilibre, ce qui ne représente pas la réalité.

TABLEAU 3. Procédure de détermination des valeurs des paramètres. Référence [35].

Paramètre	Procédure/Source
r	d'après Mathiot <i>et al.</i> [15]
C_I^*, D_I	d'après Bronner <i>et al.</i> [48]
C_V^*, D_V	d'après les relations de thermodynamique [31]
E_{AI}, E_{AV} D_{AI}, D_{AV}	par comparaison avec les résultats expérimentaux ou par un modèle macroscopique de diffusion dans des conditions de prédépôts [49]
$\Delta E_{I,V}$	dans des conditions de prédépôt en fortes concentrations et par diffusion après implantation ionique

De plus, en ce qui concerne la barrière d'énergie du mécanisme de recombinaison bimoléculaire, $\Delta E_{I,V}$, il a été trouvé que l'absence de cette barrière dans des conditions de prédépôts en fortes concentrations et de diffusion après implantation entraîne des résultats non physiques par les simulations. Par exemple, la concentration en lacunes peut descendre jusqu'à 6 décades en dessous de sa valeur d'équilibre à cause d'une trop forte valeur du terme cinétique de la recombinaison bimoléculaire. Par conséquent, nous avons choisi une valeur de cette barrière d'énergie, 0.5eV, qui doit être comparée à celle obtenue par une méthode théorique (1eV [43]) ou expérimentale (1.4eV [51]). Le tableau 4 résume les valeurs des paramètres utilisées pour ce modèle de diffusion.

TABLEAU 4. Valeurs des paramètres du modèle de diffusion

Paramètre	Valeur	Unité	Paramètre	Valeur	Unité
C_I^*	$5 \times 10^{22} \cdot \exp\left(-\frac{2.36 \text{ eV}}{kT}\right)$	at/cm ³	r	2.35	Å
D_I	$600 \cdot \exp\left(-\frac{2.44 \text{ eV}}{kT}\right)$	cm ² /s	$\Delta E_{I,V}$	0.5	eV
C_V^*	$3.85 \times 10^{23} \cdot \exp\left(-\frac{2.69 \text{ eV}}{kT}\right)$	at/cm ³	$E_C - E_V$	0.57	eV
D_V	$0.0027 \cdot \exp\left(-\frac{1.2 \text{ eV}}{kT}\right)$	cm ² /s	$E_C - E_{V=}$	0.11	eV
E_g	$1.46 - 2.97 \times 10^{-4} \cdot T$	eV	$E_{V+} - E_V$	0.05	eV
$N_V N_C$	0.57	-	$E_{V++} - E_V$	0.13	eV
$E_C - E_i$	$0.5 \cdot \left(E_g - \frac{kT}{q} \cdot \ln\left(\frac{N_V}{N_C}\right) \right)$	eV	$E_C - E_I$	0.32	eV
n_i	$1.01 \times 10^{17} \cdot \exp\left(-\frac{0.68 \text{ eV}}{kT}\right) \cdot T^{3/2}$	cm ⁻³	$E_{I+} - E_V$	0.40	eV

La détermination des coefficients de diffusion et des valeurs des énergies de diffusion pour l'Arsenic, le Phosphore et le Bore se fait essentiellement à partir des comparaisons avec des profils expérimentaux dans des conditions de prédépôts, limitant la contribution des défauts ponctuels à la diffusion (venant de bombardements ioniques par exemple). Les conditions initiales pour les simulations sont donc:

- à $t = 0s.$:
 - $C_{As, P, B}(x = 0) = C_{surface}$
 - $C_I(x) = C_I^*$ $C_V(x) = C_V^*$
- à $t > 0s.$:
 - $C_{As, P, B}(x = 0) = C_{surface}$
 - conditions aux limites définies en (98)

II.C.3.a Détermination des paramètres de l'Arsenic

Les paramètres du modèle général de diffusion sont obtenus par comparaison avec les résultats issus d'un modèle de diffusion standard dans des conditions de recuits à fortes températures et longs temps de diffusion. La méthodologie peut être appliquée pour l'ensemble des dopants, mais il est préférable de présenter d'abord les résultats pour l'Arsenic parce qu'il ne présente pas ou peu d'effets anormaux de diffusion comme ceux de kink et de longue queue du profil observés pour le Phosphore et le Bore.

La figure 8 représente les résultats de simulations obtenus avec deux modèles de diffusion: standard (modèle à l'équilibre: section II.B.1) et général dans des conditions de prédépôts. Les paramètres de diffusion pour l'Arsenic utilisés dans les simulations avec le modèle général sont déduits (tableau 5) afin d'obtenir le meilleur accord avec les résultats du modèle de diffusion standard dans des conditions intrinsèques de prédépôts à plusieurs temps et températures de recuit. La première courbe (Fig.8.A) montre les concentrations de toutes les espèces: dopants et paires dopants-défauts suite à un prédépôt à $1000^{\circ}C$ en condition intrinsèque ($C_{As} < n_i$). La deuxième courbe (Fig.8.B) concerne un prédépôt en condition extrinsèque, dont les concentrations en défauts ponctuels sont conservées à leurs valeurs d'équilibre afin d'être dans les mêmes conditions qu'un modèle standard. Ceci permet de vérifier que le modèle complet en non-équilibre peut reproduire les mêmes résultats qu'un modèle standard dans ces conditions. Toutefois, le profil simulé est très faiblement modifié si les concentrations de défauts ponctuels ne sont pas fixées à leurs valeurs d'équilibre. Ceci est expliqué par le fait que les valeurs des coefficients de diffusion des paires AI, AV sont faibles. La sursaturation de défauts ponctuels générée par la dissociation de ces paires reste alors localisée au voisinage de la surface. Néanmoins, les valeurs déduites des diffusivités et énergies de liaison pour l'Arsenic ne sont pas uniques, et il n'y a pas de conclusion définitive concer-

nant ces valeurs à cause du nombre limité de résultats expérimentaux, comme précédemment remarqué [1].

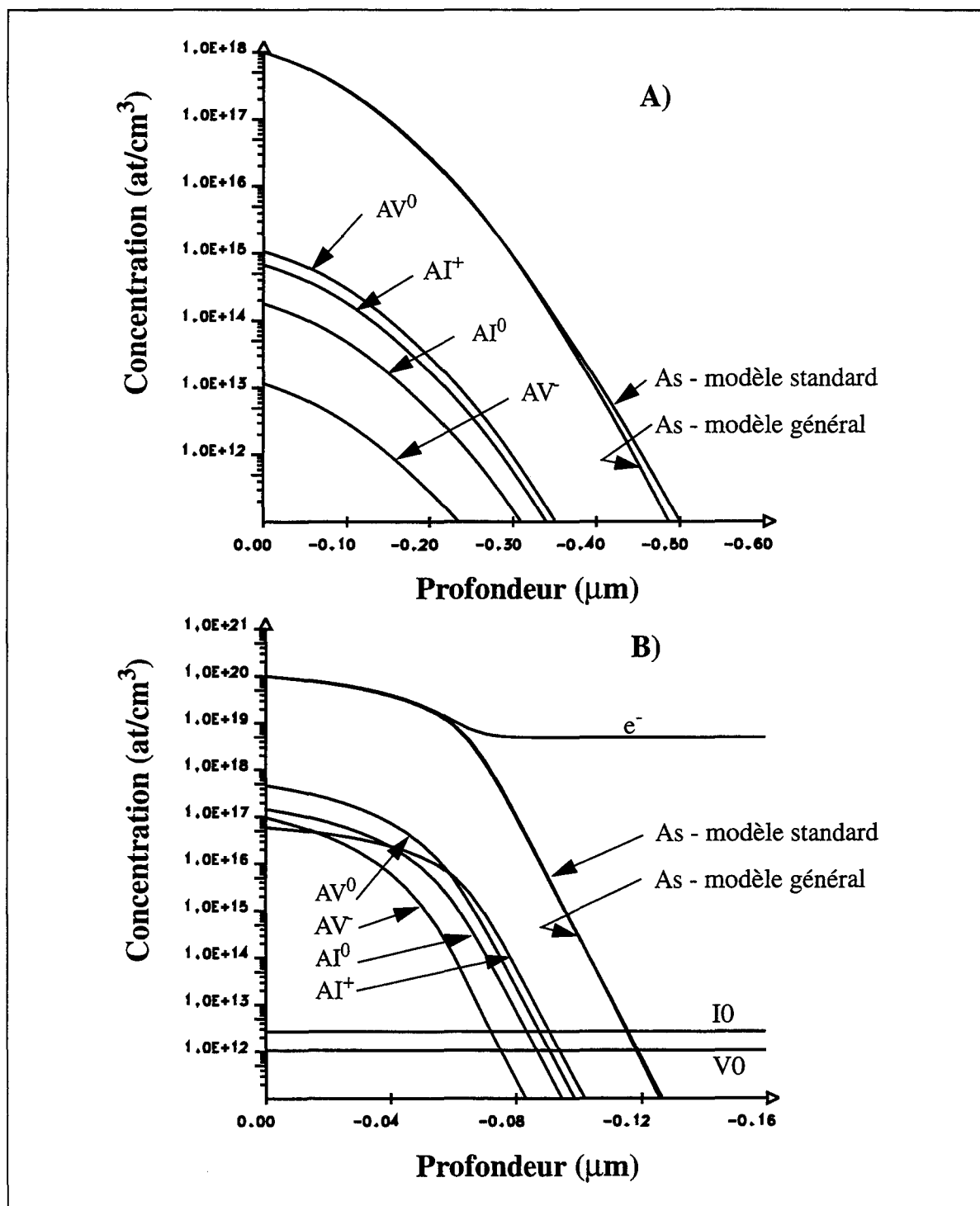


Figure 8. Comparaison entre modèle de diffusion standard et modèle général pour l'Arsenic dans des conditions de prédépôts. A) Prédépôt en condition intrinsèque à 1000°C pendant 4h. B) Prédépôt en condition extrinsèque à 900°C pendant 2h.

TABLEAU 5. Valeurs des paramètres de diffusion pour l'Arsenic

Paramètre	Valeur	Unité	Paramètre	Valeur	Unité
D_{AI^+}	$163.08 \cdot \exp\left(-\frac{3.519 eV}{kT}\right)$	cm ² /s	E_{AI^+}	1.50	eV
D_{AI^0}	$783.25 \cdot \exp\left(-\frac{3.692 eV}{kT}\right)$	cm ² /s	E_{AI^0}	1.55	eV
D_{AV^0}	$5.764 \cdot \exp\left(-\frac{3.153 eV}{kT}\right)$	cm ² /s	E_{AV^0}	1.51	eV
D_{AV}	$0.5 \cdot \exp\left(-\frac{3.19 eV}{kT}\right)$	cm ² /s	E_{AV}	1.52	eV

II.C.3.b Détermination des paramètres du Phosphore

Yoshida *et al.* [52] et Matsumoto *et al.* [53] ont obtenu des profils expérimentaux de Phosphore provenant de procédés de prédépositions à plusieurs températures (de 900°C à 1100°C) et temps (de 10mn. à 4h.) à plusieurs concentrations de surface (de 2.5×10^{18} à 4.5×10^{20} at/cm³). La figure 9 montre les résultats de simulations en fonction de la concentration de surface de prédépot et pour deux températures de recuit (900°C et 1000°C). Les valeurs des paramètres pour la diffusion du Phosphore sont présentées dans le tableau 6, pour lesquelles le meilleur accord avec les profils expérimentaux est obtenu. Les régions de plateau, de kink et de longue queue du profil de Phosphore ont pu être reproduites par les simulations. Ces caractéristiques peuvent être expliquées par le fait que le coefficient de diffusion de la paire *PI* est supérieur à celui de la paire *PV*. En effet, si ces deux diffusivités sont du même ordre de grandeur, on obtient alors un profil de diffusion "normal", ce qui est le cas pour l'Arsenic (Fig.8). Par contre, si le coefficient de diffusion de la paire *PI* est plus importante, la concentration de cette espèce est aussi plus importante, ce qui diminue celle en lacune par le mécanisme inverse de Frank-Turnbull. Par exemple, la figure 10 représente l'ensemble des concentrations des espèces impliquées dans la diffusion du Phosphore après un prédépot à 1000°C pendant 1h. et $C_{surface} = 4.5 \times 10^{20}$ at/cm³. Les concentrations en défauts ponctuels sont assez proches des valeurs d'équilibre dans la zone de fortes concentrations permettant ainsi de reproduire la région de plateau du profil de dopage. Puis, au niveau des zones de kink, la dissociation des paires Phosphore-défauts produit une augmentation impor-

tante des concentrations en défauts ponctuels responsable de l'accélération de diffusion dans la région de faible concentration (queue du profil). De même que pour l'Arsenic, les valeurs utilisées pour les paramètres de diffusion ne sont pas absolues puisque d'autres valeurs ont été utilisées reproduisant les mêmes caractéristiques de la diffusion du Phosphore. En effet, Yoshida *et al.* [52,54] ont retrouvé les profils expérimentaux de diffusion en considérant un modèle de niveau 3 (équilibre des dopants et paires dopants-défauts). De plus, la concentration en électrons est calculée en considérant la statistique de Fermi-Dirac pour les cas de fortes concentrations. Dunham [33] a aussi retrouvé ces profils en considérant la paire PV , dont son coefficient de diffusion dépend au carré de la concentration active de Phosphore. Le modèle de diffusion est du même niveau que celui utilisé dans cette étude, et la statistique de Boltzmann a été utilisée. Il en est de même pour Mathiot et Pfister [15], dont un set de coefficients est proposé, et est obtenu à partir des comparaisons avec les mêmes résultats expérimentaux.

TABLEAU 6. Valeurs des paramètres de diffusion pour le Phosphore

Paramètre	Valeur	Unité	Paramètre	Valeur	Unité
D_{PI^+}	$2.935 \times 10^{-5} \cdot \exp\left(-\frac{1.747 eV}{kT}\right)$	cm^2/s	E_{PI^+}	1.50	eV
D_{PI^0}	$0.145 \cdot \exp\left(-\frac{2.402 eV}{kT}\right)$	cm^2/s	E_{PI^0}	1.55	eV
D_{PV^0}	$2.902 \times 10^{-2} \cdot \exp\left(-\frac{2.402 eV}{kT}\right)$	cm^2/s	E_{PV^0}	1.51	eV
D_{PV}	$0.5 \cdot \exp\left(-\frac{2.99 eV}{kT}\right)$	cm^2/s	E_{PV}	1.52	eV

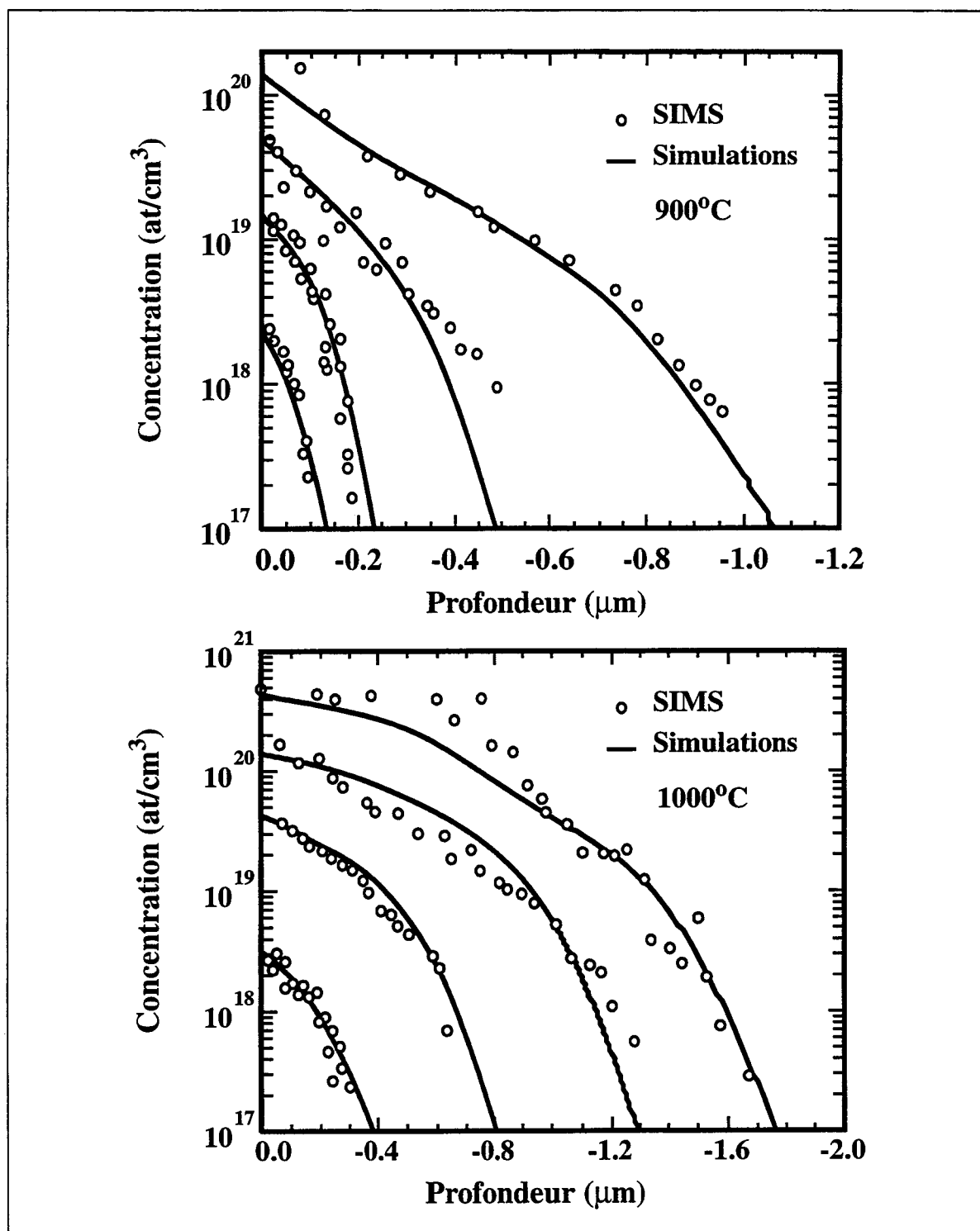


Figure 9. Comparaison entre résultats expérimentaux et de simulations dans les conditions de pré-dépôts à 900°C pendant 2h., et 1000°C pendant 2h. sauf pour la concentration la plus élevée pour laquelle le temps est 1h. Les profils actifs mesurés viennent des références [52,53].

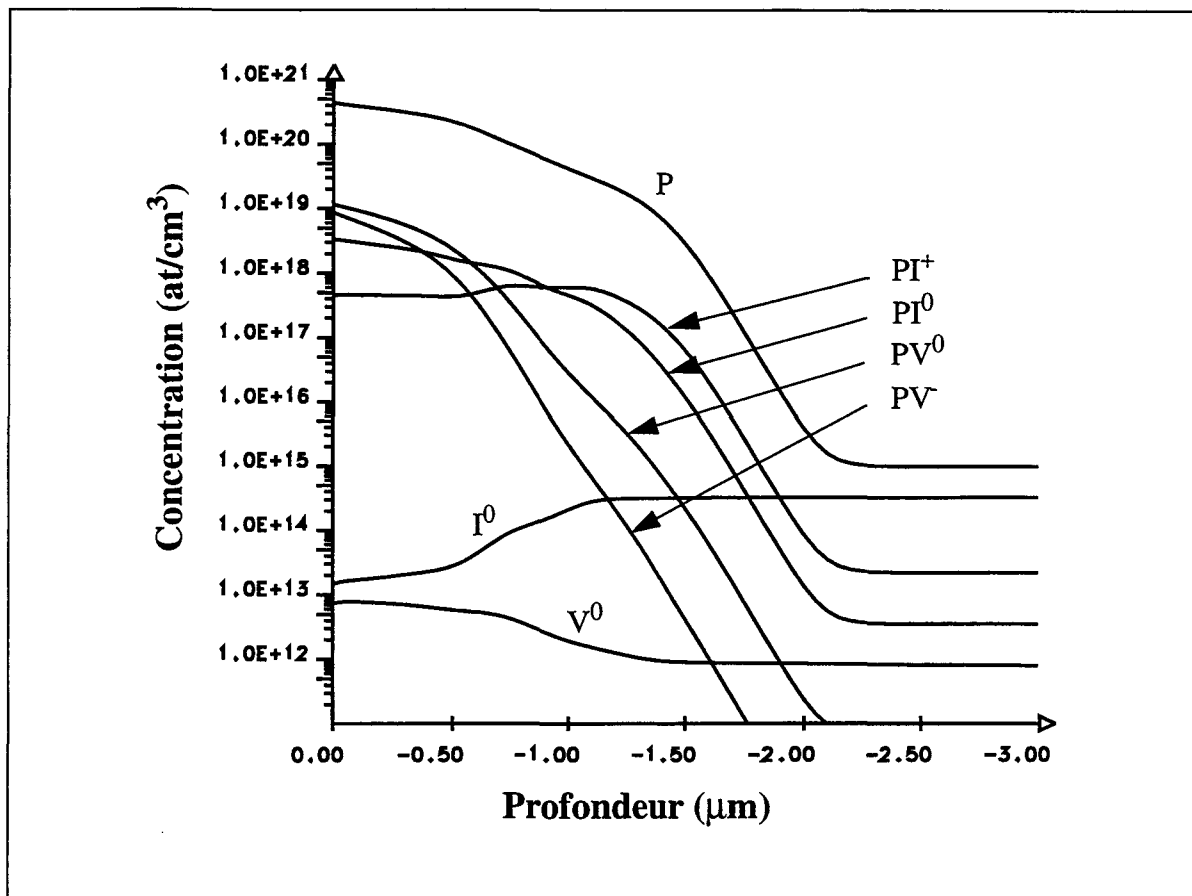


Figure 10. Différentes espèces impliquées dans la diffusion du Phosphore. Prédépôt à 1000°C pendant 1h. et $C_{surface} = 4.5 \times 10^{20} \text{at/cm}^3$.

II.C.3.c Détermination des paramètres du Bore

Récemment, une importante caractéristique a été observée sur les résultats expérimentaux de Solmi *et al.* [55], concernant la diffusion du Bore dans des conditions de pré-amorphisation du silicium. Deux implantations d'ions Si à fortes doses et énergies sont réalisées formant une zone amorphisée dans laquelle le profil de Bore, juste après implantation à forte dose, est entièrement intégré. Après la recristallisation de cette zone amorphisée (Solid Phase Epitaxy (SPE)) effectuée pendant les toutes premières étapes d'un recuit thermique, une très forte activation du profil de Bore est observée. De plus, cette activation est indépendante de la température du recuit effectué. Par exemple, la concentration active de Bore est supérieure d'au moins une décade à la limite de solubilité à 800°C. Une très large quantité de Bore, non précipitée, est donc disponible pour la diffusion. Ceci n'est pas une situation usuelle dans la plupart des cas, car les concentrations de dopant au-dessus des limi-

tes de solubilité sont précipitées. Afin d'obtenir des valeurs des paramètres du modèle valables dans de telles conditions, il est possible de dériver un coefficient de diffusion effectif à partir de la formulation du modèle général de diffusion et de le comparer à celui d'un modèle standard. En effet, la formulation du coefficient de diffusion effectif permet de mettre en évidence les effets des états de charge des défauts ponctuels. Ce coefficient est dérivé dans les conditions d'équilibre des différents mécanismes de diffusion et les concentrations de défauts ponctuels étant à leurs valeurs d'équilibre. Dans ce cas, la formulation de ce coefficient est fonction de la concentration en trous, des énergies de liaison et des diffusivités des paires BI^0 , BI^- , BI^+ :

$$D_{eff} = \frac{4}{n_H} \cdot C_I^* \cdot \left[\exp\left(+\frac{E_{BI^-}}{kT}\right) \cdot D_{BI^-} + \gamma^+ \cdot \exp\left(+\frac{E_{BI^0}}{kT}\right) \cdot D_{BI^0} \cdot \frac{p}{n_i} + \gamma^+ \cdot \exp\left(+\frac{E_{BI^+}}{kT}\right) \cdot D_{BI^+} \cdot \left(\frac{p}{n_i}\right)^2 \right] \quad (99)$$

Le coefficient de diffusion du Bore venant d'un modèle standard considère essentiellement les interactions avec deux défauts ponctuels neutre et chargé une fois positive (15). L'expression du coefficient de diffusion est alors:

$$D_B^{standard} = D_X^0 + D_X^+ \cdot \frac{p}{n_i} \quad (100)$$

La comparaison entre (99) et (100) indique que les espèces diffusantes ne devraient être que BI^- et BI^0 . D'autre part, l'espèce BI^0 a été observée comme étant métastable [44] signifiant que le coefficient de diffusion effectif, (99), varie en fonction du carré de la concentration en trous. Bien que cette discussion ait un impact mineur pour les cas de faibles niveaux de concentration, il en est d'un tout autre ordre dans le cadre des expériences de Solmi. Afin de clarifier ce point, deux jeux de paramètres ont été utilisés correspondant aux espèces BI^- , BI^0 pour le set a, et BI^- , BI^+ pour le set b. Du point de vue de la simulation, seules les réactions entre le Bore et les défauts ponctuels en regard de chacun des deux sets utilisés sont prises en compte. Les valeurs des coefficients de diffusion et énergies de liaison des paires Bore-interstitiels, pour chacun des deux sets (tableau 7), sont obtenues afin d'avoir le meilleur accord entre les résultats expérimentaux et de simulations dans des conditions de prédépôts à différentes températures et temps de recuit: 850°C-4h [56], 900°C-190min. [27], 950°C-1h. [56], et 1050°C-1h. [56]. La figure 11 montre

la comparaison entre les profils SIMS mesurés et les résultats de simulations avec le set a, pour les quatre températures et temps de recuits. Des résultats similaires peuvent être obtenus en utilisant le set b. D'autre part, les simulations ne reproduisent pas les résultats expérimentaux [27,56] si un modèle standard est utilisé, comme précédemment remarqué [26,27]. En effet, la supersaturation d'interstitiels $C_I > C_I^*$ croît avec la concentration de surface, et est responsable de l'accélération de diffusion dans la queue du profil de Bore. La figure 12 représente l'ensemble des espèces impliquées dans la diffusion du Bore suite à un prédépot à 850°C pendant 4h. La sursaturation d'interstitiels est bien mise en évidence.

La figure 13 montre les coefficients de diffusion effectif en utilisant le set a, le set b, et le coefficient de diffusion standard avec les valeurs définies dans le tableau 1 (section II.B.1). Pour les cas de faibles concentrations, inférieures à 1.10^{20} at/cm³, il n'y a pas de grande différence entre les coefficients de diffusion effectif en utilisant soit BI^- , BI^0 ou BI^- , BI^+ , et le coefficient de diffusion standard. D'autre part, quand la concentration de Bore est supérieure à la valeur définie juste ci-dessus, comme dans le cas des expériences de Solmi *et al.* après SPE [55], le coefficient de diffusion effectif issus des paires BI^- , BI^+ devient supérieur d'au moins une décade par rapport au coefficient de diffusion standard ou celui défini avec les paires BI^- , BI^0 . Ceci provient de la dépendance de D_{eff} en fonction du carré de p/n_i . Cette observation, avec le fait que Solmi obtient un très bon accord entre les résultats expérimentaux et de simulations en utilisant un modèle standard de diffusion, suggère que la meilleure approche requiert l'utilisation des paires BI^- , BI^0 . Ce choix n'est pas tout à fait en contradiction avec la métastabilité observée pour la paire BI^0 puisque ce phénomène a été observé à basse température (cryogénique) à comparer avec les températures usuelles pour la diffusion dans les procédés silicium (>700°C).

En conclusion, seules les espèces BI^- , BI^0 sont prises en compte pour la diffusion du Bore dans toutes les simulations qui vont suivre avec les paramètres définis dans le tableau 7, sauf indication contraire.

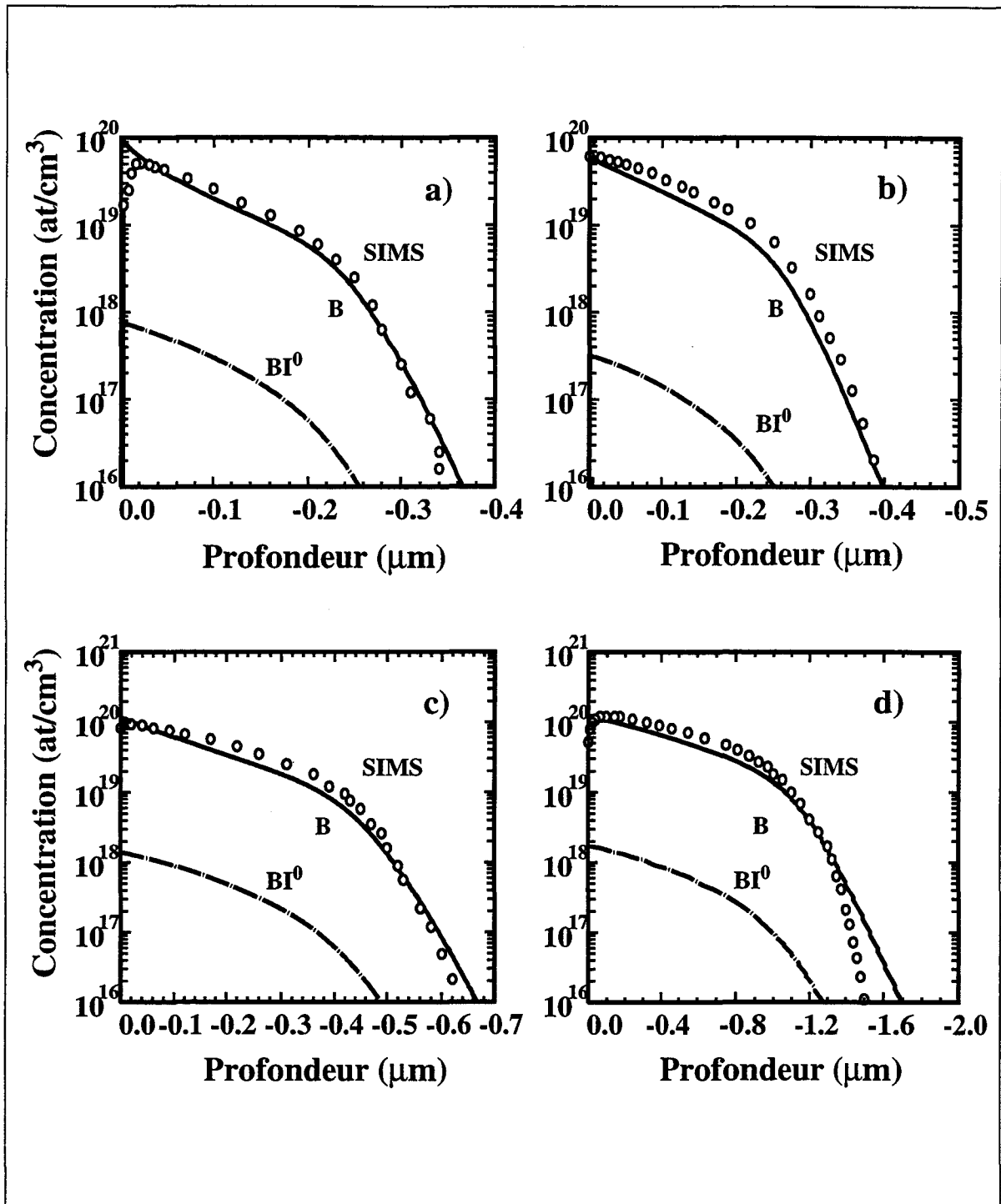


Figure 11. Comparaison entre les résultats expérimentaux et de simulations. Les espèces Bore-interstitiels sont les paires BI et BI^0 avec les paramètres de diffusion définis par le set a (Tab.7). a) 850°C-4h [56]. b) 900°C-190min. [27]. c) 950°C-1h. [56]. d) 1050°C-1h. [56].

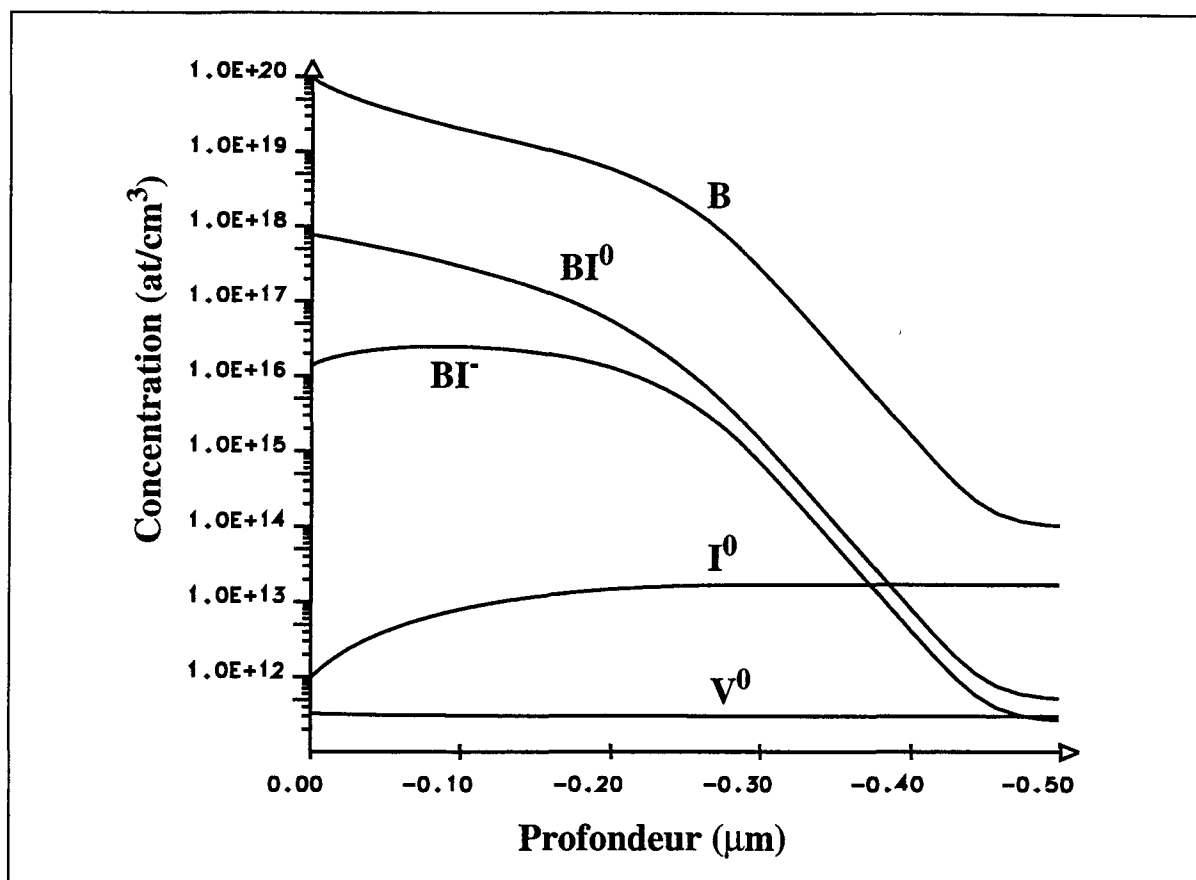


Figure 12. Différentes espèces impliquées dans la diffusion du Bore correspondant au cas a) de la figure 11 ci-dessus.

TABLEAU 7. Valeurs des paramètres de diffusion pour le Bore

Paramètre	Valeur	Unité	Paramètre	Valeur	Unité
$D_{BI^-}^a$	$0.5 \cdot \exp\left(\frac{-2.883 eV}{kT}\right)$	cm ² /s	$E_{BI^-}^a$	1.40	eV
$D_{BI^0}^a$	$5.013 \cdot \exp\left(\frac{-2.924 eV}{kT}\right)$	cm ² /s	$E_{BI^0}^a$	1.60	eV
$D_{BI^-}^b$	$0.5 \cdot \exp\left(\frac{-2.883 eV}{kT}\right)$	cm ² /s	$E_{BI^-}^b$	1.40	eV
$D_{BI^+}^b$	$80 \cdot \exp\left(\frac{-3.32 eV}{kT}\right)$	cm ² /s	$E_{BI^+}^b$	1.60	eV

a. Valeurs correspondantes aux paires BI^- , BI^0

b. Valeurs correspondantes aux paires BI^- , BI^+

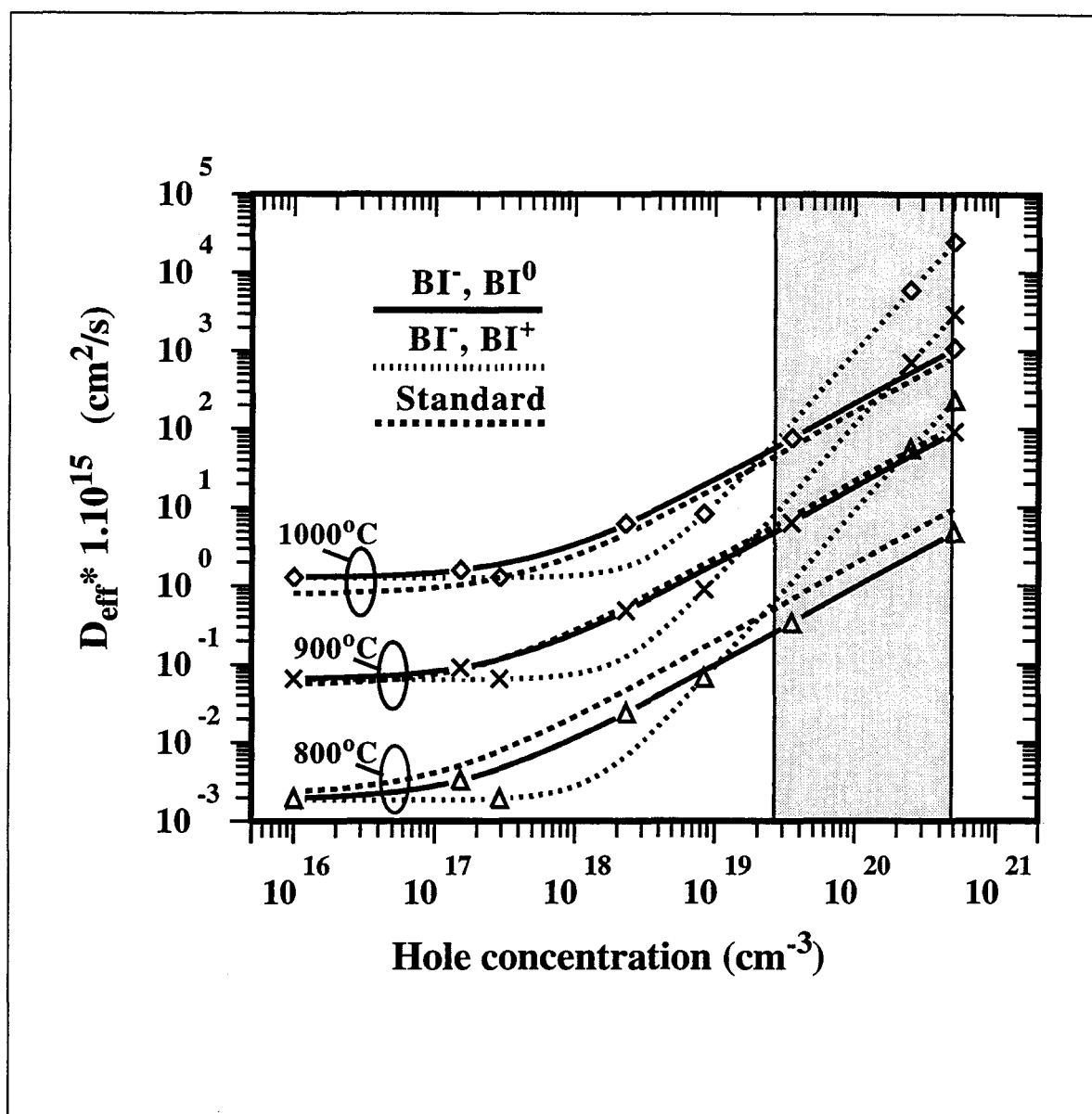


Figure 13. Coefficient de diffusion effectif fonction de la concentration en trous pour 3 températures. Les valeurs utilisées pour le coefficient de diffusion standard font référence au tableau 1 (section II.B.1). La zone grisée correspond approximativement à la région de fortes concentrations.

II.D Temps de saturation de diffusion transitoire

Dans cette section, deux applications du modèle général de diffusion sont présentées, qui ont été publiées récemment [35,57]. Les études concernent essentiellement la modélisation des phénomènes de diffusion anormaux du Bore et du Phosphore. La contribution des défauts ponctuels à la diffusion de ces deux dopants est mise en évidence dans de larges conditions de recuits thermiques. De plus, un très bon accord est obtenu avec les résultats expérimentaux montrant la nécessité de ce niveau de modèle pour décrire les phénomènes de diffusion transitoire des dopants dans le silicium.

II.D.1 Diffusion transitoire du Bore

La diffusion anormale du Bore après implantation à faible dose a été étudiée en fonction de la température du recuit thermique par Michel *et al.* [58]. La durée de la période de diffusion transitoire (ou temps de saturation) a été trouvée ayant une énergie d'activation de plus de 4.5eV. Cette énergie d'activation est plus grande que celle pour la diffusion des dopants dans le silicium, donc il n'est pas possible d'expliquer ces résultats par de fortes valeurs des coefficients de diffusion en utilisant un modèle standard. Les conditions expérimentales sont: implantation de Bore à 2.10^{14} at/cm²-60keV suivie de quatre températures de recuit: 800°C, 900°C, 950°C et 1050°C. Un des paramètres clés pour les simulations est la description de la quantité de défauts ponctuels induite par l'implantation. Comme cette quantité est presque identique pour les interstitiels et lacunes [38], nous utiliserons les mêmes profils initiaux pour ces deux espèces. De plus, la quantité de défauts ponctuels est supposée directement proportionnelle à la dose d'implantation pour les cas de faibles concentrations de Bore. En ce qui concerne l'estimation de la quantité initiale des défauts ponctuels, nous allons comparer deux modèles. Le premier est très simple puisqu'il s'agit de multiplier par un facteur empirique le profil de dopage implanté, donnant les profils d'interstitiels et de lacunes. Le deuxième est d'utiliser les résultats de simulation Monte-Carlo, et plus spécialement, Hobler [38] a proposé une tabulation permettant de retrouver ces distributions dans des structures simulées à une et deux dimensions. Puisque ces distributions initiales ne peuvent pas être obtenues expérimentalement (section II.B.5.b), nous allons étudier l'influence de ces deux méthodes sur la diffusion tran-

sitoire de Bore. De plus, pour l'ensemble des simulations, le profil implanté est converti en profil initial des paires (BI), puisqu'il a été trouvé expérimentalement qu'après une implantation ionique, les atomes de Bore occupent essentiellement des sites interstitiels [59]. Les résultats de simulations aboutissent à la même conclusion que ceux reportés dans [60] concernant l'évolution des profils pendant les recuits thermiques: une décroissance progressive des concentrations de défauts ponctuels par diffusion et interactions avec les espèces B et (BI), ainsi qu'un échange des niveaux de concentrations entre espèces B et (BI).

Les simulations ont été faites pour trois cas de configurations initiales de distributions de défauts ponctuels: 1) 4x le profil implanté, 2) 20x le profil implanté, et 3) déduit des simulations Monte-Carlo. Pour ce dernier cas, cela correspond à environ 200x le profil de Bore implanté. La figure 14 montre l'évolution du temps de saturation de diffusion transitoire définie comme suit: on considère que la diffusion anormale est finie une fois que la quantité de diffusion est compatible avec les prédictions d'un modèle standard. On doit remarquer que les résultats venant du cas 2) se trouvent entre ceux des cas 1) et 3), et ne sont pas représentés par souci de clarté. A notre connaissance, c'est la première fois qu'un tel accord est obtenu sur une large gamme de température: de 800°C à 1000°C, pour laquelle le temps de saturation évolue entre 5s et 30-40min. La deuxième conclusion de cette analyse est que la distribution initiale de défauts ponctuels ne change pas de façon significative les résultats de temps de saturation. Ceci montre que l'énergie d'activation et le temps de saturation de diffusion reflètent les interactions entre dopants et défauts ponctuels, et dépendent de facteurs combinant à la fois des diffusivités des paires (BI), des énergies de liaison de ces paires, et donc les forces des réactions cinétiques.

La figure 15 représente le déplacement de Bore à la fin de la diffusion transitoire en fonction de la température de recuit. Ce déplacement est calculé par la différence des profils de Bore avant et après l'étape de diffusion à un niveau de concentration de 10^{16} at/cm³. Maintenant, le cas 3) prédit trop de diffusion, comme attendu. Les résultats de simulations avec le cas 1), la plus faible dose initiale de défauts ponctuels, permettent d'avoir le meilleur accord avec les résultats expérimentaux. Mise à part l'incertitude des distributions initiales de défauts ponctuels, une simulation plus précise doit prendre en compte l'historique de la tranche de silicium processée, par exemple l'entrée de la tranche dans le four et la première montée en température du recuit. Néanmoins, on peut remarquer que le calcul négligeant la quantité initiale de défauts ponctuels prédirait un faible déplacement: seulement 50Å pour toutes les températures des recuits. Suite à ces simulations, on

peut déduire que le facteur le plus important concernant la distribution initiale de défauts ponctuels est la concentration maximale de ces derniers (ou plus exactement la dose) plutôt que la forme du profil, à cause des fortes valeurs des coefficients de diffusion des interstitiels et des lacunes. Finalement, l'accord entre les résultats expérimentaux et de simulations n'est pas complet sur toute la gamme de température, même en utilisant le cas 1). En effet, le modèle général de diffusion n'inclue pas la formation de clusters ou de précipités, lesquels ne sont pas présents à 1000°C mais présents à 800°C [58]. Ceci réduirait la quantité de déplacement de diffusion en réduisant la quantité mobile de Bore.

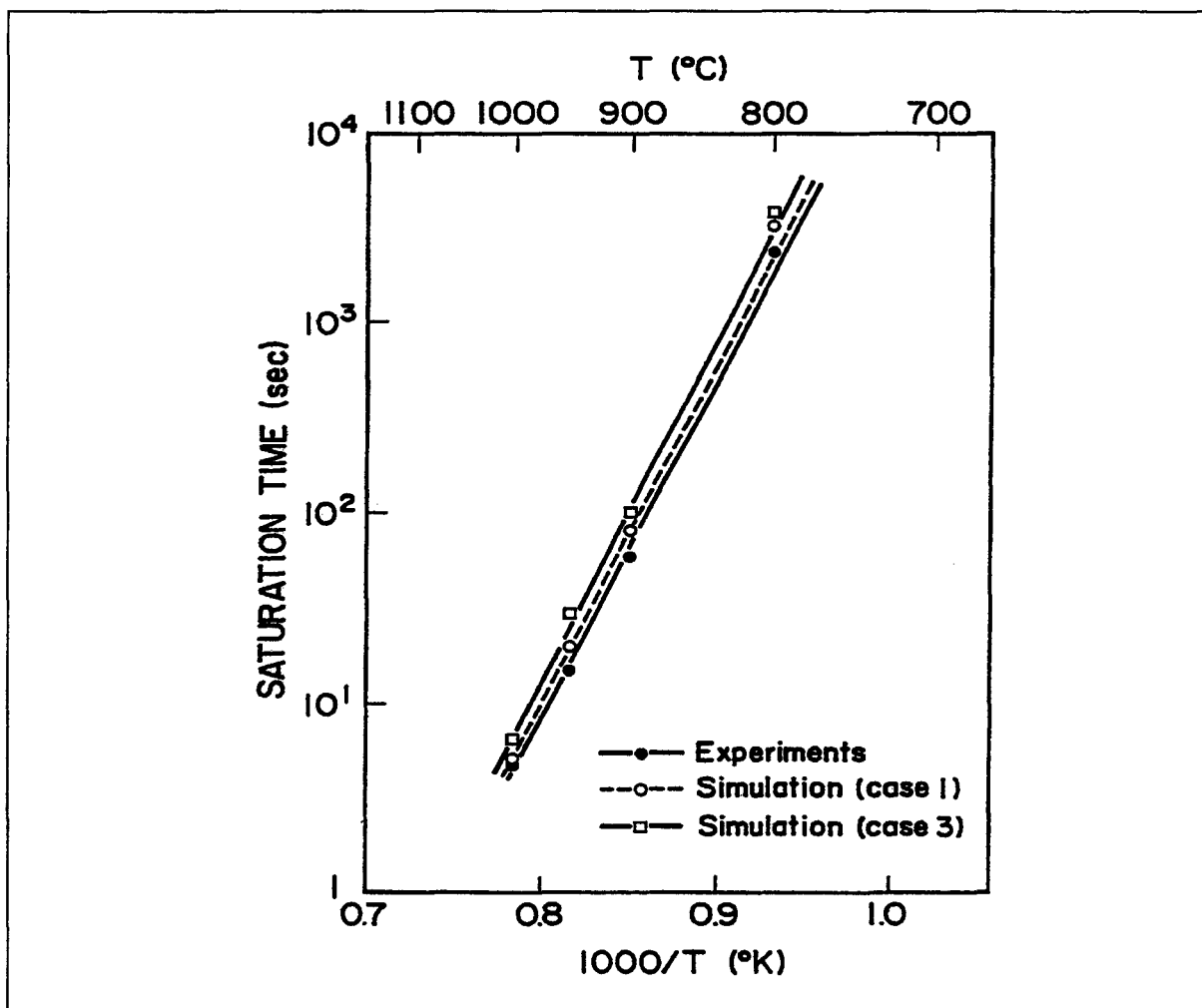


Figure 14. Evaluation du temps de saturation de diffusion transitoire de Bore en fonction de la température dans les conditions expérimentales de Michel *et al.* [58] (les résultats expérimentaux sont reportés sur la figure). le cas 1) correspond à une distribution initiale de défauts ponctuels de 4x celui du profil implanté, le cas 2) de 20x le profil implanté, et le cas 3) déduit des simulations Monte-Carlo.

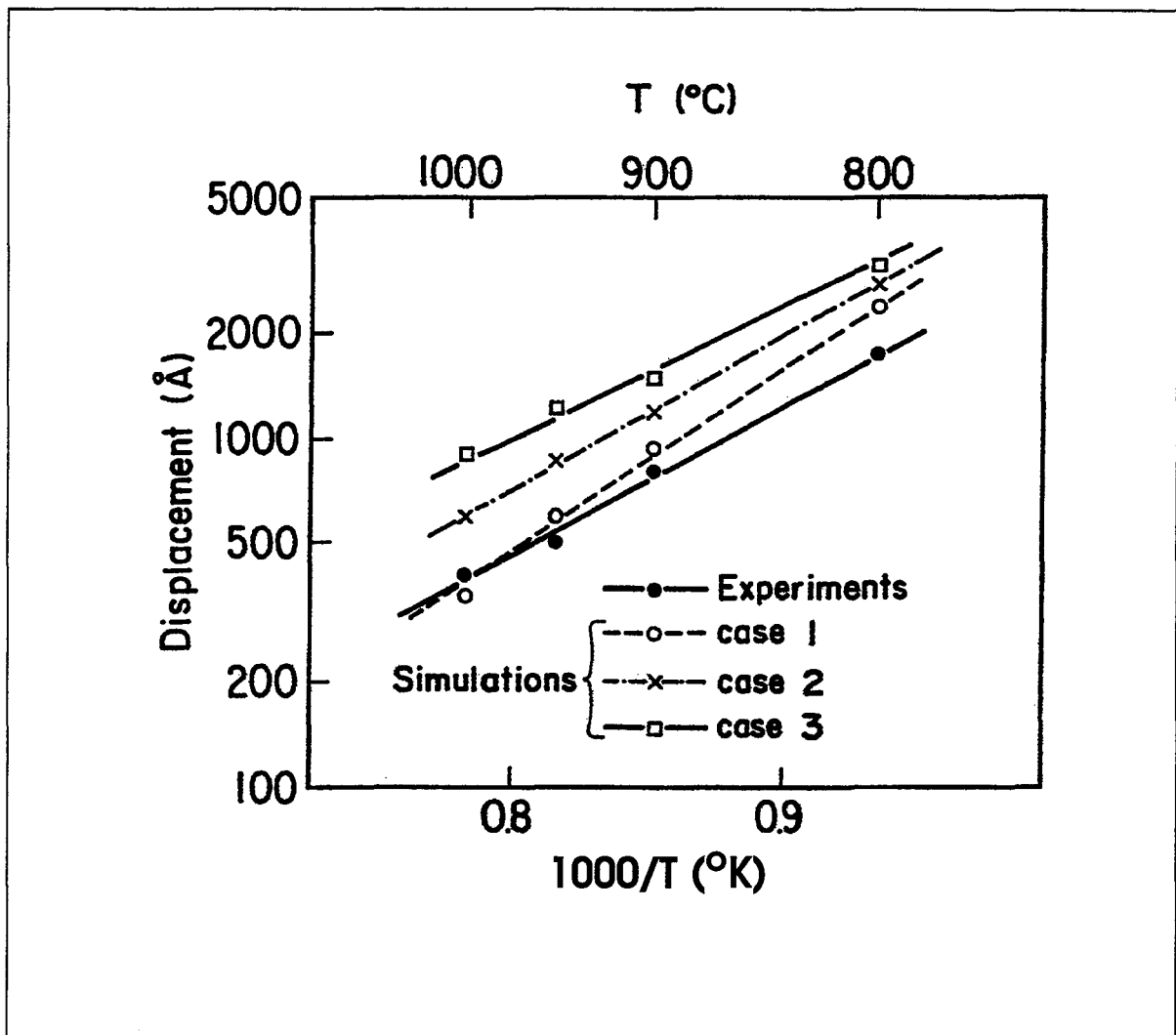


Figure 15. Déplacement de Bore en fonction de la température dans les mêmes conditions définies pour la figure 14.

II.D.2 Diffusion transitoire du Phosphore

Récemment, Park et Law ont étudié les effets d'implantation à faible dose de Si sur la diffusion des dopants [61]. Le Phosphore est implanté à une dose de $2 \cdot 10^{13}$ at/cm² et une énergie de 60keV. Un recuit succédant à cette implantation est réalisé afin d'annihiler les défauts créés par l'implantation. Puis, une implantation de Si est réalisée (60keV à 10^{14} at/cm²). Les recuits thermiques sont réalisés à plu-

sieurs températures entre 800°C et 1100°C, soit en utilisant les techniques de RTA (recuit rapide) ou en utilisant les fours traditionnels pour les recuits de plus longues durées. Dans cette étude, la seule source de défauts ponctuels vient de l'implantation de silicium.

Nous avons simulé ces conditions expérimentales avec le modèle général de diffusion. La quantité initiale de défauts ponctuels, identique pour toutes les différentes conditions de recuit thermique, est déterminée par un facteur multiplicatif du profil implanté de silicium. Une valeur de 300 est utilisée dans les simulations. La figure 16 représente l'évolution du rapport D/D^* en fonction de la température et du temps du recuit. D^* est le coefficient de diffusion effectif dans le cas intrinsèque (sans implantation de Si) qui peut être aussi déterminé par un modèle de diffusion standard. D est le coefficient de diffusion moyenné sur le temps de diffusion qui est observé ou simulé après l'implantation de Si. Puisque les profils de Phosphore sont presque Gaussiens, la valeur de D est calculée avec l'aide d'une formulation analytique [62].

Un excellent accord est obtenu entre les résultats expérimentaux et de simulations sur toute la gamme de temps et température de recuit. Comme observé expérimentalement pour le Phosphore et le Bore, la réduction de température augmente de façon importante la durée de diffusion anormale. D'autre part, l'accélération de diffusion est beaucoup plus importante pour les faibles températures. De tels résultats ont aussi été observés dans les expériences d'OED, bien que la valeur de D/D^* n'excède pas 15 à 900°C [14]. L'un des intérêts de l'utilisation de ce modèle de diffusion général est qu'il offre la possibilité de prédire les comportements pendant les premières étapes de diffusion, pour lesquels il est très difficile d'obtenir des résultats expérimentaux. Par exemple, à 1100°C, la diffusion transitoire est un phénomène très court (inférieur à 1s.). Dans la gamme des faibles températures, le coefficient de diffusion peut atteindre de très fortes valeurs. A 800°C, le rapport D/D^* est supérieur 10^4 pendant les premières minutes du recuit.

La figure 17 représente la durée de la période de diffusion transitoire en fonction de la température après une implantation de silicium, déterminée par les simulations. Ces valeurs sont en accord avec les résultats expérimentaux [61]. De plus, ces valeurs sont cohérentes avec celles obtenues pour le Bore (section ci-dessus), bien que la durée de diffusion transitoire soit légèrement plus longue pour le Phosphore.

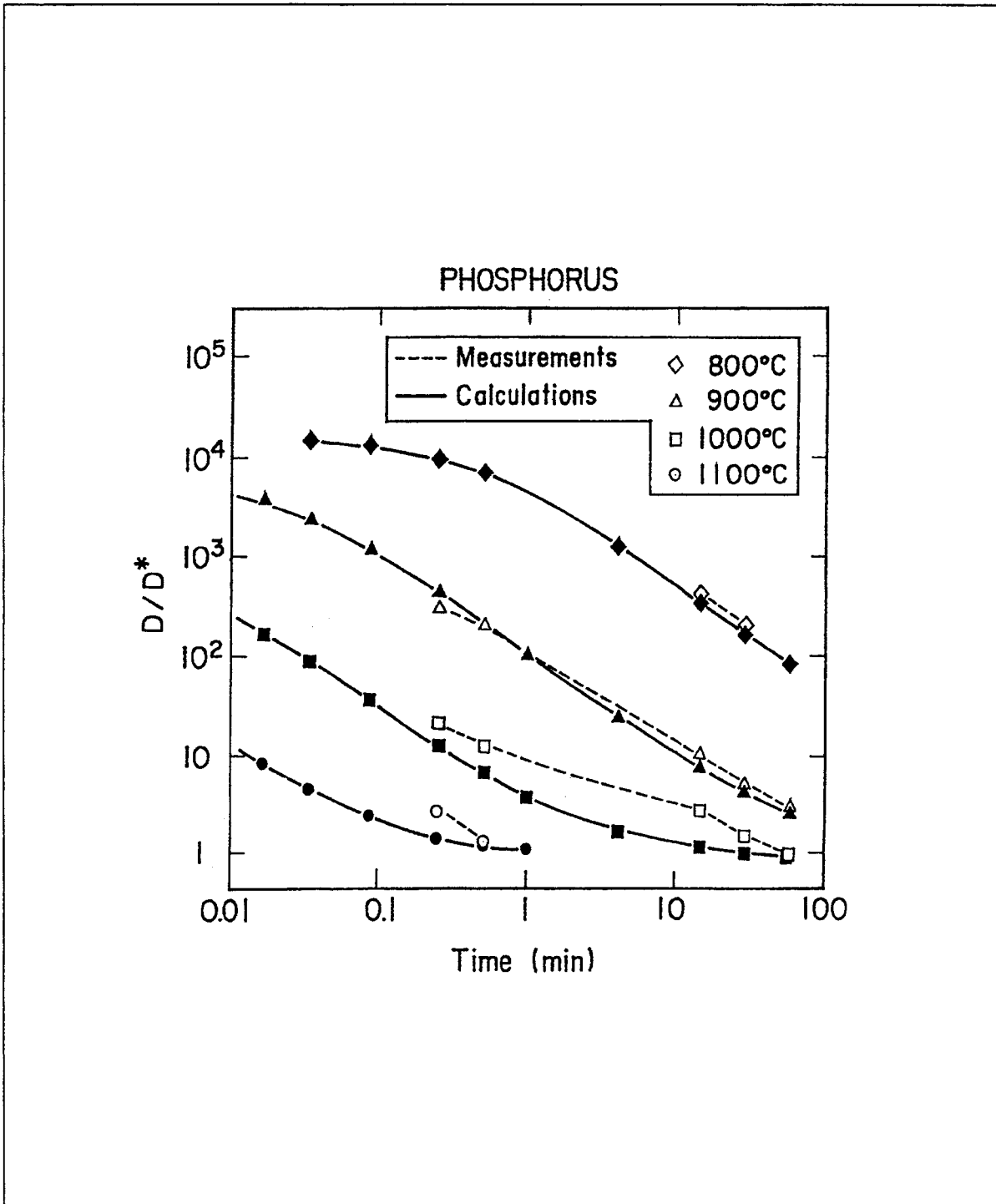


Figure 16. Rapport des diffusivités effective et intrinsèque pour le Phosphore en fonction du temps moyen de recuit après une implantation de Silicium à faible dose. Les valeurs expérimentales viennent de la référence [61].

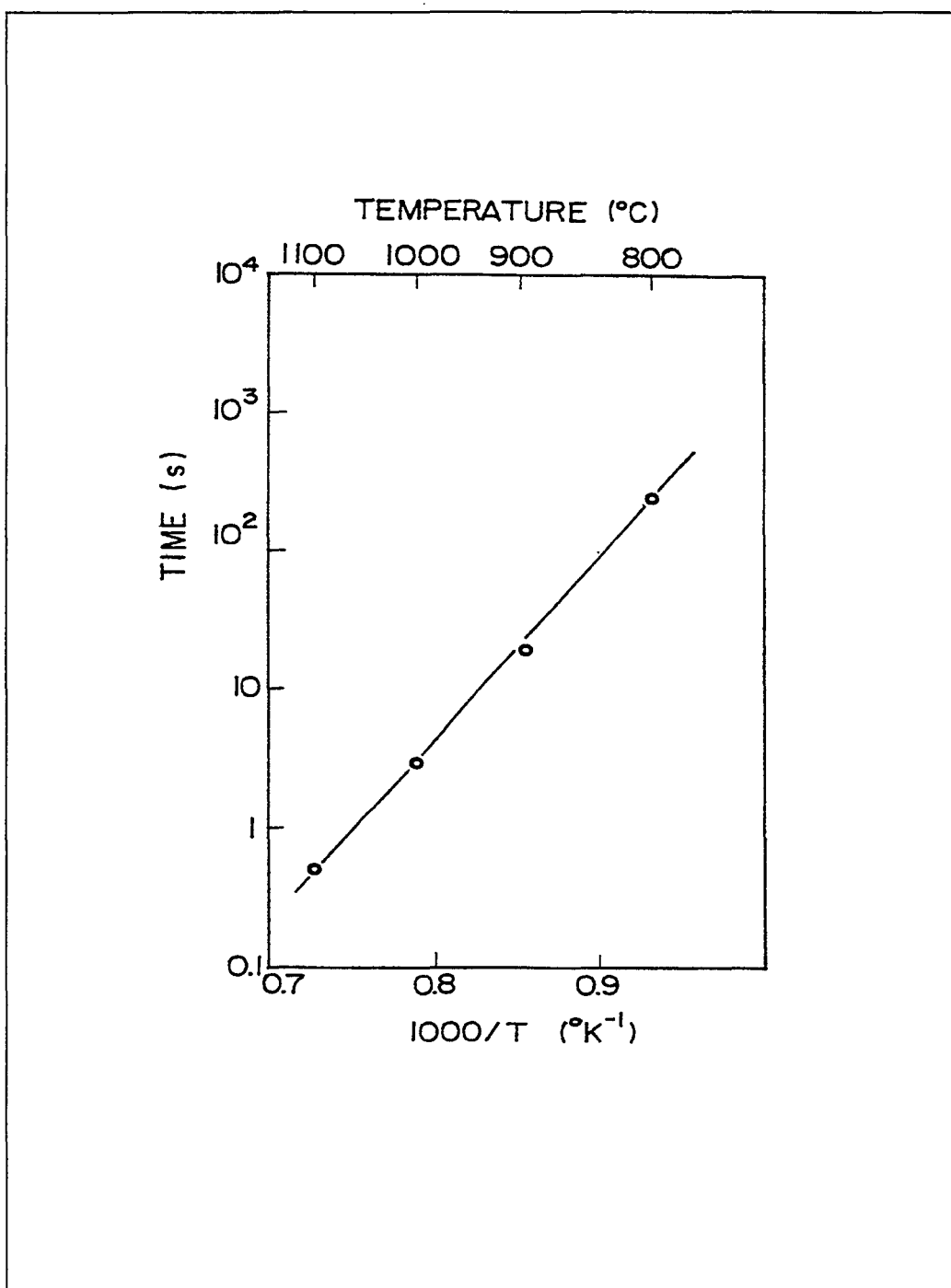


Figure 17. Durée de l'accélération transitoire de diffusion du Phosphore en fonction de la température après une implantation de Silicium. Les cercles représentent les valeurs calculées, le trait continu est utilisé simplement comme guide.

II.E Application à une technologie bipolaire - transistor PNP

La formation de la base intrinsèque d'un transistor bipolaire PNP est étudiée sur un procédé de fabrication développé par PHILIPS [57]. Les zones d'émetteur et de base sont réalisées par deux implantations ioniques. Le Phosphore est implanté à une énergie de 160keV avec une dose de 1.10^{14} at/cm². Puis, après un recuit thermique d'activation de la base, le Bore est implanté à une énergie de 30keV et une dose de 8.6×10^{14} at/cm² formant l'émetteur. Un recuit final est réalisé à une température maximale de 985°C. Ce procédé a été simulé en utilisant un modèle standard de diffusion. Le résultat de simulation est reporté sur la figure 18, et est comparé avec le profil mesuré (SIMS). Un point remarquable est que le profil de Phosphore est sévèrement sous-estimé, puisqu'il n'y a pas de jonction émetteur-base. Par le fait qu'une large accélération de la diffusivité du Phosphore est observée suite à une implantation ionique (section II.D.2), on peut conclure que ce mauvais accord avec le profil SIMS résulte principalement de l'accélération transitoire de diffusion venant de la contribution des défauts ponctuels générés par l'implantation ionique. D'autre part, un bon accord est obtenu pour le profil de Bore. Puisque le Bore est aussi influencé par les sursaturations de défauts ponctuels comme pour le Phosphore, ceci indique que la plus grande partie de diffusion anormale du Phosphore apparaît au moment du premier recuit, juste après l'implantation ionique formant la base. Ceci est aussi confirmé par le fait que la température initiale de ce recuit est de 800°C, alors que pour le recuit final, elle est de 900°C. D'après les conclusions de la section II.D.2, le Phosphore montre une forte accélération transitoire de diffusion surtout à basse température.

Afin d'étudier cette hypothèse plus en détail, les simulations sont réalisées avec le modèle général de diffusion. Le procédé complet a été simulé, incluant les défauts produits par les implantations de Bore et de Phosphore. La figure 19 représente les profil de Phosphore après le premier recuit (avant l'implantation de l'émetteur). Plusieurs valeurs du facteur déterminant la quantité initiale de défauts ponctuels générés par l'implantation de la base sont utilisées, de 0 à 600. On peut remarquer que la valeur 0 permet d'obtenir un profil de dopage similaire à celui obtenu en utilisant un modèle standard de diffusion. Dès que les défauts ponctuels sont introduits, en forte sursaturation, la diffusion du Phosphore est fortement accélérée et une queue du profil se développe. Cette queue est en fait observée expérimentalement à la fin du procédé formant la base intrinsèque du transistor bipolaire.

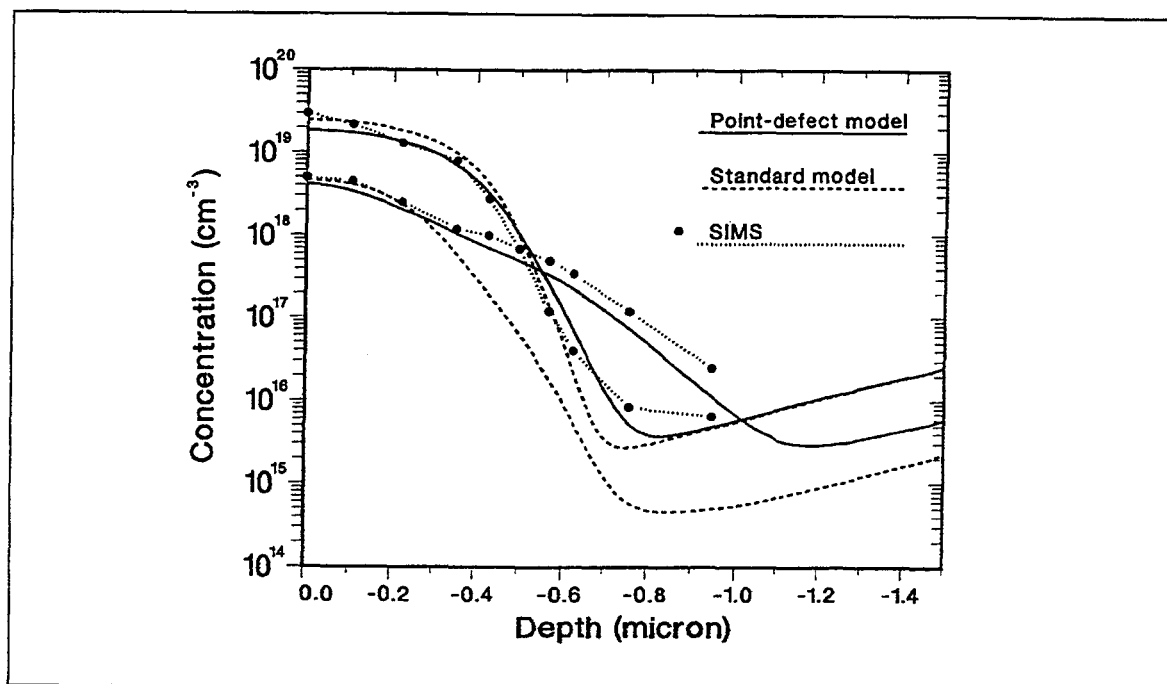


Figure 18. Profil de dopage du transistor bipolaire PNP. Les résultats expérimentaux (SIMS) et de simulations (modèle standard et en non-équilibre) sont représentés.

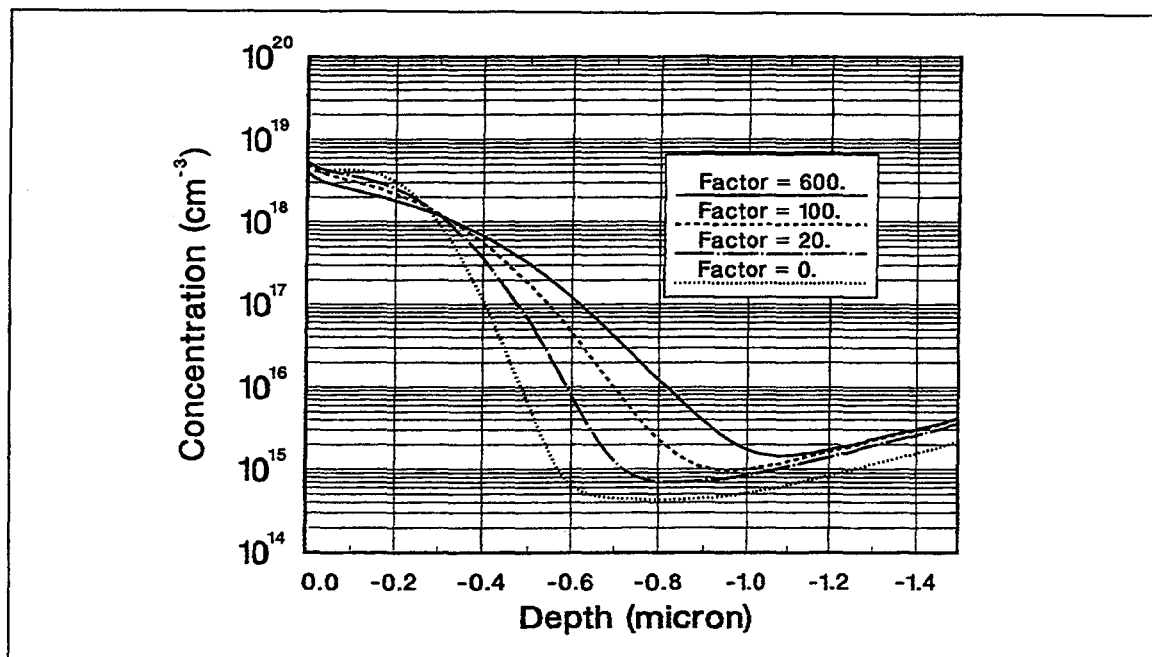


Figure 19. Simulations du profil de Phosphore (zone de base) avant la formation de l'émetteur. Plusieurs valeurs du facteur déterminant la quantité initiale de défauts ponctuels générés par l'implantation de Phosphore sont utilisées.

Dans un premier temps, il est suffisant d'utiliser la valeur la plus faible du facteur, 20, pour obtenir une base. Le résultat de simulation avec le modèle en non-équilibre présenté sur la figure 18 correspond au facteur le plus élevé, soit 600. Ceci démontre clairement que la formation de la base est en fait le résultat d'une diffusion transitoire très importante. Afin de confirmer cette conclusion, la figure 20 montre l'évolution du déplacement du profil de Phosphore à un niveau de concentration de 10^{16} at/cm³ en fonction des étapes du premier recuit après l'implantation du Phosphore. En ce qui concerne le modèle de diffusion standard, toute la diffusion se passe à la température la plus élevée, 1000°C, alors que le plateau initial à 800°C et la première montée en température n'influencent pas le profil de Phosphore. Par contre, en ce qui concerne le modèle de diffusion en non-équilibre, un comportement tout à fait inverse est obtenu. En effet, un très large déplacement du profil est obtenu avant le plateau de 1000°C. Ceci permet d'identifier la zone critique de ce procédé de fabrication du transistor aux étapes de plus faibles températures de recuit.

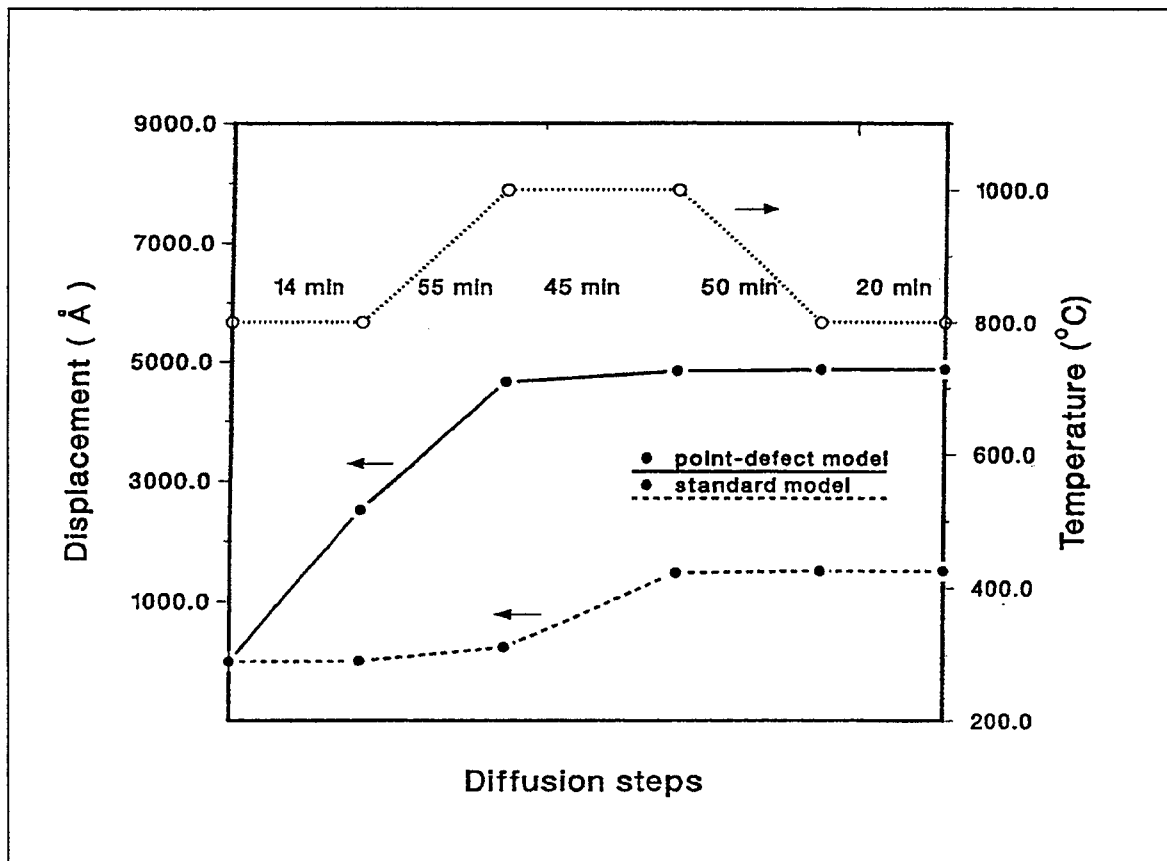


Figure 20. Déplacement de Phosphore en fonction du premier recuit succédant à l'implantation de Phosphore. Les résultats de simulations avec un modèle standard et en non-équilibre sont reportés.

Ces résultats ont un effet important sur la fabrication de ce transistor, dans le sens que le procédé final sera sensible aux petites variations d'implantation ou de conditions de recuits thermiques de la première partie (formation du profil de base). Pour illustrer ce dernier point, plusieurs conditions du premier recuit sont simulées. Ces conditions concernent essentiellement la modification de la température du premier plateau du recuit formant le profil de base (Fig. 20 plateau à 14min.), dont les variations vont de 800°C à 875°C et en conservant la même vitesse de montée en température de l'étape suivante (le temps de cette montée est modifié en fonction). Les résultats de simulations des profils de dopages actifs sont reportés sur la figure 21. La profondeur de jonction base-collecteur et la dose de Phosphore dans la région de base (nombre de Gummel - Figure 22) diminuent avec l'augmentation de la température. Ceci est une conséquence directe de l'accélération transitoire de diffusion diminuant à fortes températures. Ce phénomène est en opposition avec un comportement usuel de diffusion en régime stable, puisque le coefficient de diffusion augmente en fonction de la température croissante, et par conséquent, le nombre de Gummel de la base est aussi augmenté. Ainsi, l'utilisation d'un modèle standard de diffusion donnerait des résultats erronés sur l'optimisation de ce procédé de fabrication de transistor.

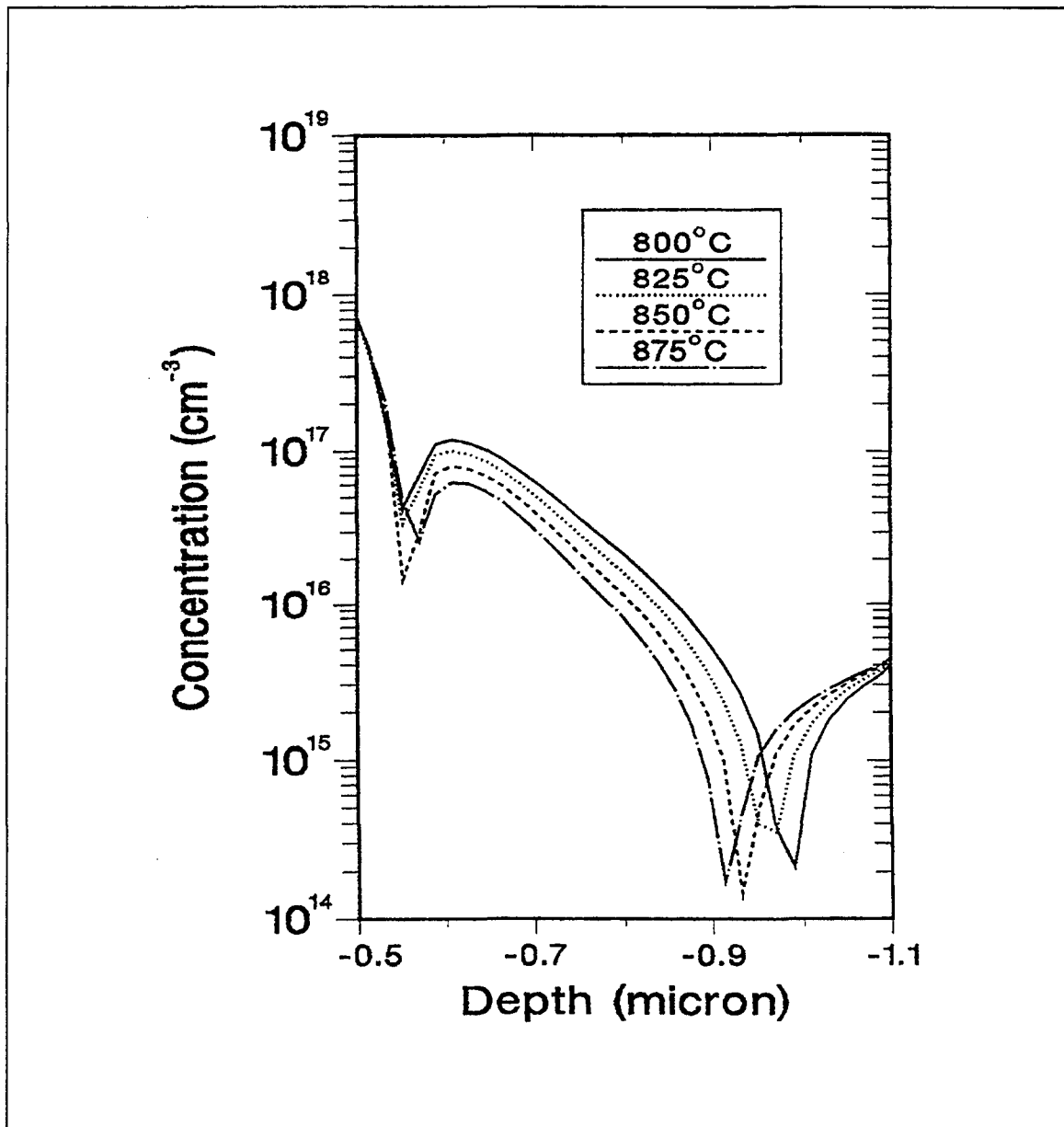


Figure 21. Profil de dopage actif dans la région de base en fonction de la température initiale du premier recuit (14min.)

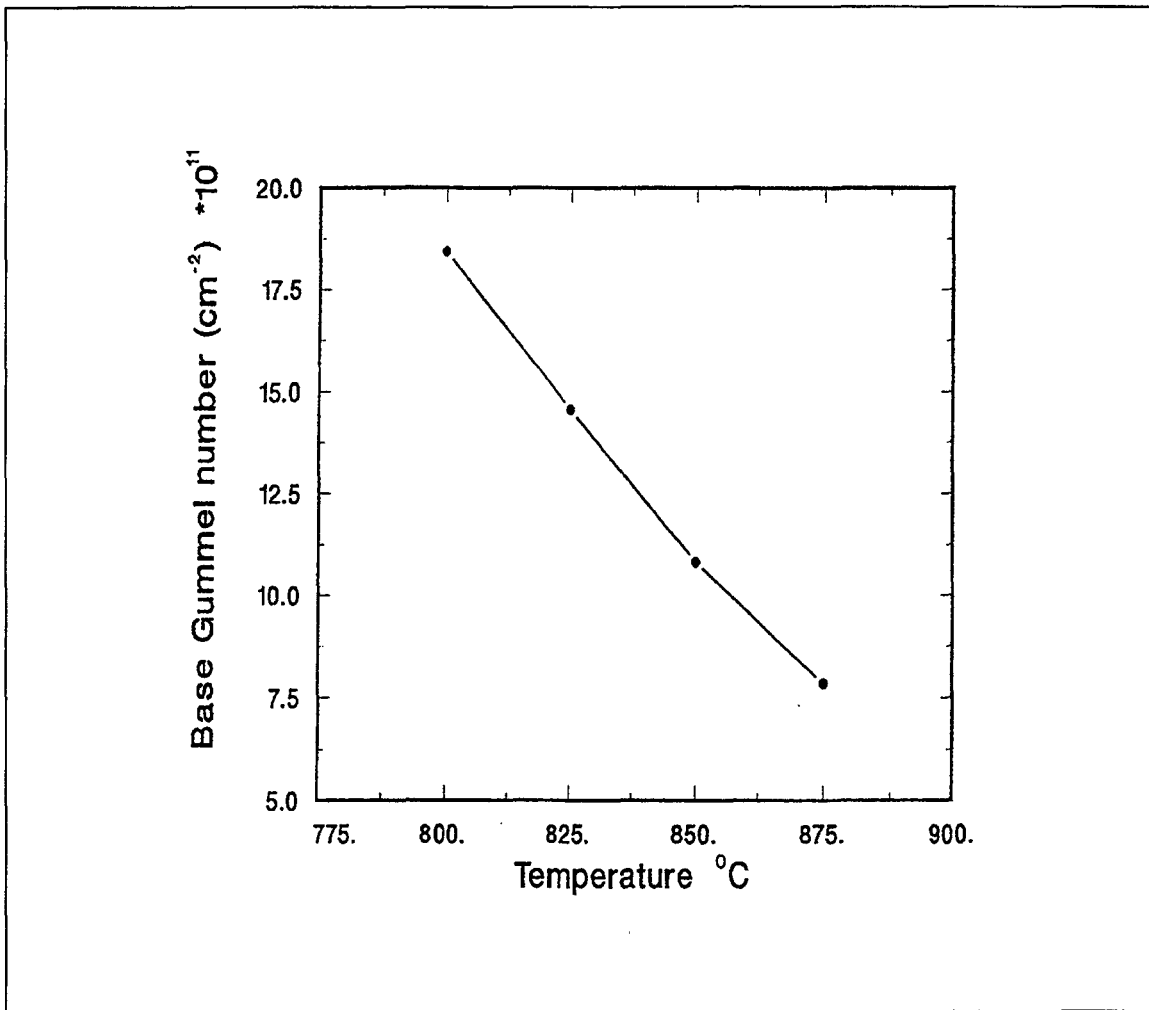


Figure 22. Nombre de Gummel de la base en fonction de la température initiale du premier recuit, correspondant au profils de dopage de la figure 21 ci-dessus.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] P.M. Fahey, P.B. Griffin, and J.D. Plummer, "Point Defects and Dopant Diffusion in Silicon", *Rev. of Mod. Phys.* **61**, 289 (1989)
- [2] G.A. Baraff, E.O. Kane, and M. Schlutter, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 956 (1979)
- [3] W. Jungling, P. Pichler, S. Selberherr, E. Guerrero, and W.H. Pötzl, "Simulation of critical IC fabrication process using advanced physical and numerical methods", *IEEE Trans. on Electron Devices* **32**, 156 (1985)
- [4] A. Buonomo and C. di Bello, "Some Remarks About the Use of The Charge-Neutrality Approximation in The Simulation of Diffusion Processes", *IEEE Trans. on Electron Devices* **40**, 885 (1993)
- [5] W.Nuyts and R. van Overstraeten, "Computer Calculations of Impurity Profiles in Silicon", *Phys. Stat. Sol. (a)* **15**, 329 (1973)
- [6] R.B. Fair, "Concentration profiles of diffused dopants", in "*Impurity doping processes in silicon*", 315-442, Amsterdam, North-Holland, 1981
- [7] R.B. Fair and J.C.C. Tsai, "A Quantitative Model for The Diffusion of Phosphorus in Silicon and The Emitter Dip Effect", *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1107 (1977)
- [8] R.B. Fair and R. Subrahmanyam, "PREDICT - A New Design Tool For Shallow Junction Processes", *Proc. SPIE* **530**, 88 (1985)
- [9] R.B. Fair, "Low Thermal Budget Process Modeling With The PREDICTTM Computer Program", *IEEE Trans. on Electron Device* **35** (3), 285 (1988)
- [10] T.Y. Tan and U. Goesele, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 616 (1982)
- [11] Y. Hayafuji, K. Kajiwara, and S. Usui, *J. Appl. Phys.* **53**, 8639 (1982)
- [12] S. Mizuo, T. Kusaka, A. Shintani, M. Nanba, and H. Higuchi, *J. Appl. Phys.* **54**, 3860 (1982)
- [13] P. Fahey, G. Barbuscia, M. Moslehi, and R.W. Dutton, "Kinetics of Thermal Nitridation Processes in The Study of Dopant Diffusion Mechanisms in Silicon", *Appl. Phys. Lett.* **46** (8), 784 (1985)
- [14] P.A. Packan and J.D. Plummer, "Temperature and Time Dependence of B and P Diffusion in Si during Surface Oxidation", *J. Appl. Phys.* **68**, 4327 (1990)

- [15] D. Mathiot, and J.C. Pfister, "Dopant Diffusion In Silicon: A Consistent View Involving Nonequilibrium Defects", *J. Appl. Phys.* **55**, 3518 (1984)
- [16] K. Taniguchi, K. Kurosawa and M. Kashiwagi, "Oxidation-Enhanced Diffusion of Boron and Phosphorus in <100> Silicon", *J. Electrochem. Soc.* **127**, 2243 (1980)
- [17] Y. Ishikawa, Y. Sakina, H. Tanaka, S. Matsumoto, and T. Numi, "The Oxidation-Enhanced Diffusion of Arsenic and Phosphorus in Silicon by thermal Oxidation", *J. Electrochem. Soc.* **129**, 644 (1982)
- [18] H. Yeager and R. Dutton, *IEEE Trans. on Electron Devices* **32**, 1964 (1985)
- [19] M.E. Law, and R.W. Dutton, "Verification of Analytic Point Defect Models Using SUPREM4" *IEEE Trans. on Computer-Aided Design* **7**, 181 (1988)
- [20] K. Taniguchi, Y. Shibata, and C. Hamaguchi, "Process Modeling and Simulation: Boundary Conditions for Point Defect-Based Impurity Diffusion Model", *IEEE Trans. on Computer-Aided Design* **9**, 1177 (1990)
- [21] E. Vandebossche and B. Baccus, "Interactions Between Dopants and Point Defects During Nitridation Processes", *J. Appl. Phys.* **72** (2), 447 (1992)
- [22] N.E.B. Cowern, "General Model for Intrinsic Dopant Diffusion in Silicon under Non Equilibrium Point-Defect Conditions", *J. Appl. Phys.* **64** (9), 4484 (1988)
- [23] S.M. Hu, "Interstitial and Vacancy Concentrations in The Presence of Interstitial Injection", *J. Appl. Phys.* **57**, 1069 (1985)
- [24] M. Orlowski, "Unified Model For Impurity Diffusion In Silicon", *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1323 (1988)
- [25] M. Orlowski, "Impurity and Point-Defect Redistribution in the Presence of Crystal Defects", *IEDM Technical Digest*, 729, 1990
- [26] B.J. Mulvaney, W.B. Richardson, T.L. Crandle, "PEPPER - A Process Simulator For VLSI", *IEEE Trans. on Computer-Aided Design* **8**, 336 (1989)
- [27] E. Rorris, R.R. O'Brien, F.F. Morehead, R.F. Lever, J.P. Peng, and G.R. Srinivasan, "A New Approach to the Simulation of the Coupled Point Defects and Impurity Diffusion", *IEEE Trans. on Computer-Aided Design* **9**, 1113 (1990)
- [28] H. Park and M.E. Law, "Point Defect Based Modeling of Low Dose Silicon Implant Damage and Oxidation Effects on Phosphorus and Boron Diffusion in Silicon", *J. Appl. Phys.* **72**, 3431 (1992)
- [29] M.E. Law, and J. Pfister, "Low-Temperature Annealing Of Arsenic/Phosphorus Junctions", *IEEE Trans. on Electron Device* **38**, 278 (1991)
- [30] W.B. Richardson, and B.J. Mulvaney, "Plateau and Kink in P Profiles Diffused into Si: A Result Of Strong Bimolecular Recombination?", *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1917 (1988)

- [31] W.B. Richardson, and B.J. Mulvaney, "Nonequilibrium Behavior of Charged Point Defects during Phosphorus Diffusion in Silicon", *J. Appl. Phys.* **65**, 2243 (1989)
- [32] B.J. Mulvaney, and W.B. Richardson, "The Effect of Concentration-Dependent Defect Recombination Reactions on Phosphorus Diffusion in Silicon", *J. Appl. Phys.* **67**, 3197 (1990)
- [33] S. T. Dunham, "A Quantitative Model for the Coupled Diffusion of Phosphorus and Point Defects in Silicon", *J. Electrochem. Soc.* **132**, 2628 (1992)
- [34] M. Hane and H. Matsumoto, "A Model For Boron Short Time Diffusion After Ion Implantation", *IEEE Trans. on Electron Devices* **40**, 1215 (1993)
- [35] B. Baccus, T. Wada, N. Shigyo, M. Norishima, H. Nakajima, K. Inou, T. Iinuma, H. Iwai, "A Study of Nonequilibrium Diffusion Modeling - Applications to Rapid Thermal Annealing and Advanced Bipolar Technologies", *IEEE Trans. on Electron Devices* **39**, 648 (1992)
- [36] A.E. Michel, "Anomalous Transient Diffusion of ion Implanted Dopants: A Phenomenological Model", *Nuclear Instruments and Methods in Phys. Res.* **B37/38**, 379 (1989)
- [37] P.B. Griffin, R.F. Lever, R.Y.S. Huang, H.W. Kennel, P.A. Packan, J.D. Plummer, "Species, Dose and Energy Dependence of Implant Induced Transient Enhanced Diffusion", *IEDM Technical Digest*, 295, 1993
- [38] G. Hobler and S. Selberherr, "Two-Dimensional Modeling of ion Implantation Induced Point Defects", *IEEE Trans. on Computer-Aided Design* **7**, 174 (1988)
- [39] K. M. Klein, C. Park, Al F. Tasch, "Monte Carlo Simulation of ion Implantation Into Single-Crystal Silicon including New Models for Electronic Stopping and Cumulative Damage", *IEDM Technical Digest*, 745, 1990
- [40] M. Hane, M. Fukuma, "Ion Implantation Model Considering Crystal Structure Effects", *IEEE Trans. on Electron Devices* **37**, 1959 (1990)
- [41] N. E. B. Cowern, K.T.F. Janssen, G.F.A. van de Walle, and D. J. Gravesteijn, "Impurity Diffusion via an Intermediate Species: The B-Si System", *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2434 (1990)
- [42] N. E. B. Cowern, G. F. A. van de Walle, D. J. Gravesteijn, and C. J. Vriezema, "Experiments on Atomic-Scale Mechanisms of Diffusion", *Phys. Rev. Lett.* **67**, (1991)
- [43] C. S. Nichols, C. G. Van de Walle, and S. T. Pantelides, "Mechanisms of Dopant Impurity Diffusion in Silicon", *Phys. Rev. B* **40**, 5484 (1989)
- [44] R. D. Harris, J. L. Newton, and G. D. Watkins, "Negative-U Properties for Interstitial Boron in Silicon", *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1271 (1982)
- [45] B. Baccus, D. Collard, E. Dubois, and D. Morel, "Efficient Two-Dimensional Multilayer Process Simulation of Advanced Bipolar Devices", *Solid-State Electron.* **32**, 1013 (1989)

- [46] B. Baccus, D. Collard, E. Dubois, and D. Morel, "IMPACT4-A General Two-Dimensional Multilayer Process Simulator", in *Proc. SISDEP III Conf.*, G. Baccarani and M. Rudan, Edts., Bologna, Italy, 255 (1988)
- [47] D. A. Zein, C. W. Ho, and A. J. Gruodis, "A New Interactive Circuit Design Program in APL", in *Proc. 1980 IEEE Int. Symp. on Circuits and Systems*, Houston, TX, April 28-30, 913 (1980)
- [48] G. B. Bronner and J. D. Plummer, "Gettering of Gold in Silicon: A tool for Understanding the Properties of Silicon Interstitials", *J. Appl. Phys.* **61**, 5286 (1987)
- [49] W. A. Orr Arienzo, R. Glang, R. F. Lever, R. K. Lewis, and F. F. Morehead, "Boron Diffusion in Silicon at High Concentrations", *J. Appl. Phys.* **61**, 5286 (1988)
- [50] M. Hirata and H. Saito, "The interactions of Point Defects with Impurities in Silicon", *J. Phys. Soc. Japan* **27**, 405 (1969)
- [51] D. A. Antoniadis and I. Moskowitz, "Diffusion of Substitutional Impurities in Silicon at Short Oxidation Times: An Insight into Point Defect kinetics", *J. Appl. Phys.* **53**, 6788 (1982)
- [52] M. Yoshida, E. Arai, H. Nakamura, and Y. Terunuma, "Excess Vacancy Generation Mechanism at Phosphorus Diffusion into Silicon", *J. Appl. Phys.* **45**, 1498 (1974)
- [53] S. Matsumoto and T. Niimi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **15**, 2077 (1976)
- [54] M. Yoshida, "Numerical Solution of Phosphorus Diffusion Equation in Silicon", *Jpn. J. Appl. Phys.* **18**, 479 (1979)
- [55] S. Solmi, E. Landi, and F. Baruffaldi, "High-Concentration Boron Diffusion in Silicon: Simulation of the Precipitation Phenomena", *J. Appl. Phys.* **68**, 3250 (1990).
- [56] W. A. Orr Arienzo, R. Glang, R. F. Lever, and R. K. Lewis, "Boron Diffusion in Silicon at High Concentrations", *J. Appl. Phys.* **63**, 116 (1988)
- [57] B. Baccus, "Impact of Low-Temperature Transient Enhanced Diffusion of Dopants in Silicon", *Solid-State Electronics* **35**, 1045 (1992)
- [58] A. E. Michel, W. Rausch, P. A. Ronsheim, and R. H. Kastl, "Rapid Annealing and the Anomalous Diffusion of Ion Implanted Boron Diffusion in Silicon", *Appl. Phys. Lett.* **50**, 416 (1987)
- [59] D. Fink, J. P. Biersack, H. D. Cartanjen, F. Jahnel, K. Muller, H. Ryssel, and A. Osei, "Studies on the Lattice Position of Boron in Silicon" *Radiation Effects* **77**, 11 (1983)
- [60] T. L. Crandle, W. B. Richardson, and B. J. Mulvaney, "A Kinetic Model For Anomalous Diffusion during Post-Implant Annealing", in *IEDM Tech. Dig.*, Dec. 1988, 636

-
- [61] H. Park and M. E. Law, "Effects of Low-Dose Si implantation Damage on Diffusion of Phosphorus and Arsenic in Si", *Appl. Phys. Lett.* **58**, 732 (1991)
- [62] M. Miyake and H. Harada, *J. Electrochem. Soc.* **129**, 1097 (1982)

La diffusion en fortes concentrations est un problème plus compliqué que le cas des faibles concentrations pour lequel les mécanismes de diffusion sont principalement gouvernés par les réactions entre dopants et défauts ponctuels. De manière générale, la quantité de dopants disponible pour la diffusion est limitée à la concentration limite de solubilité à la température du recuit considéré. De plus, d'autres types de défauts: défauts étendus, boucles de dislocations... interviennent dans les mécanismes de diffusion des dopants.

Dans les technologies récentes faisant appel à de nouveaux procédés pour réaliser des jonctions de plus en plus petites, une suractivation du profil de dopage est observée. Par exemple, les expériences de Solmi *et al.* [1] ont permis de mettre en évidence cette sursaturation pour le Bore. A travers une technique de préamorphisation (réalisée par implantations ioniques de Silicium à fortes doses), une concentration maximale de Bore actif de l'ordre de $3.5 \cdot 10^{20} \text{at/cm}^3$ est obtenue après les toutes premières étapes d'un recuit thermique, correspondant à la recristallisation de la région amorphisée (SPE). Cette activation est observée quelles que soient les conditions de ce recuit: de 550°C -2h. à 900°C -10s, et pour deux doses d'implantations de Bore ($5 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$ et $1 \cdot 10^{16} \text{at/cm}^2$). Ainsi, la concentration maximale de Bore est supérieure d'au moins une décade à la limite de solubilité à 800°C .

D'autres expériences sur la diffusion du Bore dans des conditions de préamorphisation, de post-amorphisation, ou à fortes doses d'implantations (BF_2) générant aussi une zone amorphisée, montrent des phénomènes de dif-

fusion anormaux après des recuits même à fortes températures [3-7]. Par exemple, Fair [7] a observé une diffusion anormale de Bore après un recuit à une température de 850°C pendant 30min. succédant à un recuit rapide à 900°C à l'issue duquel la période de diffusion transitoire était atteinte. Nous montrerons que cette diffusion anormale peut être expliquée par un phénomène de diffusion usuel pour une forte concentration supérieure à la limite de solubilité.

D'autre part, la formation de défauts, autres que défauts ponctuels, apparaît au moment de l'implantation ionique et/ou pendant le premier recuit thermique succédant à l'implantation. Jones *et al.* [2] ont classé un certain nombre de ces défauts selon les diverses conditions expérimentales d'implantations, d'amorphisation... 5 grandes classes de défauts ont pu être déterminées:

- Défauts de type I: ce sont des défauts existant juste avant l'amorphisation du silicium, la dose d'implantation étant inférieure à la dose critique d'amorphisation. Ils peuvent être soit des défauts ponctuels et/ou des défauts étendus (petits agglomérats de défauts ponctuels sous forme de cluster)
- Défauts de type II: la dose d'implantation est alors supérieure à la dose critique, et ce sont des défauts existant au delà de l'interface amorphe/cristallin. Des boucles de dislocations sont créées et localisées à cette interface.
- Défauts de type III: ce sont des défauts associés à la phase de recristallisation de la zone amorphisée pendant les toutes premières étapes d'un recuit thermique. De plus, il peut y avoir des phénomènes de ségrégation des dopants avec ces défauts.
- Défauts de type IV: ils sont créés lorsqu'une zone amorphisée enterrée est réalisée. Ces défauts sont localisés entre les deux interfaces de silicium amorphe/cristallin.
- Défauts de type V: ce sont des défauts générés lorsque les concentrations de dopants excèdent la limite de solubilité à la température de recuit. Ils se présentent sous la forme de précipités ou boucles de dislocations.

La figure 1 représente les zones correspondant à l'existence des défauts de types I et II en fonction de la dose d'implantation et de la masse atomique de l'ion implanté. Cette grande variété de type de défauts montre la complexité des mécanismes à simuler, en particulier leurs effets sur la diffusion des dopants. En effet, l'ensemble des réactions, dont le modèle général de diffusion est dérivé dans le chapitre II, ne représente qu'une partie des mécanismes de diffusion des dopants (contribution des défauts ponctuels (type I) à la diffusion).

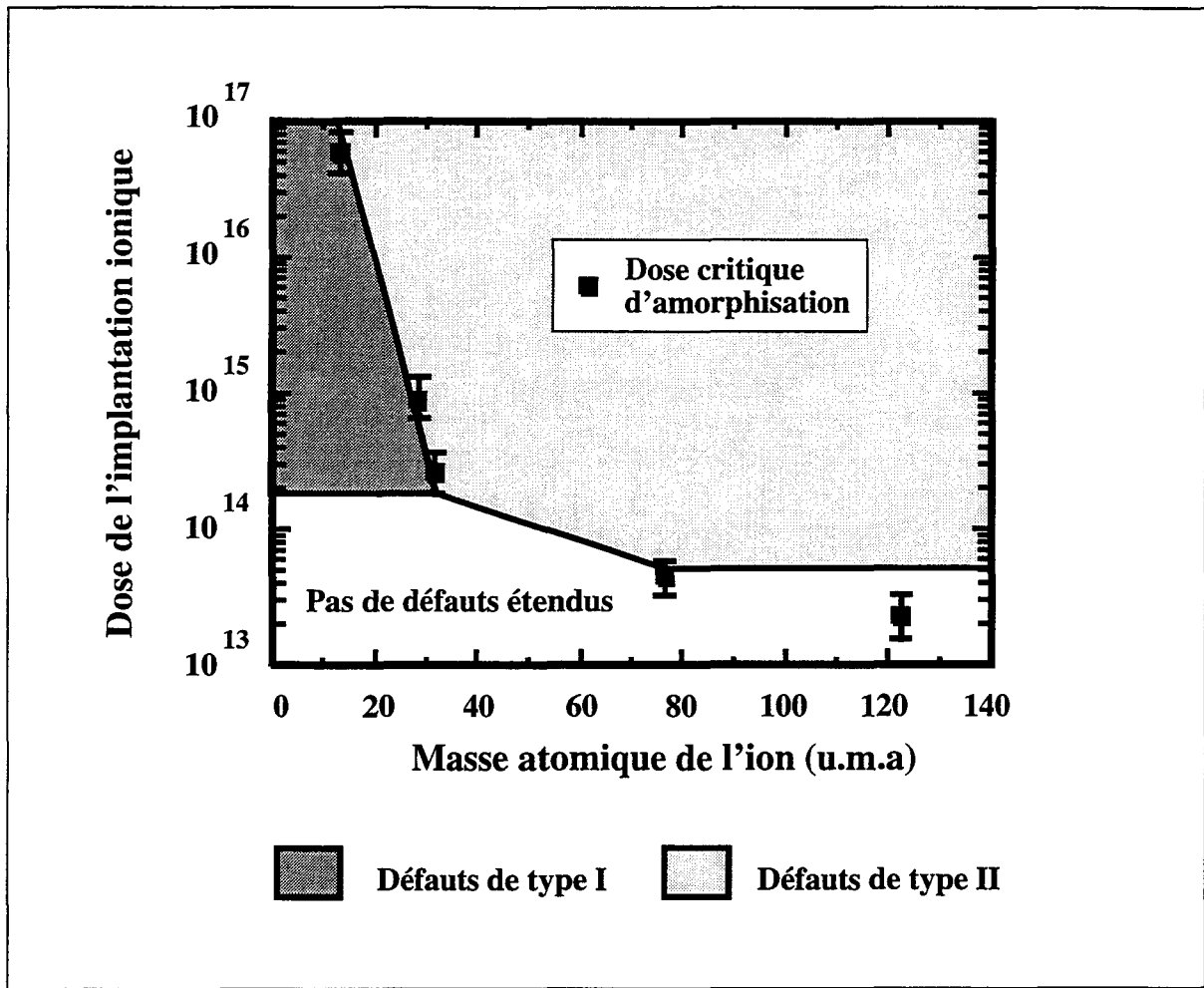


Figure 1. Dose critique d'amorphisation du silicium et dose critique de formation des défauts étendus de types I et II en fonction de la masse atomique de l'ion implanté. Les implantations ont été faites à température ambiante sur du silicium orienté <100>, les énergies sont comprises entre 5keV et 190keV, et les courants d'implantations sont de l'ordre de 5μA/cm². Référence [2].

Par ailleurs, il a été observé que pendant le recuit SPE la région amorphisée a la propriété d'être pauvre en défauts ponctuels, sauf peut être pour les lacunes [4]. En effet, l'absence de diffusion transitoire après un recuit thermique, observée pour un profil de Bore entièrement intégré dans cette zone amorphisée après implantation, est bien la conséquence d'une zone libre de défauts ponctuels dans la région amorphisée. Par contre, pour un profil d'implantation situé en dehors de la zone amorphisée, une diffusion transitoire est observée montrant l'effet d'une sursaturation de défauts ponctuels (interstitiels). La figure 2 représente schématiquement les profils de défauts ponctuels après une étape d'amorphisation, regroupant la zone

libre en défauts ponctuels (zone amorphisée) et celle de sursaturation en défauts ponctuels. La concentration en lacunes n'est pas représentée dans la zone amorphisée car plusieurs possibilités peuvent être envisagées: soit à l'équilibre (C_V^*) ou soit en sursaturation. Ceci représente un problème général de détermination des conditions initiales pour la simulation, une discussion plus détaillée des effets sur la diffusion du Bore étant présentée dans la section suivante.

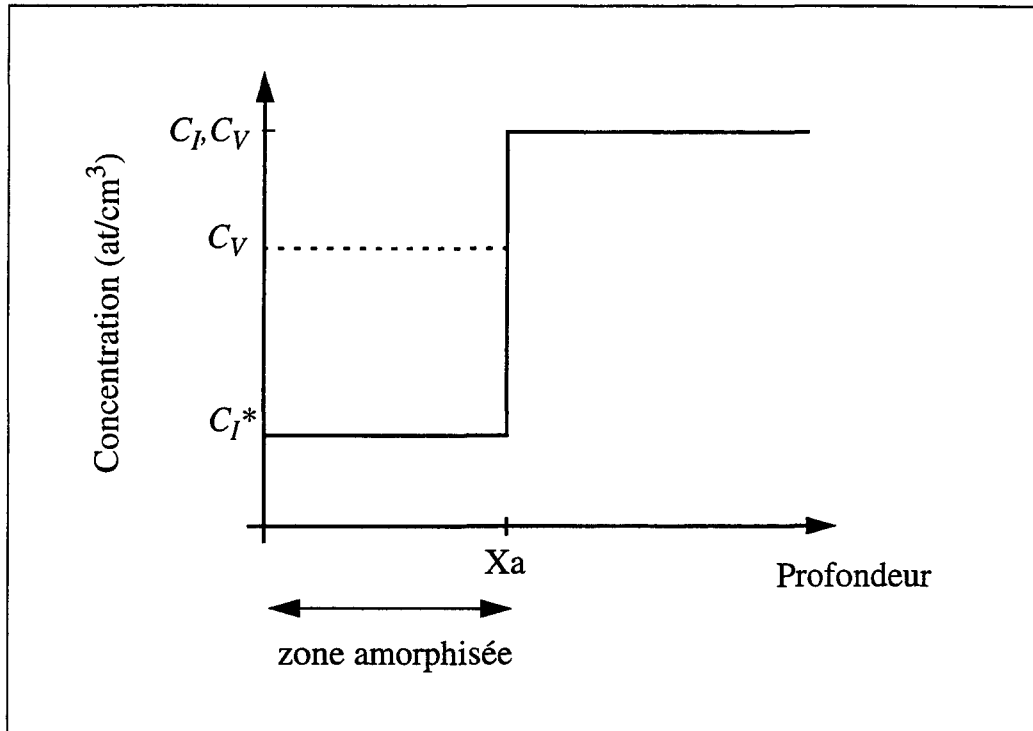


Figure 2. Schéma des concentrations initiales de défauts ponctuels suite à une amorphisation.

De même, les effets des boucles de dislocations à l'interface silicium amorphe/cristallin sur la diffusion des dopants ne doivent pas être négligés. En effet, après une étape d'oxydation, la remontée de la concentration de Phosphore (plier-up), située au niveau de cette interface et observée expérimentalement, a pu être modélisée en incluant un terme de puit pour les interstitiels [8]. De plus, l'absence de diffusion du Bore dans la région amorphisée a été expliquée d'une part par la présence d'une zone pauvre en défauts ponctuels dans la région amorphisée, et d'autre part par l'effet d'un puit d'interstitiels localisé à l'interface silicium amorphe/cristallin [4]: ce puit est suffisamment fort pour bloquer le flux de défauts ponctuels en dehors de la zone amorphisée vers la surface. Park [9] a proposé un modèle complet permettant de prendre en compte les cinétiques des boucles de dis-

locations et les effets des contraintes sur la diffusion des dopants. L'effet des boucles de dislocations sera pris en compte dans le modèle général de diffusion, mais sur la base d'une formulation simple de puits d'interstitiels proposée par Orłowski [8].

Ce chapitre est consacré à l'étude et la modélisation de la diffusion du Bore en fortes concentrations, les deux principaux axes sont les suivants:

- Modélisation des défauts de type I,II à travers une formulation des conditions initiales des profils de défauts ponctuels et des dopants
- Modélisation des effets des boucles de dislocations à l'interface silicium amorphe/cristallin (défauts de type II)
- Modélisation des défauts de type V: cinétique de précipitation appliquée au Bore

Etant donné que l'ensemble de ces effets est extrêmement compliqué, l'organisation de ce chapitre suit une démarche progressive. En effet, une étude globale sur l'ensemble de ces défauts ne permettrait pas d'apporter une compréhension physique de chacune de ces contributions à la diffusion des dopants. Tout d'abord, la validation d'un modèle simplifié de précipité de Bore sera présentée à travers différentes applications, les résultats expérimentaux de diffusion provenant non seulement de la littérature mais aussi d'une technologie avancée BiCMOS 0.8 μ m développée par SGS-THOMSON Microelectronics. En effet, nous avons eu la chance d'avoir un grand nombre de résultats expérimentaux concernant la partie bipolaire, et plus précisément le transistor PNP (la zone d'émetteur étant réalisée par une implantation de BF₂ à forte dose). Par ailleurs, la modélisation des phénomènes de précipitation, des conditions initiales, et finalement des effets des boucles de dislocations sur la diffusion induit une croissance du nombre de paramètres. Parce que ce nombre excède parfois le nombre de résultats expérimentaux, la méthodologie adoptée est de valider chaque évolution de modèle dans des conditions expérimentales très variées. Ceci permettra, d'une part, de couvrir une large gamme de procédés de fabrication, et d'autre part, d'éviter de calibrer le modèle uniquement sur une technologie particulière.

Dans une première section, la modélisation du phénomène de précipitation sera abordée à travers une formulation très simple d'un cluster contenant deux atomes de Bore, *BsBI*, proposé par Mathiot *et al.* [10]. La validation de ce modèle de cluster montrera qu'il n'est pas possible de reproduire l'ensemble des observations expérimentales, même en augmentant le nombre d'atomes de Bore dans ce cluster.

En effet, les conditions réunies de profondeur de jonction et d'activation du profil de dopage ne peuvent pas être reproduites par les simulations, sauf pour les cas de faibles bilans thermiques. Pour des temps de recuits longs, la cinétique de ce cluster est trop rapide montrant la nécessité de développer un modèle de précipitation plus complexe.

Dans une troisième section, le modèle de précipitation, basée sur la théorie de changements de phases, sera développé pour le Bore. Les paramètres de ce modèle seront déterminés sur la base des résultats expérimentaux de Solmi *et al.* [1], lesquels concernent la diffusion du Bore dans des conditions d'amorphisation et dans une très large gamme de recuits thermiques. De plus, les effets des boucles de dislocations sur la diffusion du Bore seront caractérisés et modélisés à travers une formulation proposée par Orłowski [8].

La quatrième section sera consacrée à la validation de ce modèle de diffusion, incluant les phénomènes de précipitation et d'amorphisation, dans d'autres conditions expérimentales de fabrication de jonctions p^+/n . Finalement, la dernière section présentera l'application de ce modèle au procédé de fabrication du transistor PNP de la technologie BiCMOS $0.8\mu\text{m}$, pour lequel un accord excellent sera obtenu entre les résultats expérimentaux et de simulations. Ainsi, les paramètres impliqués dans le modèle général de diffusion ne sont pas simplement calibrés pour une unique technologie industrielle, mais ils sont validés dans une large gamme de conditions expérimentales.

III.A Modèle simplifié de précipité de Bore

Tout d'abord, un modèle simple de cluster de Bore, basé sur une formulation proposée par Mathiot et Pfister [10] et étendu en non-équilibre par Hane *et al.* [11], permettra de prendre en compte la partie non active du profil de Bore. Toutefois, dans les applications de prédépot à fortes concentrations de Mathiot *et al.* [10], une phase de précipitation n'a pas été observée. Ce cluster de Bore a été introduit non pas dans un contexte de précipitation mais plutôt dans celui d'une espèce formée par deux atomes de Bore et existant même dans les cas de diffusion à faibles concentrations. Dans une première partie, l'application de ce modèle sera présentée sur une technologie BiCMOS réelle. Les comparaisons entre les profils de dopage obtenus

par les simulations avec un modèle standard et les résultats expérimentaux montreront clairement la contribution des défauts ponctuels à la diffusion des dopants. Par contre, les évolutions de résistances d'émetteur et de base pincée ne peuvent pas être reproduites par les simulations en utilisant le modèle général de diffusion.

Un des paramètres importants de ce modèle est la détermination des conditions initiales pour la simulation. Une étude de ces conditions initiales pourra permettre, peut être, d'obtenir de meilleurs résultats. Néanmoins, le procédé BiCMOS comporte un grand nombre d'étapes technologiques, ne permettant pas d'étudier plus finement le comportement du cluster de Bore. Par conséquent, dans une deuxième partie, ce modèle de cluster sera étudié sur des cas simples de diffusion: une implantation de Bore suivie d'un ou plusieurs recuits thermiques à différentes températures. Différentes conditions initiales de concentrations de défauts ponctuels et de dopants seront étudiées dans cette partie. Ainsi, les comparaisons entre les résultats expérimentaux et de simulations permettront d'apporter une conclusion définitive sur la validité de ce type de modèle de cluster.

III.A.1 Dérivation du modèle du cluster $BsBI$

Le modèle de cluster $BsBI$ [10] est basé sur une formulation dynamique à travers la réaction de formation et de dissolution:



La formation de ce cluster implique l'existence de la paire BI^+ . Ainsi, les paramètres de diffusion pour le Bore seront ceux définies dans le tableau 3 du chapitre II pour les espèces BI, BI^+ . Ces paramètres seront les mêmes pour toutes les simulations dans cette section III.A. Les termes de formation-dissolution de ce cluster sont:

$$(G-R)_{BsBI} = K_{BsBI}^f \cdot C_B \cdot C_{BI^+} - K_{BsBI}^r \cdot C_{BsBI} \quad (2)$$

où K^f, K^r représentent les termes cinétiques de formation et de dissolution du cluster, et sont définis comme suit:

$$K_{BsBI}^f = 4 \cdot \pi \cdot r_{BsBI} \cdot D_{BI^+} \quad K_{BsBI}^r = \frac{n_H}{4} \cdot K_{BsBI}^f \cdot \exp\left(-\frac{E_{BsBI}}{kT}\right) \quad (3)$$

où E_{BsBI} est l'énergie de dissociation du cluster, obtenue par comparaison avec des profils expérimentaux de diffusion du Bore en fortes concentrations, une valeur de 1.1eV étant obtenue. La valeur du rayon de capture du cluster, r_{BsBI} , est identique à celle utilisée par Hane *et al.* [11] (0.88Å). L'équation cinétique du cluster $BsBI$ est définie par:

$$\frac{\partial C_{BsBI}}{\partial t} = (G - R)_{BsBI} \quad (4)$$

Les équations de diffusion du Bore sont modifiées afin de prendre en compte la cinétique du cluster de la même manière qu'est dérivé l'ensemble des équations de diffusion pour les dopants à partir des réactions entre défauts ponctuels et dopants. La concentration totale (chimique) de Bore est alors:

$$C_B^T = C_B + C_{BI^-} + C_{BI^+} + 2 \cdot C_{BsBI} \quad (5)$$

III.A.2 Application à une technologie BiCMOS industrielle

Cette partie est centrée sur la simulation de la région base/émetteur du transistor PNP venant d'une technologie avancée BiCMOS 0.8µm industrielle. Les conditions de fabrication de la région base-émetteur du transistor PNP sont [12,13]:

- Double implantation de Phosphore: 40keV à 1.10^{14} at/cm² et 160keV à 2.10^{13} at/cm²
- Implantation de BF₂: 40keV à 3.10^{15} at/cm²
- Recuit à une température d'entrée dans le four à 750°C et un plateau à une température maximale de 950°C
- Fluage, recuit à température maximale de 875°C

La figure 3 représente les résultats de simulation en utilisant un modèle standard de diffusion. Les profondeurs de jonctions base-émetteur et base-collecteur sont largement sous-estimées par rapport aux résultats expérimentaux (profils

SIMS). L'apparition de larges queues dans les profils de Bore et de Phosphore montre la contribution des défauts ponctuels à la diffusion.

La figure 4 représente les conditions initiales pour la simulation avec le modèle en non-équilibre. La concentration de cluster de Bore est initialisée dans la région de concentration supérieure à la limite de solubilité du profil implanté. Celle-ci est calculée à 750°C, d'après une formulation obtenue expérimentalement [14]:

$$C_{sol} = 9.25 \times 10^{22} \cdot \exp\left(-\frac{0.73eV}{kT}\right) \quad (6)$$

La figure 5 représente les résultats de simulation avec les conditions initiales de la figure 4. Les concentrations initiales des défauts ponctuels sont ajustées, selon un facteur multiplicatif empirique du profil de dopage implanté, afin d'obtenir le meilleur accord avec les résultats expérimentaux. Les profils de base extrinsèque et intrinsèque sont montrés sur les figures 6 et 7, respectivement. Un bon accord est obtenu avec les résultats expérimentaux, notamment sur les profils de base intrinsèque. Le profil expérimental de Phosphore de la base extrinsèque ne présente pas de pic (proche de la surface) comme observé sur le profil de la base intrinsèque. Cette observation est reproduite par les simulations et peut être expliquée comme suit. Dans le cas de la base extrinsèque, d'une part, il n'y a pas de couplage entre le Bore et le Phosphore, et d'autre part, la diffusion fortement accélérée du Phosphore vient de la contribution des défauts ponctuels, en forte sursaturation, générés par les deux implantations. Ainsi, le profil de Phosphore devient plus uniforme que dans la région de base intrinsèque (Fig.7). En effet, dans cette dernière région, la forte sursaturation d'interstitiels permet de former une grande quantité de paires *BI* favorisant la formation du cluster *BsBI* dans la région de forte concentration, ce qui a pour effet de limiter la quantité d'interstitiels disponible pour la diffusion du Phosphore. Alors, le pic correspondant à l'implantation de Phosphore à la plus faible énergie (40keV) est conservé. Par ailleurs, dans la région de plus faible concentration de Phosphore (correspondant à l'implantation de plus forte énergie: 160keV), la sursaturation d'interstitiels permet de reproduire la large queue observée sur le profil de dopage (Fig.7).

Pendant les premières étapes du recuit, le phosphore a une diffusion transitoire accélérée de la même façon que pour le transistor PNP développé par PHILIPS (section II.E), et ce d'autant plus que la température d'entrée du recuit est très basse, 750°C. Par extension, les diffusions du Bore et du Phosphore sont proches

de l'équilibre thermodynamique à la fin de la première montée en température, puisque la quantité initiale de défauts ponctuels induit par les implantations est annihilée.

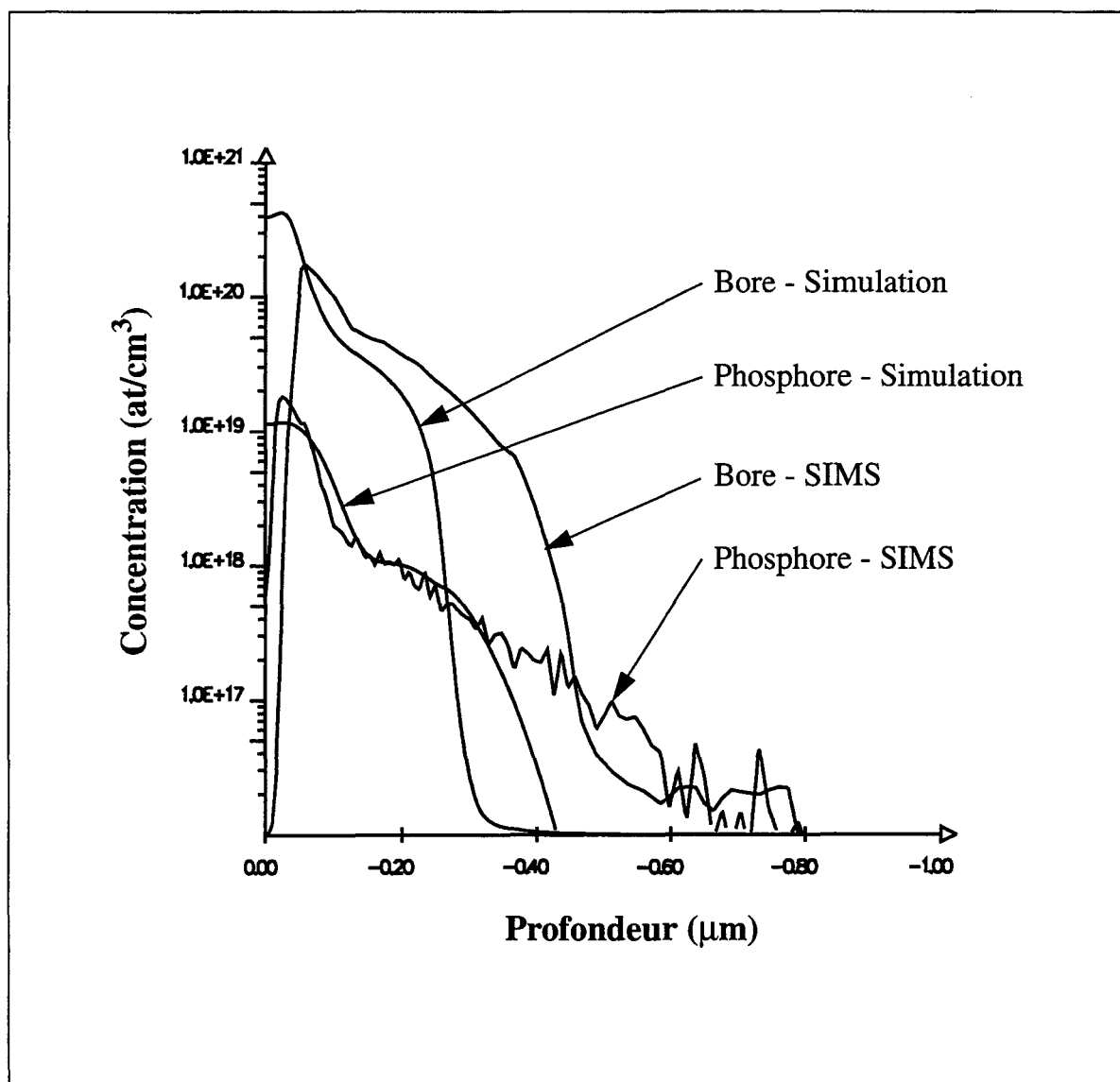


Figure 3. Comparaison entre les résultats expérimentaux et de simulations (en utilisant un modèle standard de diffusion) à la fin du process.

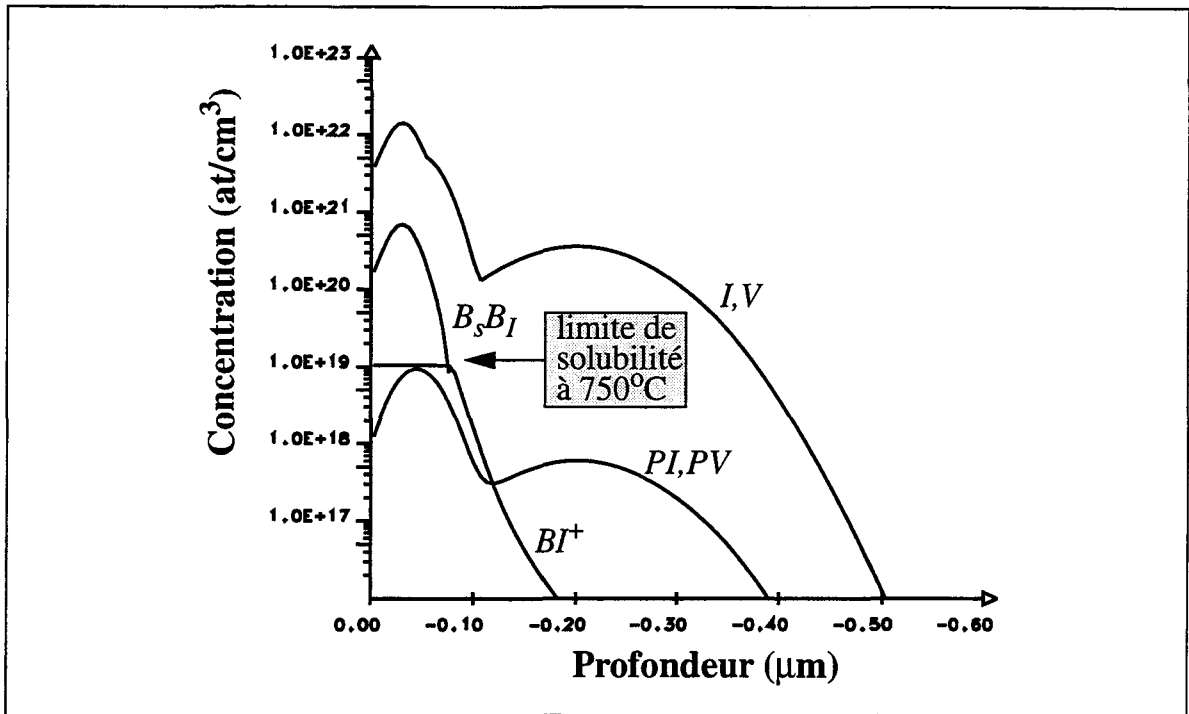


Figure 4. Conditions initiales pour la simulation après les trois implantations. La concentration de cluster est ajustée à la concentration de limite de solubilité à 750°C.

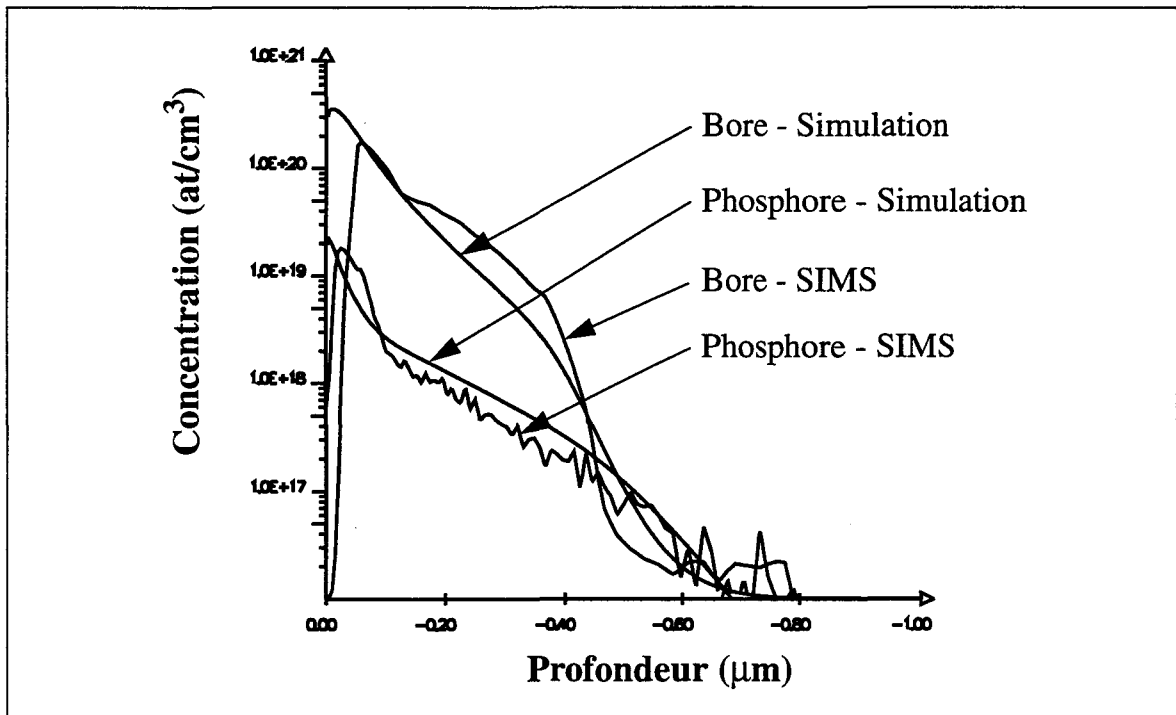


Figure 5. Comparaison entre les résultats expérimentaux et de simulations avec le modèle de diffusion en non-équilibre à la fin du process.

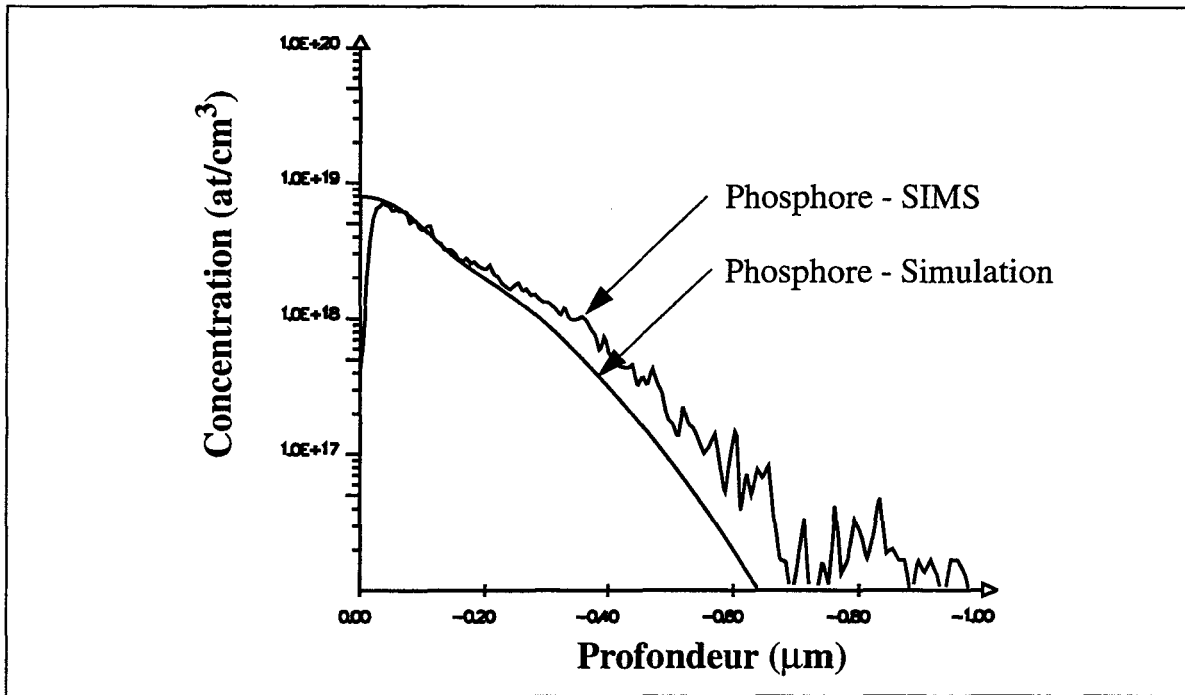


Figure 6. Profil de Phosphore de la base extrinsèque. Comparaison entre les résultats expérimentaux et de simulations avec le modèle en non-équilibre.

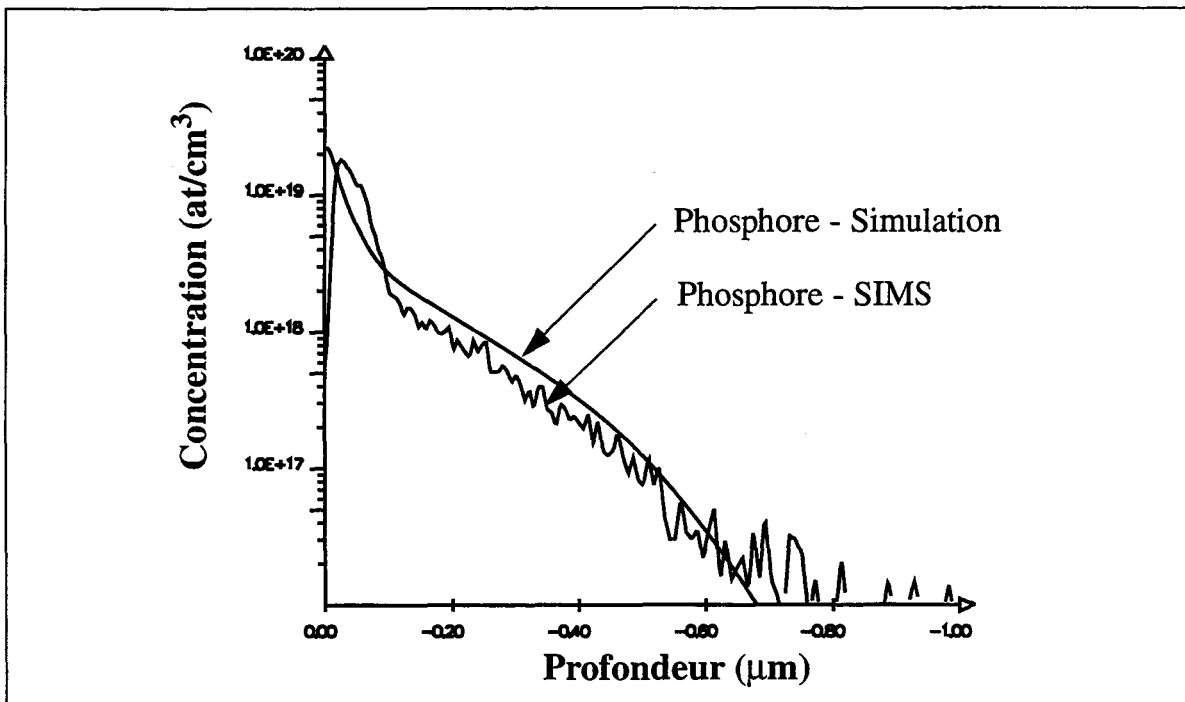


Figure 7. Profil de Phosphore de la base intrinsèque. Comparaison entre les résultats expérimentaux et de simulations avec le modèle en non-équilibre.

Cependant, le comportement du cluster de Bore dépend fortement de la température: à basse température (750°C) la réaction de formation de ce cluster est dominante, alors qu'à plus forte température (950°C) la dissolution est plus significative. Ceci est montré par l'évolution de la résistance d'émetteur car celle-ci décroît pendant les étapes de montée et de plateau en température, alors qu'elle croît pendant la descente en température.

La résistance de base pincée a par conséquent une très forte sensibilité à la nature exacte des séquences de recuit. En particulier, la descente en température de 50mn a pour effet de doubler cette résistance (de 5.1k Ω/\square au début de la descente à 10.7k Ω/\square à la fin de la descente). Pendant cette séquence, la résistance d'émetteur augmente avec une amplitude beaucoup plus faible: de 155 Ω/\square à 172 Ω/\square . De plus, le résultat final dépend fortement du choix des paramètres pour le cluster. La figure 8 représente l'évolution de la résistance de base pincée en fonction des séquences du premier recuit pour trois valeurs différentes d'énergies de dissociation du cluster: 1.0, 1.05 et 1.1eV.

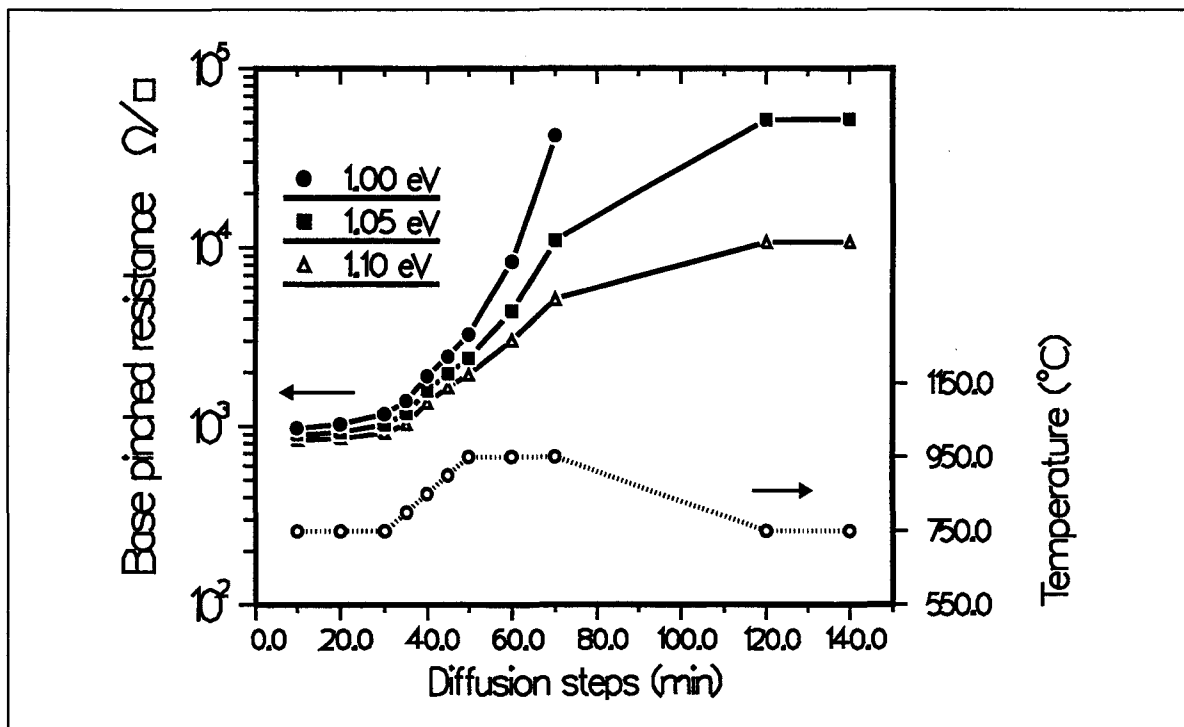


Figure 8. Evolution de la résistance de base pincée pendant le cycle thermique du premier recuit après les implantations. L'énergie de dissociation du cluster a une très forte influence sur les résultats de simulation.

Par ailleurs, le recuit thermique correspondant au fluage détériore également les caractéristiques. La résistance de base pincée croît de $10.7\text{k}\Omega/\square$ à une valeur de $18.6\text{k}\Omega/\square$ après le fluage. L'évolution de l'ensemble des résistances est décrite dans le tableau 1. Toutefois, une possibilité pour réduire les effets des cycles thermiques, après que la période de diffusion anormale soit terminée (premier plateau de 950°C du recuit), est de geler le profil de Bore. En fait, si une rampe descendante extrêmement rapide est utilisée, le profil de Bore reste presque inchangé et est déterminé après le plateau à 950°C . Ainsi, la figure 9 représente l'évolution de la résistance de base pincée en fonction de la durée de la rampe descendante. De plus lorsque la vitesse de la rampe descendante est la plus forte, $20^\circ\text{C}/\text{min}$, le fluage a une influence mineure sur la résistance de base pincée, puisqu'elle passe de $5.9\text{k}\Omega/\square$ à $7.8\text{k}\Omega/\square$ (Tab.1).

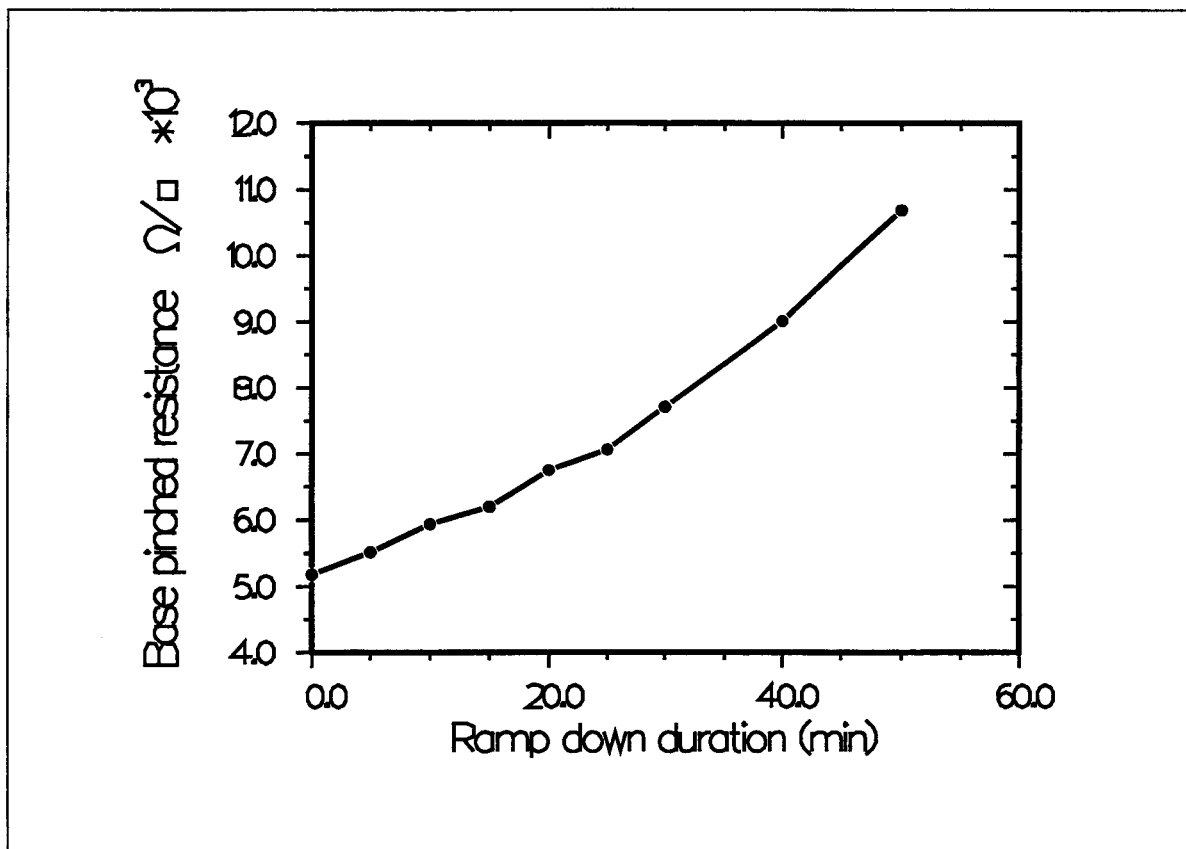


Figure 9. Evolution de la résistance de base pincée en fonction de la durée de la rampe descendante après le plateau à 950°C . La durée de 50min. correspond à la valeur nominale du procédé.

TABLEAU 1. Résistances d'émetteur et de base pincée pour deux vitesses de rampe descendante (simulations).

Vitesse de la rampe descendante 4°C/min (nominale) 20°C/min	Début de la rampe	Fin de la rampe	après le fluage
Résistance d'émetteur Ω/\square	155 155	172 168	173 182
Résistance de base pincée $k\Omega/\square$	5.1 5.1	10.7 5.9	18.6 7.8

Des résultats similaires ont été obtenus concernant la diffusion de l'Arsenic en fortes concentrations [15]. Il a été aussi observé que les conditions de rampe descendante ont une influence significative sur les résistances d'accès dans les structures MOS. Ceci a été observé expérimentalement et expliqué par les simulations en utilisant un modèle de cluster dynamique.

En conclusion, nous avons montré que la simulation avec le modèle général de diffusion est capable de reproduire les résultats expérimentaux, et de montrer la sensibilité du profil de base à la précision des conditions de recuit. En regard des concentrations mises en jeu dans l'émetteur, il était nécessaire d'inclure une première formulation à travers un modèle simple de cluster immobile. Il est apparu que la dissolution de ce cluster a une grande influence sur les résultats de simulations. Un point clé de cette étude est que l'on a pu vérifier que le modèle de diffusion et les valeurs des paramètres sont cohérentes dans d'autres conditions. En effet, en ce qui concerne l'étude du transistor PNP développé par PHILIPS (section II.E), la dose de Bore ($8.6 \times 10^{14} \text{at/cm}^2$) ne permet pas d'atteindre la région de fortes concentrations au dessus de la limite de solubilité.

Néanmoins, d'un point de vue quantitatif, deux points n'ont pas pu être reproduits par les simulations avec ce modèle de cluster. En effet, pour une dose de Bore de 3.10^{15}at/cm^2 , la valeur expérimentale de la résistance d'émetteur est de $75 \Omega/\square$, alors qu'il n'a pas été possible de descendre en dessous de $120 \Omega/\square$ avec les simulations. Le deuxième point est que le profil expérimental de Bore (Fig.5) montre une épaulement localisée dans la région de fortes concentrations, et un fort gra-

dient du profil de Bore au niveau de la jonction base-émetteur. Il existe un degré de liberté du point de vue des simulations: la quantité initiale de défauts ponctuels juste après les étapes d'implantations dans la zone d'émetteur puisque la dose de BF_2 est suffisante pour amorphiser la surface de silicium.

III.A.3 Influence des conditions initiales de défauts ponctuels

L'analyse de l'influence des conditions initiales de défauts ponctuels sur le procédé de fabrication du transistor PNP requiert des temps CPU extrêmement importants. En effet, l'ensemble des étapes thermiques est constitué d'un grand nombre de montées, de plateaux et de descentes en température rendant l'optimisation des paramètres très difficile. Ceci est renforcé par le fait que la simulation de ce procédé demande la résolution de 9 équations de diffusion fortement couplées. En fait, il est possible de trouver dans la littérature des exemples tests pour lesquelles la comparaison avec le modèle de cluster donne des résultats similaires (concernant l'épaule et le fort gradient de concentration). En particulier, les expériences de Solmi *et al.* [16] sont très intéressantes puisqu'elles fournissent des résultats expérimentaux, profils chimiques et actifs, sur la diffusion de Bore en fortes concentrations dans plusieurs conditions de recuits (températures et temps). Dans cette section, nous utiliserons ces résultats expérimentaux comme base de comparaison avec les résultats de simulation.

D'une manière générale, l'implantation de dopants à fortes doses crée inévitablement une région endommagée, et même amorphisée pour des doses supérieures à la dose critique définie dans la figure 1. Concernant ce dernier cas, l'amorphisation a été prise en compte en modifiant la quantité de sursaturations de défauts ponctuels dans la région concernée, permettant d'obtenir une forte activation du profil [17]. Les résultats de simulations montrent clairement que la modélisation de ces problèmes de diffusion des dopants en fortes concentrations doit considérer explicitement et simultanément deux aspects: la composante inactive du profil et les conditions initiales [18]. Ceci est d'autant plus important pour les cas d'implantations à fortes doses insuffisantes pour amorphiser le silicium, c'est à dire le cas du Bore. Dans la suite, nous montreront qu'il n'est pas possible de dissocier ces deux aspects, et que les conditions initiales influencent non seulement la période de diffusion transitoire mais aussi le niveau d'activation.

III.A.3.a Conditions initiales pour la simulation

La procédure usuelle pour déterminer la quantité initiale de défauts ponctuels est de définir une grande quantité de sursaturation de défauts ponctuels (interstitiels et lacunes) laquelle peut être déterminée soit par des calculs Monte Carlo, ou selon une approche empirique. Les atomes de Bore sont supposés être sous la forme de paires Bore-interstitiels. Ces conditions s'appliquent en général pour les cas de faibles doses d'implantation (section II.B.5.b), mais la validité de cette méthode peut être remise en question pour les cas de fortes doses. Deux cas sont examinés. Le premier considère une implantation de BF_2 dont la dose génère une zone amorphisée. Dans ce cas, la solution la plus simple est d'utiliser une condition initiale se référant à celle après SPE, comme proposée par Kinoshita *et al.* [17]. Dans la région amorphisée, les atomes de Bore sont alors complètement actifs (en site substitutionnel) et la sursaturation de défauts ponctuels est sévèrement réduite, comparée à un cas de faible dose d'implantation. La concentration initiale d'interstitiels est fixée à l'équilibre thermodynamique, tandis que la concentration en lacunes est utilisée comme étant un paramètre, permettant de contrôler la période de diffusion transitoire [17]. De plus, l'extension de la zone amorphisée est aussi utilisée comme paramètre.

Le deuxième cas, correspondant à une forte dose d'implantation ne créant pas d'amorphisation (cas du Bore), est plus compliqué. S'il n'y a pas d'amorphisation, des défauts étendus peuvent apparaître ainsi qu'une forte activation supérieure à la limite de solubilité à la température du recuit [16]. La modélisation utilisée dans ces conditions est basée sur une formulation étendue de celle proposée par Kinoshita *et al.* [17]. La zone "endommagée" est considérée comme une zone proche de l'amorphisation pour laquelle la concentration de Bore est complètement active, avec une sursaturation de défauts ponctuels (en particulier de type interstitiels). Cette condition est intermédiaire entre celle donnée pour une implantation à faible dose (forte sursaturations d'interstitiels et de lacunes) et la situation après SPE d'une région amorphisée. La figure 10 représente les conditions initiales pour la simulation d'une implantation de Bore à une dose de $5 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$ et une énergie de 20keV. Les concentrations d'interstitiels et de lacunes sont fixées en quantités égales afin de limiter le nombre de paramètres.

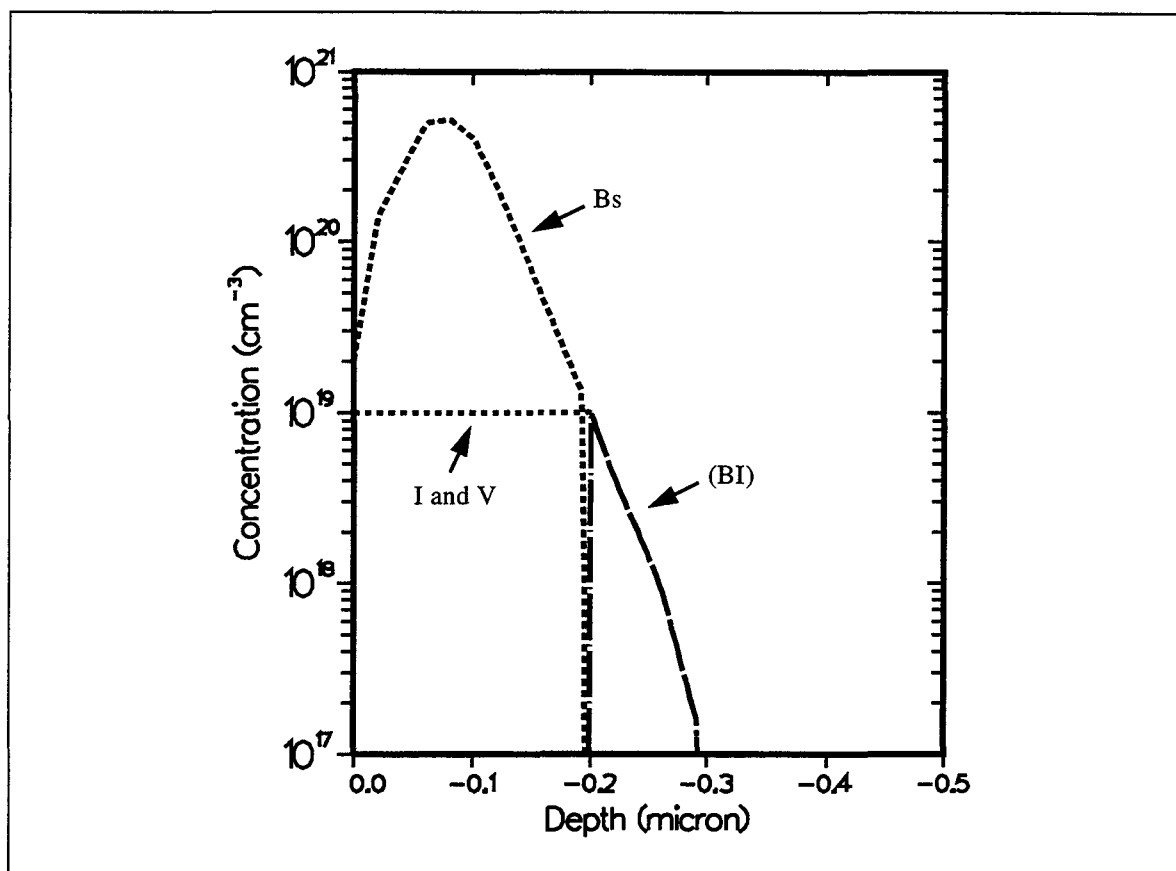


Figure 10. Conditions initiales pour la simulation d'une implantation de Bore à $5 \cdot 10^{15}$ at/cm² et 20keV. Le profil initial d'implantation vient de [16].

III.A.3.b Applications

Les résultats de simulations vont être comparés aux résultats expérimentaux obtenus par Solmi *et al.* [16] dans diverses conditions de températures et temps de recuits: de 800°C à 1000°C et de 30s. à 2h. Le paramètre essentiel dans l'ensemble des simulations est la quantité de défauts ponctuels dans la région endommagée.

Comme un premier test, la figure 11 représente l'ensemble des espèces impliquées dans la diffusion du Bore après un recuit à 850°C pendant 10s. Le profil complexe de la paire *BI* résulte d'un ensemble de réactions: (1) mécanisme de kick-out montrant la forte décroissance du profil d'interstitiels dans la région de fortes concentrations, (2) mécanisme de diffusion puisque c'est la seule espèce de Bore diffusante dans le modèle, (3) formation du cluster *BsBI*. D'autre part, une large sursaturation d'interstitiels apparaît dans la région de queue du profil, comme pré-

cédemment remarqué dans les cas de diffusion en fortes concentrations (section II.C.3.c). Ceci est la conséquence de la dissociation de la paire BI libérant un interstitiel, l'atome de Bore occupant alors un site substitutionnel. De plus, on peut constater que la concentration de cette paire reste importante, surtout dans la partie de queue du profil. Ce niveau de concentration est responsable de la diffusion transitoire. Ceci est confirmé sur la figure 12 montrant les profils chimiques après 30min. et 2h. à 850°C . La large queue développée après 30min. est le résultat de la période de diffusion transitoire. Un bon accord avec les résultats expérimentaux est obtenu.

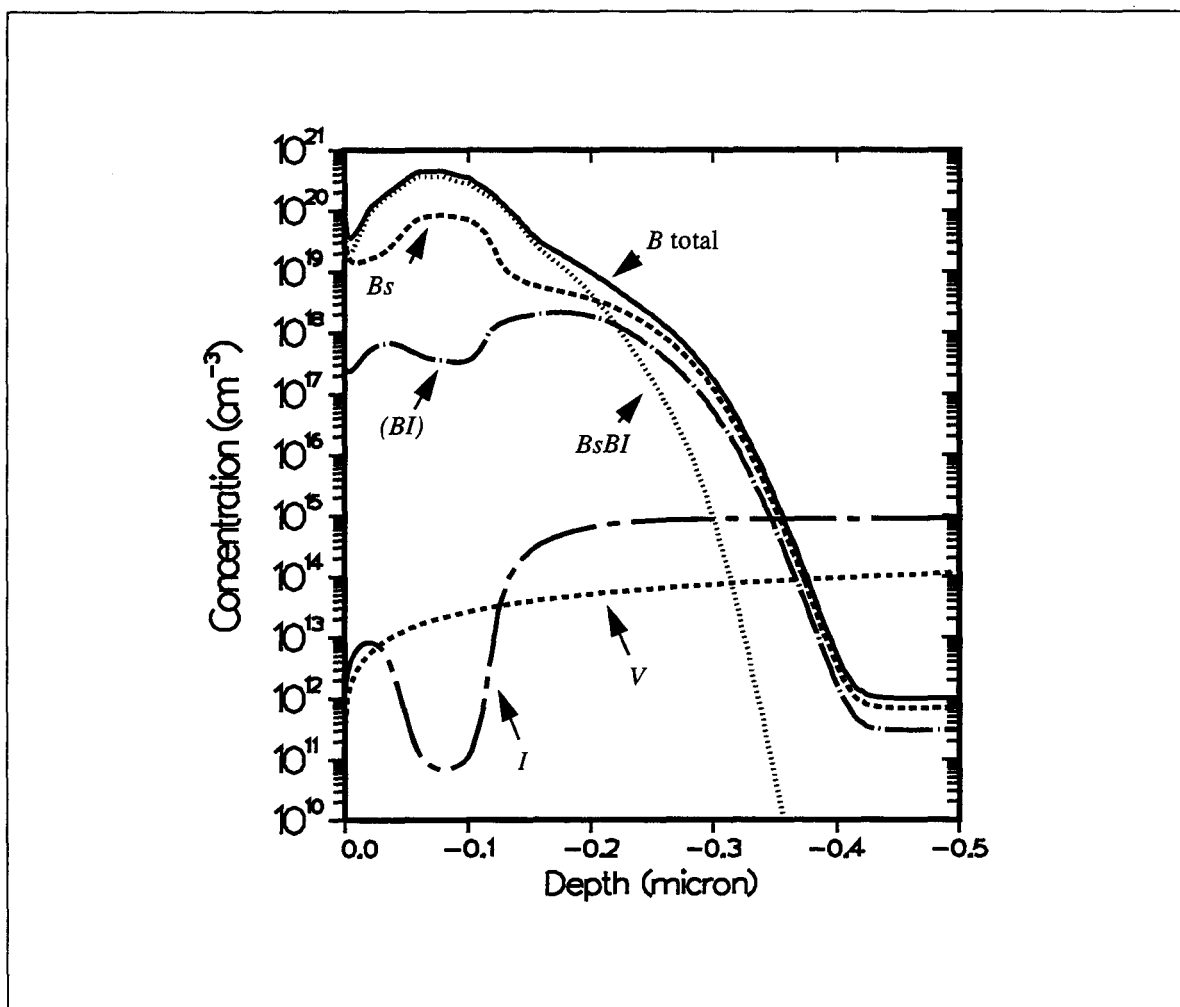


Figure 11. Espèces impliquées dans la diffusion du Bore après un recuit à 850°C pendant 10s.

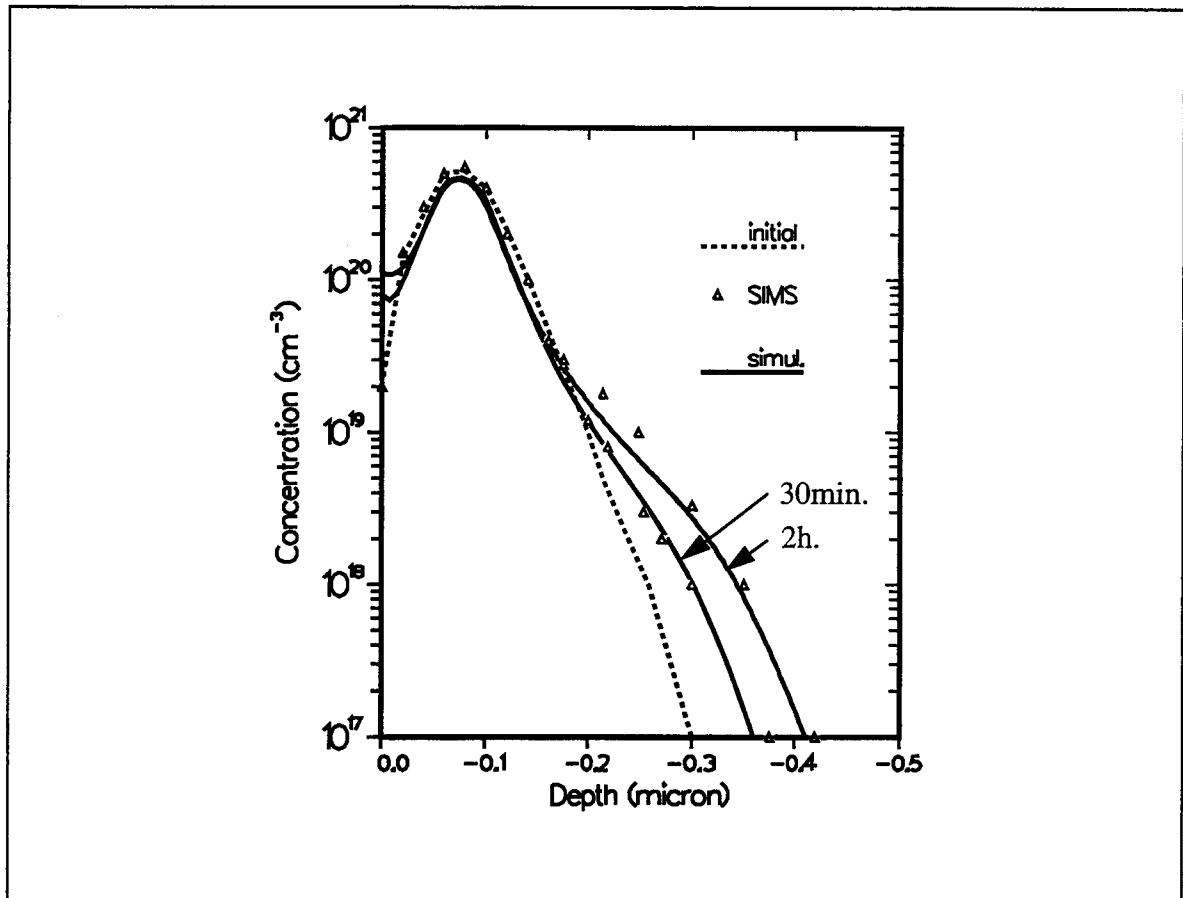


Figure 12. Comparaison des profils chimiques de Bore entre les résultats expérimentaux et de simulations après 30min. et 2h. de diffusion à 850°C.

En ce qui concerne les problèmes d'activations, la figure 13 montre les concentrations totales et actives après 30min. de diffusion à 850°C. Le niveau d'activation est au-dessus de la limite de solubilité, qui sera atteinte après un plus long temps de recuit. De même, un bon accord avec les résultats expérimentaux est obtenu. Afin de comprendre la dépendance de cette activation en fonction de la condition initiale de défauts ponctuels dans la région "endommagée", la figure 14 montre l'évolution de la concentration active maximale en fonction de la quantité de sursaturation initiale $[C_I/C_I^*]_i$ dans cette région. La forme de cette courbe peut être expliquée de la manière suivante: si la sursaturation est très basse, le cas d'une condition d'amorphisation est reproduite, comme précédemment proposée [17]: la quantité d'interstitiels est insuffisante pour convertir une large fraction d'atomes de Bore en configuration interstitielle, et par conséquent une forte activation du profil, supérieure à la limite de solubilité, reste tout au long du recuit.

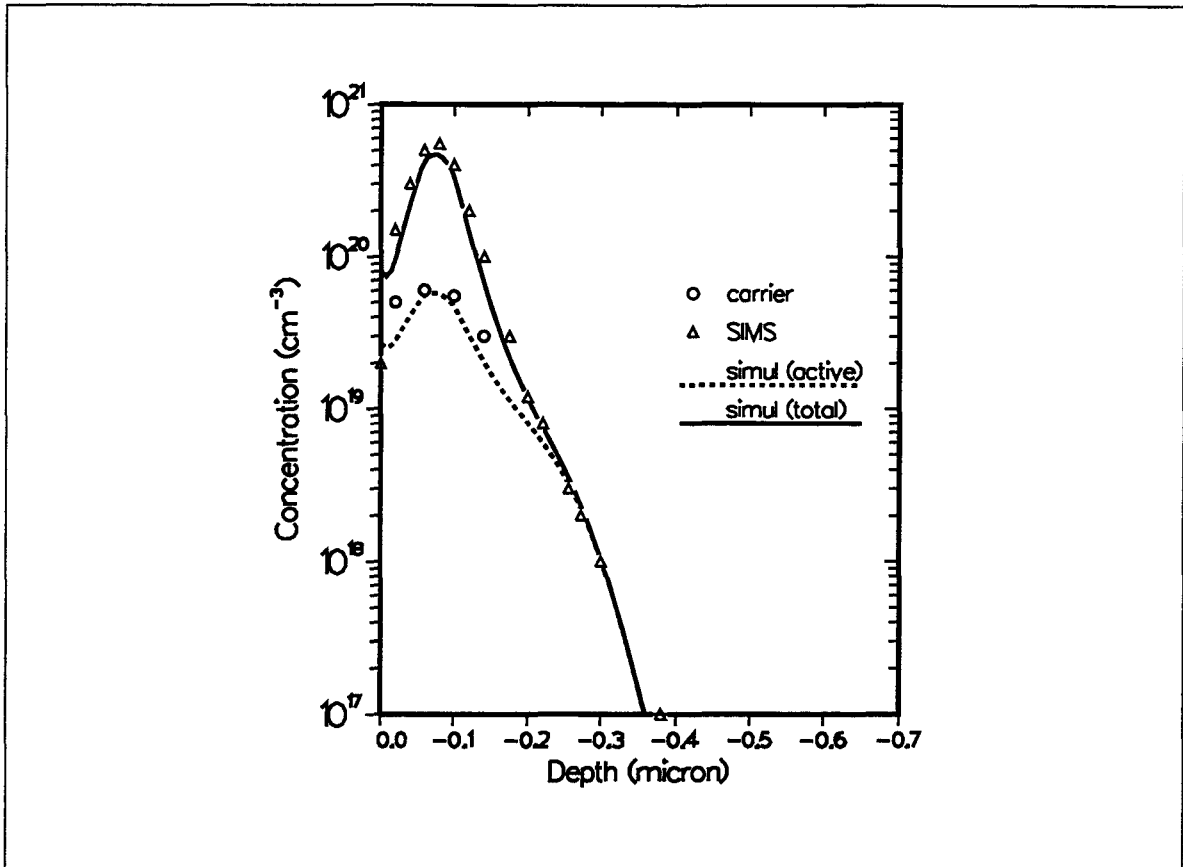


Figure 13. Profils totaux et actifs de Bore après 30min. de diffusion à 850°C. Comparaison entre les résultats expérimentaux et de simulations.

Dans l'autre condition correspondant à une forte valeur de $[C_I/C_I^*]_i$, les réactions cinétiques sont telles que la concentration de la paire *BI* excède rapidement celle du Bore en site substitutionnel, favorisant la formation du cluster de façon plus effective. Ceci est en fait un moyen de retrouver le cas usuel de faible dose d'implantation (en tenant compte en plus du cluster). Ainsi, le niveau d'activation atteindra la limite de solubilité par la limite inférieure.

Le cas étudié de diffusion du Bore dans les conditions expérimentales de Solmi se situe entre les deux limites de $[C_I/C_I^*]_i$. On peut aussi remarquer que la transition entre ces deux limites est abrupte, illustrant une importante dépendance par rapport aux conditions initiales. Par exemple, la figure 15 représente les profils actifs de Bore en fonction de la quantité initiale $[C_I]_i$ après un recuit à 800°C pendant 5min. Un bon accord est obtenu avec le profil expérimental en utilisant la même valeur de $[C_I]_i$ définie pour le cas précédent de diffusion: 850°C-30min. Ceci n'est pas surprenant puisque la quantité $[C_I]_i$ fait référence à la condition initiale

qui doit être indépendante des conditions de recuit succédant à l'implantation. Ainsi, une bonne façon de vérifier la validité du modèle est de conserver cette valeur pour toutes les conditions de recuits de Solmi et de comparer les résultats expérimentaux et de simulations.

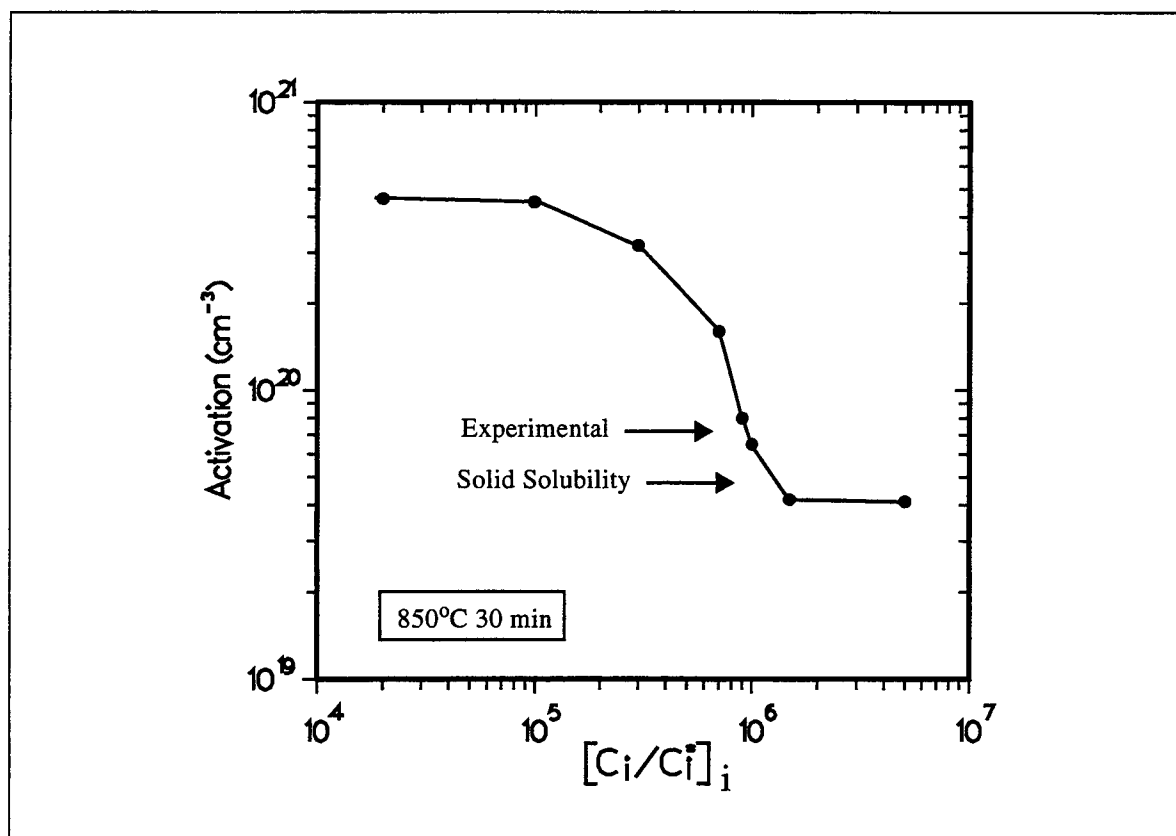


Figure 14. Evolution de la concentration active maximale en fonction de la quantité initiale de sursaturation d'interstitiels. La courbe est légèrement décalé horizontalement pour une variation de l'extension de la zone "endommagée".

La figure 16 montre le niveau maximal d'activation en fonction de la température du recuit, de 800°C à 1000°C et pour des temps de 10s. à 2h. Comme précédemment remarqué ci-dessus, la même valeur de $[C_I]_i$ est utilisée dans toutes les conditions de recuits. Tout d'abord, un point remarquable des résultats expérimentaux est qu'ils ont tous une activation maximale supérieure à la limite de solubilité. Les résultats de simulation montrent un accord raisonnable avec les points expérimentaux dans toutes les conditions.

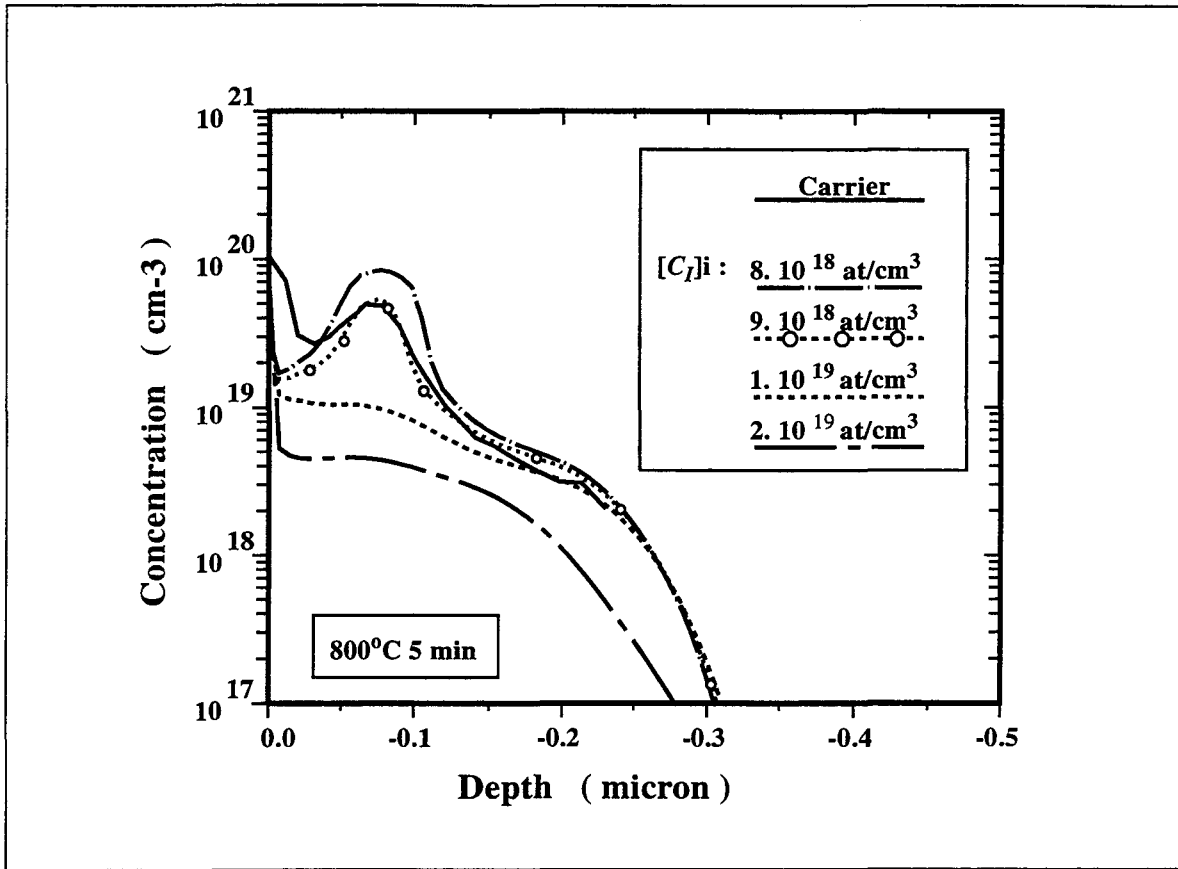


Figure 15. Influence de la concentration initiale d’interstitiels, $[C_I]_i$, sur le profil actif de Bore. Comparaison avec le résultat expérimental après un recuit à 800°C pendant 5min.

Ceci est d’autant plus vrai pour les temps courts de recuit, car les conditions initiales ont une importance majeure dans ces cas. L’approche de ce modèle est alors correcte dans les conditions de faibles bilans thermiques. D’autre part, quand ce bilan augmente, les résultats de simulations prédisent un niveau d’activation bien trop proche de la limite de solubilité: à 900°C-2h. et 1000°C-5min. Dans ces conditions, la cinétique de la partie inactive du profil de Bore est dominante, et l’influence des conditions initiales devient mineure. En fait, bien que le modèle du cluster *BsBI* soit suffisant pour les faibles bilans thermiques [11], ceci n’est plus le cas pour des temps longs de recuit, la partie inactive jouant le rôle de source d’atomes de Bore pouvant diffuser dans le substrat.

La figure 17 illustre ces différences, et montre la comparaison entre les profils expérimentaux (SIMS) et de simulations après un recuit à 900°C pendant 2h. Il n’est pas possible d’obtenir un meilleur accord même en faisant varier l’ensemble

des paramètres. Par contre, cela est possible en augmentant le nombre d'atomes de Bore dans le cluster, en considérant les espèces SiB_3 ou SiB_4 [20]. Néanmoins, les résultats de simulations n'ont pas été satisfaisants d'un point de vue quantitatif: seule la profondeur de jonction a pu être reproduite.

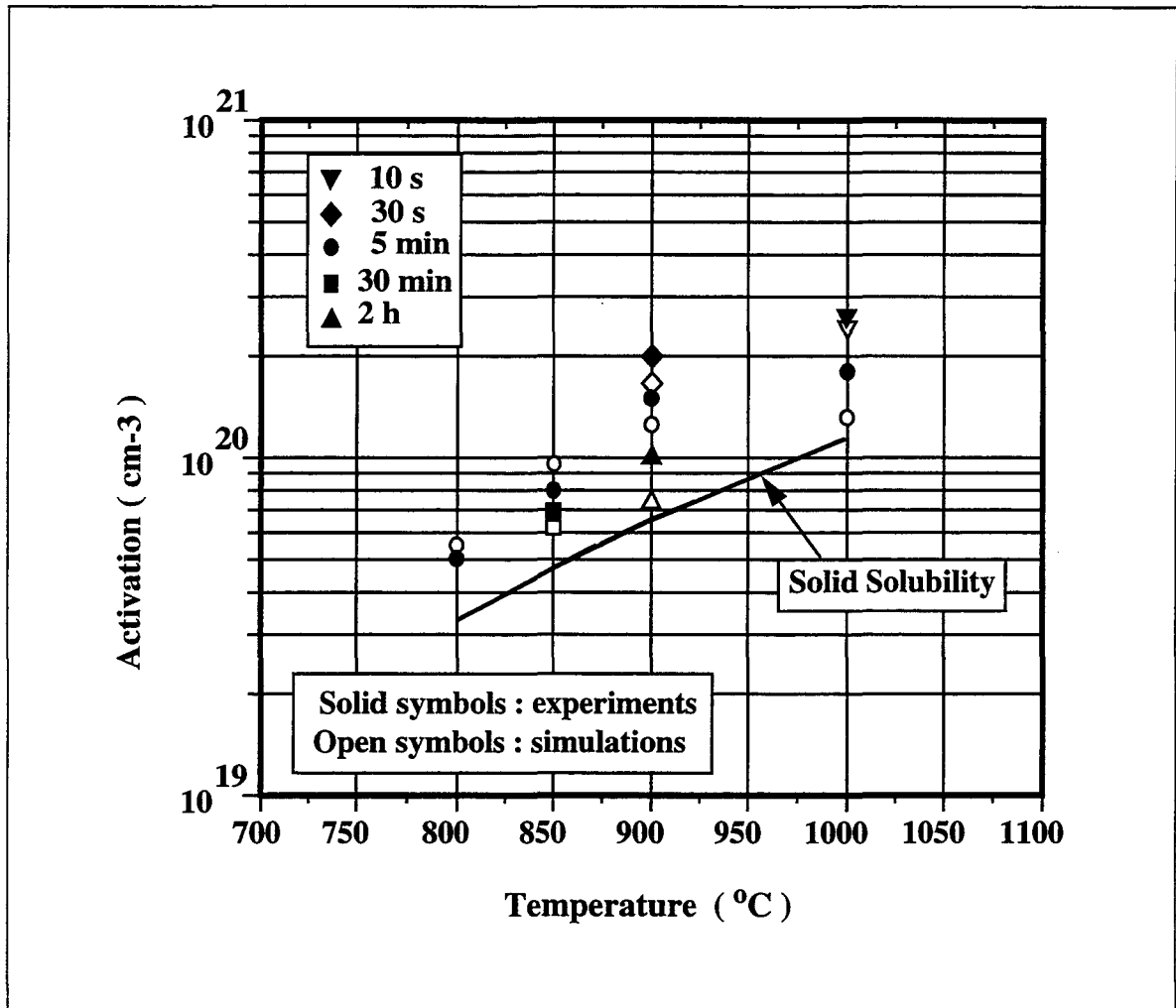


Figure 16. Concentration active maximale en fonction de la température du recuit succédant à une implantation de $5 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$ et 20keV.

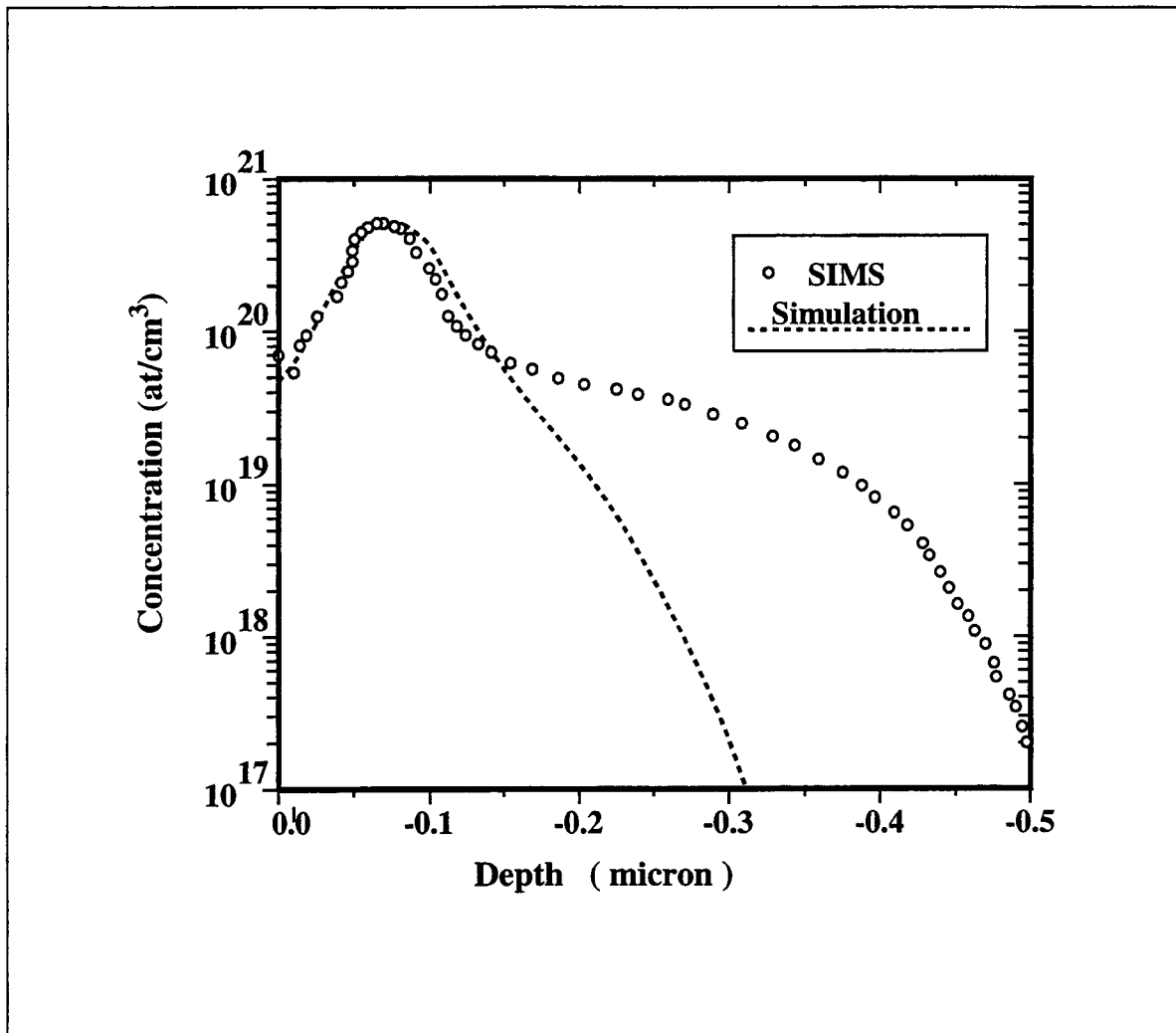


Figure 17. Profils totaux de Bore après un recuit à 900°C pendant 2h. Comparaison avec les résultats expérimentaux [16].

III.A.3.c Discussion

A travers une première approche simplifiée de la modélisation de la partie inactive du profil de Bore, nous avons montré que le modèle général de diffusion est capable de reproduire les fortes profondeurs de jonctions observées expérimentalement. Ceci vient principalement de la contribution des défauts ponctuels à la diffusion des dopants et de la faible dissolution du précipité de Bore. Néanmoins, les limitations de ce modèle sont clairement mises en évidence. Lorsque les bilans

thermiques sont faibles, le modèle de diffusion avec le cluster *BsBI* permet de reproduire en grande partie les observations expérimentales. Par contre, pour des temps plus longs, le modèle prédit une trop faible dissolution du cluster, ne jouant pas le rôle de source de dopants pouvant diffuser dans le substrat.

De plus, les conditions initiales ont une grande importance sur les résultats de simulation, montrant l'intérêt de comprendre les phénomènes physiques apparaissant pendant les toutes premières étapes thermiques (par exemple la recristallisation du silicium amorphe laissant une zone non sursaturée en défauts ponctuels et une forte activation du profil implanté).

En ce qui concerne l'application à une technologie BiCMOS industrielle, la sensibilité du profil de base du transistor PNP aux conditions précises de recuits est montrée. Néanmoins, deux points importants dans l'optimisation de cette technologie n'ont pu être reproduits par les simulations: l'évolution de l'activation de l'émetteur et le fort gradient de concentration du Bore observé au niveau de la jonction base-émetteur. Ceci est cohérent avec les remarques faites ci-dessus car le procédé de fabrication du transistor PNP implique un grand nombre d'étapes thermiques: les bilans thermiques ne sont pas aussi faibles que pour ceux où le modèle du cluster de Bore est suffisant pour reproduire les expériences.

III.B Modèle de précipitation appliqué au Bore

Comme précédemment remarqué, l'objectif final n'est pas seulement d'accroître les niveaux des modèles de diffusion, dont le nombre de paramètres peut augmenter de façon dramatique, mais surtout de comprendre et vérifier leurs effets sur des technologies réelles. Suite à l'ensemble des remarques citées dans la section ci-dessus, les axes d'études sont maintenant centrés sur:

- L'élaboration d'un modèle de précipitation
- Les conditions initiales des concentrations de défauts ponctuels et de dopants
- Pour les cas d'amorphisation, la modélisation des effets des boucles de dislocations sur la diffusion des dopants (si nécessaire)

Cette section est organisée de la façon suivante. Une première partie sera essentiellement concentrée sur les cas de diffusion du Bore après une étape d'amorphisation. La formulation du modèle de précipitation sera tout d'abord présentée sur la base de la théorie de changement de phases. Le cas de préamorphisation est intéressant puisqu'il permet de simplifier les conditions initiales pour la simulation: absence de sursaturation de défauts ponctuels dans la zone amorphisée. L'extraction de l'ensemble des paramètres sera basée sur les résultats expérimentaux de Solmi *et al.* [1] dans des conditions de préamorphisation, et sera présentée dans une section suivante (III.C).

III.B.1 Modèle de nucléation

Les phénomènes de précipitation apparaissent lorsque la solution est sursaturée, la concentration de dopant étant supérieure à la limite de solubilité à la température du recuit. La cinétique de précipitation implique essentiellement deux phases: la phase d'origine et la phase précipitée. La transformation entre ces deux phases est basée sur la théorie de la nucléation. Le cas de la nucléation dans un milieu homogène sera traité puisqu'il s'agit d'une solution fortement diluée. En effet, les concentrations de dopant sont bien inférieures à celle de silicium, 5.10^{22} at/cm³, dans les applications technologiques réelles. Pour une solution diluée d'un système binaire, la force chimique gouvernant la précipitation est donnée par la relation [21-29]:

$$\Delta G_V = -kT \cdot \ln \left(\frac{C_B}{C_{sol}} \right) \quad (7)$$

où C_B représente la concentration totale de Bore dans la phase d'origine, et C_{sol} la limite de solubilité dans le silicium (fonction de la température du recuit). L'énergie libre minimale de formation d'un précipité de forme sphérique est composée d'un terme de volume et d'un autre de surface:

$$\Delta g_n = \frac{4\pi}{3} \cdot r_n^3 \cdot C_p \cdot \Delta G_V + 4\pi \cdot r_n^2 \cdot \sigma \quad (8)$$

où n est le nombre d'atomes de Bore dans le précipité ($4 \cdot \pi \cdot r_n^3 \cdot C_p / 3$), r_n le rayon du précipité, σ la tension interfaciale (supposée indépendante de n), et C_p la concentration de Bore dans la phase précipitée. Δg_n a une valeur maximale, Δg_c , pour un précipité ayant la taille critique r_c :

$$\Delta g_c = \frac{4\pi}{3} \cdot r_c^2 \cdot \sigma \quad \text{et} \quad r_c = \frac{2 \cdot \sigma}{C_p \cdot kT \cdot \ln(C_B / C_{sol})} \quad (9)$$

Les précipités de taille inférieure à r_c sont appelés embryons, et tendent à se dissoudre sauf pour un certain nombre d'entre eux qui atteignent la taille critique. Ils sont alors des noyaux, et peuvent grossir dans une solution sursaturée. La quantité de précipité de taille identique r_n par unité de volume à l'équilibre est exprimée selon [21-29]:

$$C_n = K_p \cdot \exp \left(-\frac{\Delta g_n}{kT} \right) \quad (10)$$

où K_p est proportionnel au nombre de sites libres pour la nucléation [24].

Le point clé de ce modèle consiste à déterminer le nombre f_n de précipité de taille r_n par unité de volume. Ceci permet de calculer la concentration totale de Bore dans tous les précipités:

$$C_{précipité} = \sum_{n=2}^N n \cdot f_n \quad (11)$$

où N est le nombre maximum d'atomes de Bore dans un précipité. Il est possible de calculer exactement les distributions f_n en résolvant une équation de type Fokker-Plank, comme proposée dans le cas de la modélisation de précipitation

d'oxygène dans le silicium [28]. Toutefois, ceci ajoute une autre équation au modèle général de diffusion, et il n'est pas évident qu'une telle procédure soit nécessaire. Nous avons préféré une solution plus simple en considérant une formulation moyenne, puisque les applications présentes impliqueront un grand nombre d'atomes de Bore dans la phase précipitée. Le membre de droite de (11) peut être réécrit en définissant N_p le nombre total de précipités par unité de volume et n_p le nombre moyen d'atomes de Bore dans un précipité:

$$N_p = \sum_{n=2}^N f_n \quad \text{et} \quad n_p = \frac{\sum_{n=2}^N n \cdot f_n}{\sum_{n=2}^N f_n} \quad (12)$$

La concentration totale de Bore précipité devient:

$$C_{\text{précipité}} = n_p \cdot N_p = \left(\frac{4\pi}{3} \cdot r_p^3 \cdot C_p \right) \cdot N_p \quad (13)$$

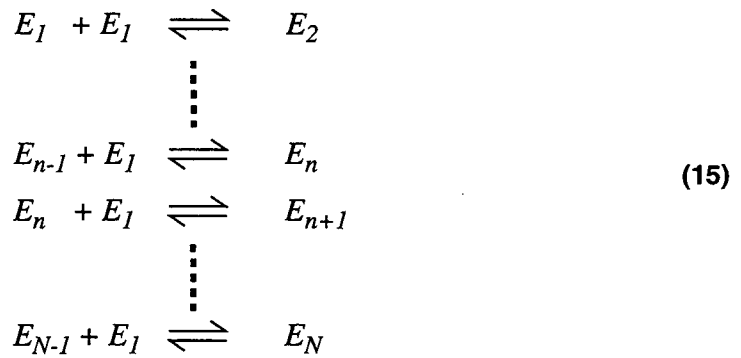
où r_p désigne le rayon moyen d'un précipité. Le terme cinétique de précipitation est déduit par la dérivée temporelle de (13):

$$\begin{aligned} P(x, t) &= \frac{\partial C_{\text{précipité}}}{\partial t} = N_p \cdot \frac{\partial n_p}{\partial t} + n_p \cdot \frac{\partial N_p}{\partial t} \\ &= 4\pi \cdot r_p^2 \cdot C_p \cdot \left(N_p \cdot \frac{\partial r_p}{\partial t} + \frac{r_p}{3} \cdot \frac{\partial N_p}{\partial t} \right) \end{aligned} \quad (14)$$

Les expressions de la vitesse de croissance d'un précipité moyen, $\partial r_p / \partial t$, et de la vitesse de nucléation, $\partial N_p / \partial t$, sont décrites respectivement dans la suite du traitement en deux parties.

III.B.1.a Vitesse de croissance d'un précipité

Le changement de taille d'un précipité est le résultat d'une succession de simples réactions bimoléculaires, entre un précipité E_i et un simple atome E_j [21,26]:



La figure 18 représente les barrières d'énergies impliquées dans une transition d'une réaction décrite dans (15). Les termes direct, G , et inverse, R , d'une réaction peuvent s'exprimer par:

$$G = v \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) \quad R = v \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_a + \Delta g_{n-1 \rightarrow n}}{kT}\right) \quad (16)$$

où v dénote la fréquence de saut, δ une distance d'interaction, ΔG_a une énergie d'activation, et $\Delta g_{n-1 \rightarrow n}$ définie par:

$$\Delta g_{n-1 \rightarrow n} = \Delta g_{n-1} - \Delta g_n \quad (17)$$

Pour un large précipité ($r_n \gg r_c$), $\Delta g_{n-1 \rightarrow n}$ peut être approximée par [21,22]:

$$\Delta g_{n-1 \rightarrow n} = -\Delta G_V \quad (18)$$

La vitesse de croissance d'un précipité, $\partial n_p / \partial t$, est alors déterminée en intégrant les termes cinétiques ci-dessus sur toute la surface du précipité puisqu'une réaction de type (15) est considérée localement sur un précipité:

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} = \int_{surface} C_{surface} \cdot (G - R) dS \quad (19)$$

où $C_{surface}$ est la concentration de surface de Bore sur le précipité (en cm^{-2}). Une formulation plus exacte permettrait de calculer la croissance statistique d'un précipité moyen:

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} = \langle g_p - d_p \rangle \quad (20)$$

où g_p et d_p sont les coefficients direct et inverse des réactions définies en (15), incluant les intégrations sur la surface du précipité. Néanmoins, l'évaluation de (20) requiert la connaissance exacte des distributions f_n . Comme le nombre d'atomes dans chaque précipité est grand dans nos applications, on fait une faible erreur en approximant le terme $\partial n_p / \partial t$ à la croissance d'un précipité contenant n_p atomes.

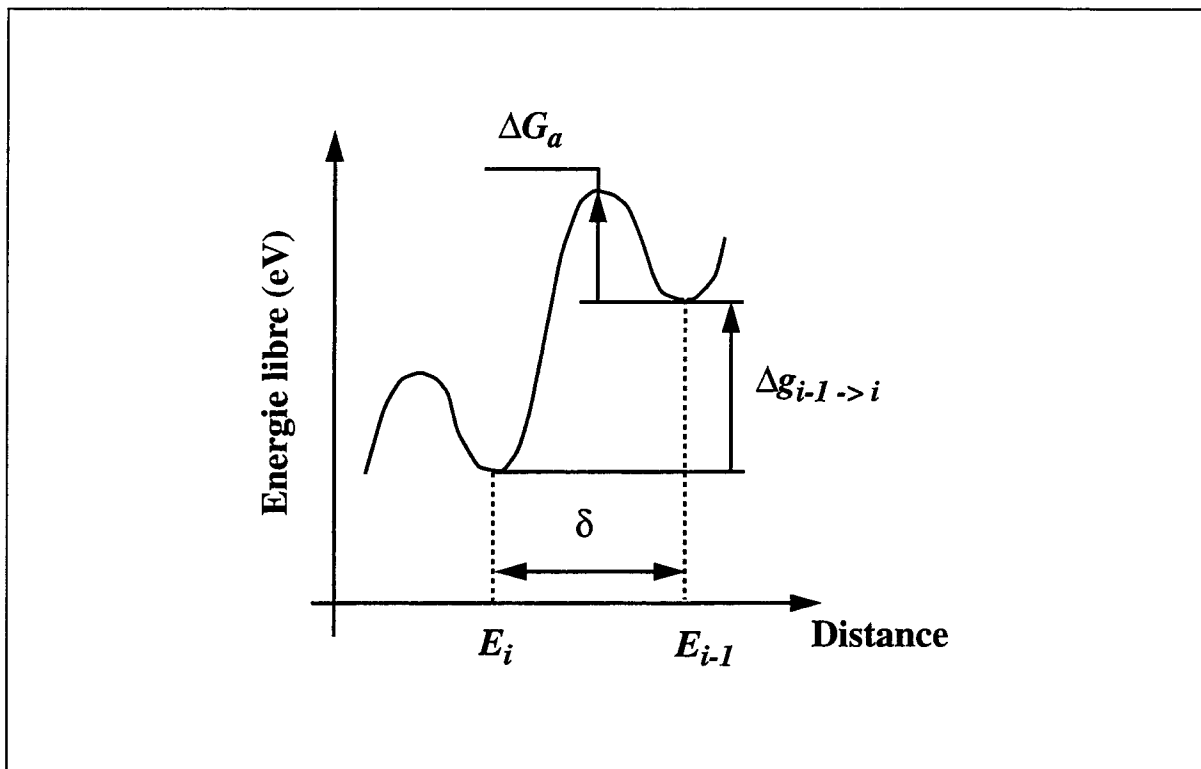


Figure 18. Variation de l'énergie libre pour une réaction bimoléculaire définie en (15). Référence [21].

Pour pouvoir calculer $C_{surface}$, la connaissance de la concentration de bore près de la surface du précipité est nécessaire. Celle-ci est donnée par l'équation de Gibbs-Thomson [25-27]:

$$C(r_p) = C_{sol} \cdot \left(1 + \frac{2 \cdot \sigma}{kT \cdot C_p \cdot r_p} \right) \quad (21)$$

$C_{surface}$ est obtenue en évaluant le nombre d'atomes par unité de surface localisés près du précipité entre r_p et $r_p + \delta$:

$$C_{surface} = \delta \cdot C_{sol} \cdot \left(1 + \frac{2 \cdot \sigma}{kT \cdot C_p \cdot r_p} \right) = \delta \cdot C_{sol} \cdot \left(1 + \frac{r_c}{r_p} \cdot \ln \left(\frac{C_B}{C_{sol}} \right) \right) \quad (22)$$

Finalement, en introduisant l'expression (22) et les termes ($G-R$) dans (19), la vitesse de croissance d'un précipité moyen est dérivée selon:

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} = 4\pi \cdot r_p^2 \cdot \delta \cdot C_{sol} \cdot \left(1 + \frac{2 \cdot \sigma}{kT \cdot C_p \cdot r_p} \right) \cdot v \cdot \exp \left(-\frac{\Delta G_a}{kT} \right) \cdot \frac{C_B - C_{sol}}{C_B} \quad (23)$$

ou:

$$\frac{\partial r_p}{\partial t} = \delta \cdot \frac{C_{sol}}{C_p} \cdot \left(1 + \frac{2 \cdot \sigma}{kT \cdot C_p \cdot r_p} \right) \cdot v \cdot \exp \left(-\frac{\Delta G_a}{kT} \right) \cdot \frac{C_B - C_{sol}}{C_B} \quad (24)$$

Le terme $(C_B - C_{sol})/C_B$ détermine le comportement de croissance ou de dissolution du précipité, comme on pourrait le prévoir intuitivement (une dépendance en $(C_B - C_{sol})$ est aussi obtenue dans la dérivation du modèle de Solmi *et al.* [1,16,29]). Dans le cas présent, à cause des valeurs des coefficients, la contribution du terme en $1/r_p$ a une importance mineure sauf peut être lorsqu'un précipité se dissout totalement.

III.B.1.b Taux de nucléation

La figure 19 représente l'évolution de la densité de précipité en fonction du temps. La première zone correspond à la zone d'incubation, et n'est pas prise en compte dans le modèle. La deuxième zone fait référence aux études de Becker et Döring [21,23-25]. La dérivation de la vitesse de nucléation est basée sur ces études, et est présentée brièvement dans la suite. La troisième zone est en fait le résultat de la deuxième zone lorsque la solution devient faiblement sursaturée par formation de précipités. L'effet de "coarsening", ou Ostwald Ripening [25-27] (quatrième zone), n'est pas pris en compte dans cette étude car cela implique seulement des cinétiques entre précipités sans libérer d'atomes dopants dans la solution. Cette zone représente les phénomènes de coalescence entre précipités: les plus gros absorbent les plus petits.

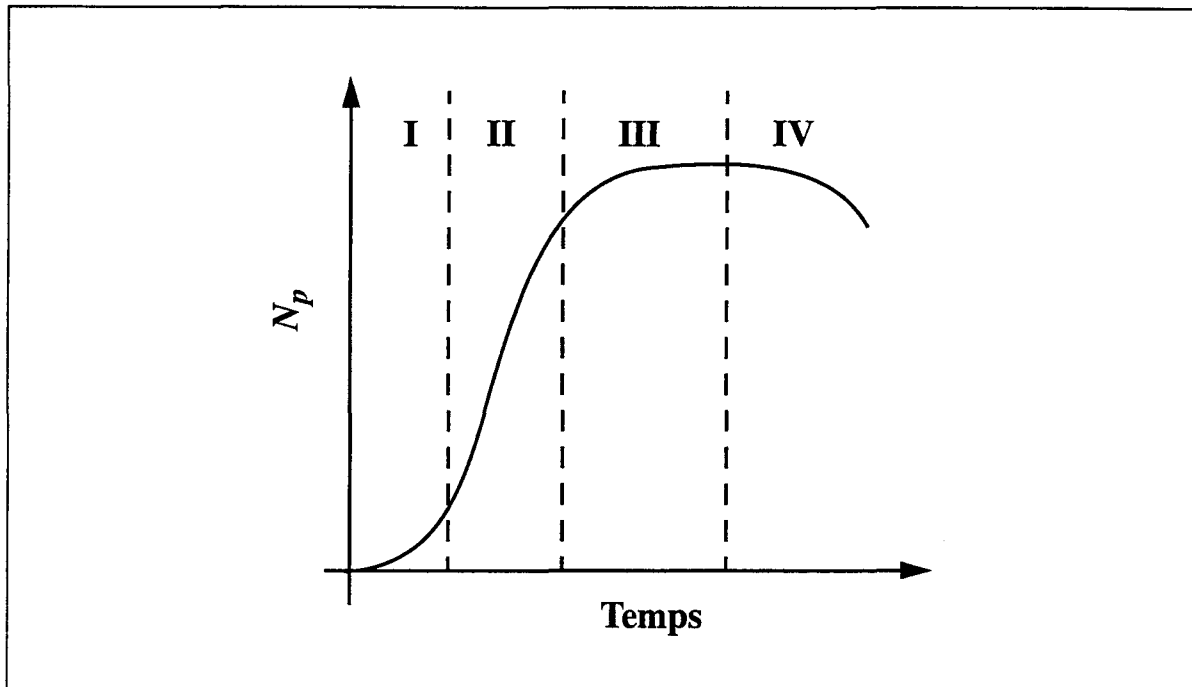


Figure 19. Evolution de la densité de précipité en fonction du temps. Référence [24].

L'objectif de cette partie est de calculer l'évolution du nombre total de précipité par unité de volume en fonction du temps:

$$\frac{\partial N_p}{\partial t} = \sum_{n=2}^M \frac{\partial f_n}{\partial t} \quad (25)$$

La variation du nombre de précipité de taille n par unité de volume en fonction du temps est donnée par l'équation suivante, se référant à l'ensemble des réactions bimoléculaires (15) [21,23-26]:

$$\frac{\partial f_n}{\partial t} = I_n - I_{n+1} \quad I_n = g_{n-1} \cdot f_{n-1} - d_n \cdot f_n \quad (26)$$

où I_n est le flux de densité de précipité. L'expression (25) devient plus simplement:

$$\frac{\partial N_p}{\partial t} = \sum_{n=2}^M (I_n - I_{n+1}) = I_2 - I_{M+1} \quad (27)$$

Si M est pris suffisamment large, il est évident que le flux de densité de précipité, I_{M+1} , est nul. D'autre part, si l'on suppose que l'état permanent est atteint, les flux sont alors constants tels que:

$$\frac{\partial N_p}{\partial t} \approx I_2 = J \quad (28)$$

Il est possible, avec l'aide de (26), d'obtenir une relation entre g_{n-1} et d_n en considérant que le flux est nul pour une densité de précipité à l'équilibre, C_n . J est exprimé selon:

$$J = g_{n-1} \cdot C_{n-1} \cdot \left(\frac{f_{n-1}}{C_{n-1}} - \frac{f_n}{C_n} \right) \quad (29)$$

Par sommation sur n , on obtient:

$$\sum_{n=n_1}^{n_2} \frac{J}{g_n \cdot C_n} = \sum_{n=n_1}^{n_2} \left(\frac{f_n}{C_n} - \frac{f_{n+1}}{C_{n+1}} \right) = \frac{f_{n_1}}{C_{n_1}} - \frac{f_{n_2+1}}{C_{n_2+1}} \quad (30)$$

Afin d'évaluer cette dernière expression, les valeurs limites, n_1 et n_2 , doivent être choisies d'une façon pratique. Pour de larges précipités, la distribution d'équilibre de précipités, C_n , tend vers l'infini (8,10). Toutefois, la solution physique des f_n doit rester finie. Donc:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{f_n}{C_n} = 0 \quad (31)$$

D'autre part, les petits précipités (embryons) ayant des réactions de formation et de dissolution très rapides, atteignent leurs concentrations d'équilibre même dans l'état permanent:

$$\lim_{n \rightarrow 0} \frac{f_n}{C_n} = 1 \quad (32)$$

La somme discrète (30) peut être étendue par une intégrale:

$$\frac{1}{J} = \int_0^{\infty} \frac{1}{g_n \cdot C_n} dn \quad (33)$$

La contribution dominante de l'intégrande de (33) vient de C_n pour lequel Δg_n est maximum au rayon critique. Par conséquent, par développement limité au deuxième ordre de Δg_n au voisinage de n_c , la densité d'équilibre de précipité devient:

$$C_n = C_{n_c} \cdot \exp\left(-\frac{C_p^2 \cdot \Delta G_V^4}{64\pi \cdot kT \cdot \sigma^3} \cdot (n - n_c)^2\right) \quad (34)$$

avec:

$$C_{n_c} = K_p \cdot \exp\left(-\frac{\Delta g_c}{kT}\right) = K_p \cdot \exp\left(-\frac{16\pi \cdot \sigma^3}{3 \cdot (kT)^3 \cdot C_p^2 \cdot \left(\ln\left(\frac{C_B}{C_{sol}}\right)\right)^2}\right) \quad (35)$$

D'où, (33) est réécrit:

$$\frac{I}{J} = \frac{I}{g_{n_c} \cdot C_{n_c}} \cdot \int_{-n_c}^{\infty} \exp\left(-\frac{C_p^2 \cdot \Delta G_V^4}{64\pi \cdot kT \cdot \sigma^3} \cdot n^2\right) dn \quad (36)$$

La borne inférieure de l'intégrale ci-dessus peut être étendue à $-\infty$ sans apporter d'erreur significative. Le flux de précipité est alors exprimé selon:

$$J = g_{n_c} \cdot C_{n_c} \cdot \frac{C_p \cdot \Delta G_V^2}{8\pi \cdot \sigma \cdot \sqrt{kT \cdot \sigma}} \quad (37)$$

La définition de g_n permet de dériver sa valeur pour un précipité de taille critique, r_c :

$$g_{n_c} = \int_{surface} (C_{surface} \cdot G) dS = 4\pi \cdot r_c^2 \cdot C_{surface} \cdot v \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) \quad (38)$$

ou en utilisant (22) évalué au rayon critique:

$$g_{n_c} = 4\pi \cdot r_c^2 \cdot \delta \cdot C_{sol} \cdot \left(1 + \ln\left(\frac{C_B}{C_{sol}}\right)\right) \cdot v \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) \quad (39)$$

Finalement, le taux de nucléation est exprimé plus simplement en utilisant la formulation de r_c (9):

$$\frac{\partial N_p}{\partial t} = J = 2 \cdot \delta \cdot \frac{C_{sol}}{C_p} \cdot \left(1 + \ln \left(\frac{C_B}{C_{sol}} \right) \right) \cdot C_{n_c} \cdot \sqrt{\frac{\sigma}{kT}} \cdot v \cdot \exp \left(-\frac{\Delta G_a}{kT} \right) \quad (40)$$

Ce terme est principalement gouverné par le comportement de C_{n_c} fonction de la sursaturation existante dans la solution C_B/C_{sol} . En particulier, lorsque cette sursaturation est proche de l'unité, le taux de nucléation tend rapidement vers zéro, comme on peut l'attendre dans des conditions proches de l'équilibre.

III.B.1.c Implémentation dans le modèle général de diffusion

Le terme cinétique, défini par (14), doit être introduit dans les équations de diffusion des dopants en non-équilibre afin de respecter la conservation de matière. Ceci est simple pour un modèle de diffusion standard puisque ce terme est soustrait du terme de flux de diffusion [1,16]. En ce qui concerne le modèle en non-équilibre, la concentration totale de Bore dans la phase d'origine est la somme des concentrations des espèces en site substitutionnel, B , et des paires Bore-interstitiels, BI^- , BI^0 . Etant donné que le procédé de formation et de dissolution des précipités est basé sur un procédé interfacial dans le développement du modèle, ceci implique directement qu'il n'y a pas de distinction entre les espèces diffusantes et non diffusantes de Bore. Par conséquent, une façon simple est d'introduire un coefficient de pondération défini comme suit:

$$\alpha = \frac{C_{BI^-} + C_{BI^0}}{C_B} \quad (41)$$

Les équations de diffusion du modèle en non-équilibre, incluant les termes de génération et recombinaison des réactions entre dopants et défauts ponctuels, deviennent:

- pour le Bore en site substitutionnel

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = - (G-R)_{KO} + (G-R)_{FT} - \frac{1}{1+\alpha} \cdot P(x,t) \quad (42)$$

- Pour les paires Bore-interstitiels:

$$\frac{\partial (C_{BI^-} + C_{BI^0})}{\partial t} = \nabla (D_{BI} \nabla C_{BI^0}) + (G-R)_{KO} - (G-R)_{FT} - \frac{\alpha}{1+\alpha} \cdot P(x,t) \quad (43)$$

La figure 20 représente l'arbre de décision pour résoudre le phénomène de précipitation du Bore. Sur cette figure, lorsque la solution n'est pas sursaturée et qu'il existe des précipités de Bore, seule la dissolution du précipité s'effectue à travers la variation de r_p (24), puisque le taux de précipitation ne peut pas être évalué par (40) dans ce cas.

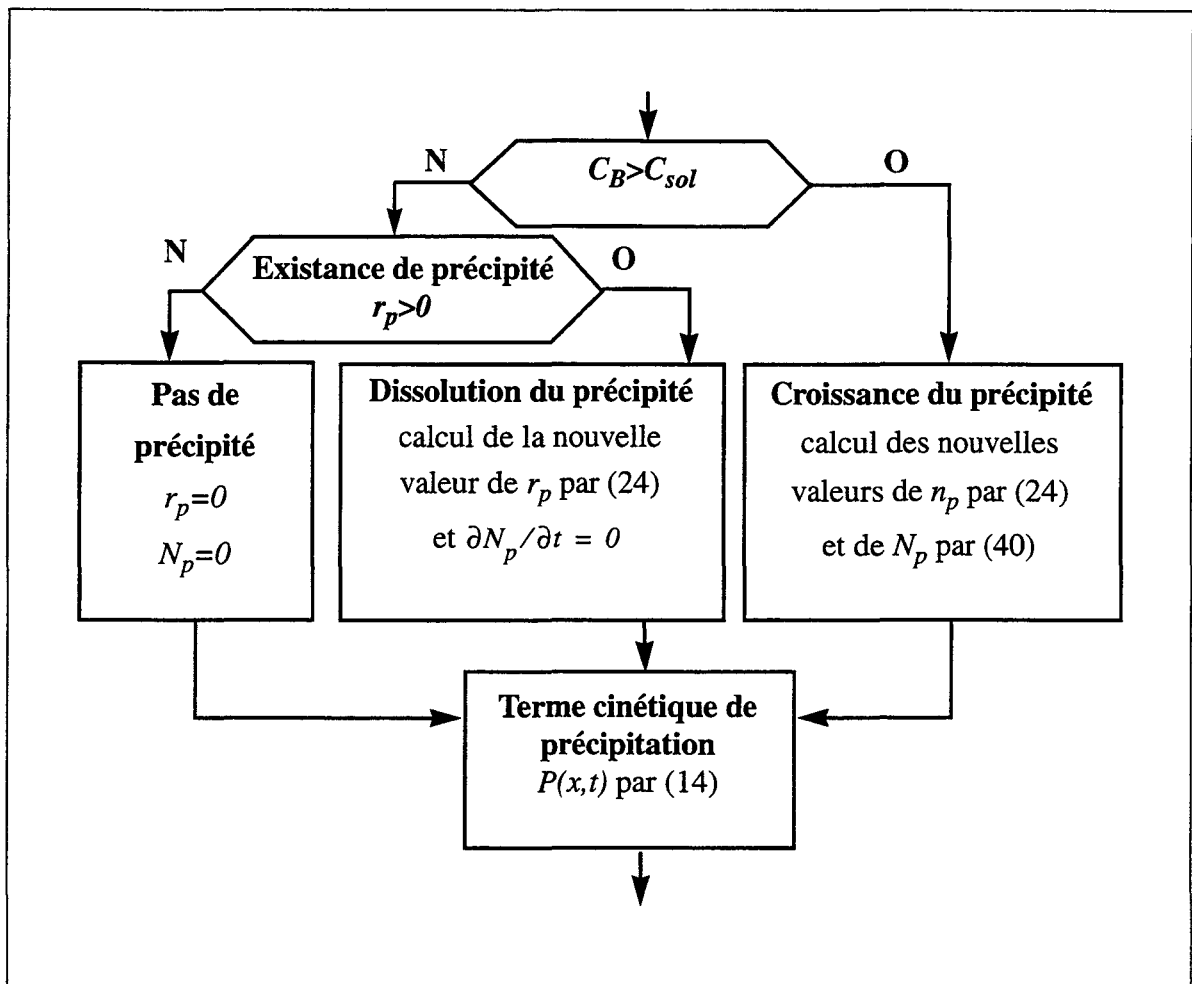


Figure 20. Schéma synoptique pour calculer le terme cinétique de précipité de Bore au cours d'une étape de diffusion. Cet arbre de décision est intégré directement dans le schéma découpé de résolution des équations de diffusion.

III.B.2 Conditions initiales pour les cas d'amorphisation

Les conditions initiales pour la simulation doivent prendre en compte les conditions d'auto-amorphisation par implantation à fortes doses de BF_2 et par des implantations de Silicium ou de Germanium. Nous avons utilisé une formulation généralisée de l'approche proposée par Kinoshita *et al.* [17]. La figure 21 représente une condition initiale typique. Il est bien connu qu'après les toutes premières étapes d'un recuit thermique, une recristallisation de la zone amorphisée apparaît induisant une forte activation du profil de dopage implanté dans cette zone. Celle-ci est modélisée en supposant que les atomes de Bore sont en site substitutionnel. Solmi *et al.* [1] ont mesuré un niveau de concentration active maximal ($C\alpha$) de l'ordre de $3.5 \times 10^{20} \text{at/cm}^3$. Par conséquent, nous avons considéré que la région de concentration supérieure à $C\alpha$ est précipitée. De plus, il est préférable, pour des raisons de stabilité numérique, de choisir initialement une valeur constante de N_p déterminée dans la région de forte concentration. Celle-ci est déterminée en calculant ce terme par (10) évaluée au rayon critique (9) et à la concentration maximale de Bore après implantation. Le rayon du précipité est déterminé en chaque point de l'espace discrétisé afin de respecter la dose d'implantation. Cette procédure donne des valeurs raisonnables, en accord avec celles obtenues par les expériences [1].

Afin de limiter le nombre de paramètres, l'extension de la région amorphisée, $X\alpha$, est donnée par des calculs Monte Carlo [30]. En effet, Cerva et Hobler ont noté qu'il y a une corrélation entre $X\alpha$ (déterminée par les résultats expérimentaux) et la quantité de défauts ponctuels calculée à une concentration seuil de $1.5 \times 10^{22} \text{at/cm}^3$. Nous avons implémenté cette méthode pour le BF_2 , le Silicium et le Germanium, et un accord raisonnable avec les résultats expérimentaux a été obtenu. D'autre part, les concentrations de défauts ponctuels dans la région amorphisée ne sont pas critiques, comme dans le cas d'implantations à fortes doses de Bore pour lesquelles il n'y a pas d'amorphisation. En effet, il a été observé expérimentalement une absence de diffusion transitoire si le profil implanté est entièrement intégré dans la zone amorphisée. En fait, on considère les populations de défauts ponctuels à leurs concentrations d'équilibre dans cette région. Néanmoins, il peut y avoir une forte sursaturation de défauts ponctuels au delà de $X\alpha$, comme illustrée sur la figure 21. Dans cette zone, nous avons considéré la distribution de défauts ponctuels obtenue par les calculs Monte Carlo [31], et ajusté par un facteur multiplicatif, inférieur à 1., quand cela est nécessaire.

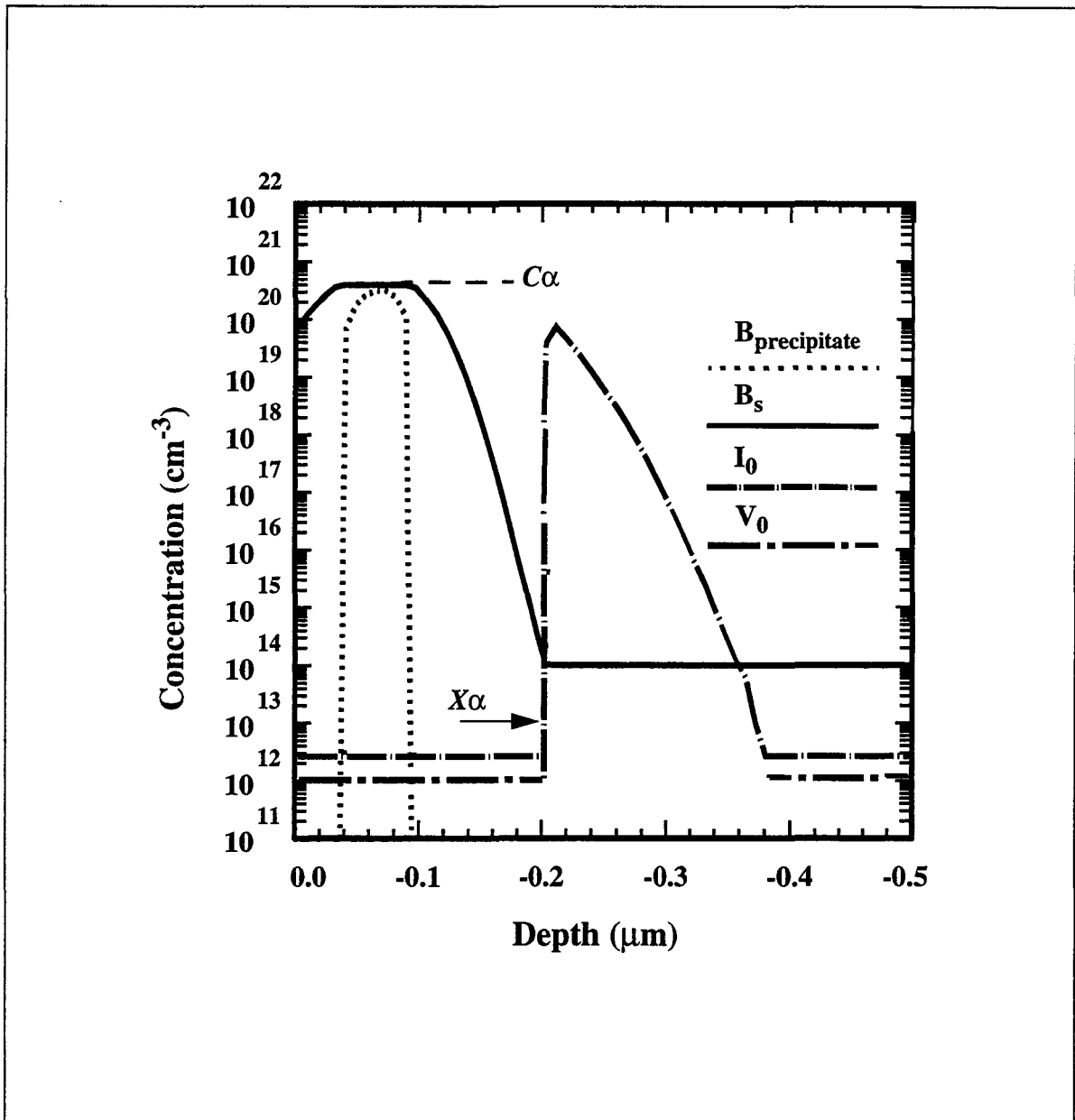


Figure 21. Condition initiale typique pour la simulation après une pré-amorphisation (implantations de Silicium générant une zone amorphisée de l'ordre de $0.2\mu\text{m}$ ($X\alpha$)) suivie d'une d'implantation de Bore à $5.10^{15}\text{at}/\text{cm}^2$ - 20keV . Le profil de Bore est tiré de la référence [1].

III.B.3 Modélisation des effets des boucles de dislocations

Lors d'un procédé générant une zone amorphisée, il a été montré que les boucles de dislocations, localisées au niveau de l'interface silicium amorphe/cristallin, *a/c*, ont des effets sur la diffusion des dopants [8]. Ces dislocations apparaissent soit pendant l'implantation d'ions (voir la relation entre la dose critique d'implantation en fonction de la masse atomique de l'ion implanté: Fig.1) ou pendant la première étape d'un recuit thermique correspondant à la SPE. De plus, elles ont été caractérisées comme centre de recombinaison pour les interstitiels, c'est à dire jouant le rôle de puit [4,32]. En effet, Orłowski a montré qu'il est possible de reproduire, par les simulations, la remontée de Phosphore au niveau de l'interface *a/c* pendant une étape d'oxydation en incluant les effets des boucles de dislocations [8]. Ces effets ont été modélisés en considérant un terme cinétique de puit pour les interstitiels sous la forme d'une gaussienne centrée au niveau de l'interface *a/c*:

$$s(x) = \alpha \cdot \exp\left(-\left(\frac{x - X\alpha}{Xw}\right)^2\right) \cdot (C_I - C_I^*) \quad (44)$$

où $X\alpha$ correspond à l'extension de la zone amorphisée, Xw est la largeur effective de la zone endommagée à l'interface *a/c*, α est un coefficient d'ajustement représentant la force de ce puit. Ce terme a été intégré dans l'équation de diffusion des interstitiels.

III.C Applications aux expériences de Solmi

Les expériences de Solmi *et al.* [1] considèrent la diffusion du Bore dans des conditions de préamorphisation pour une large gamme de température, permettant d'extraire l'ensemble des paramètres du modèle de précipitation du Bore. Le procédé de préamorphisation est réalisé par deux implantations de Silicium à fortes doses: $1.5 \times 10^{15} \text{at/cm}^2$ -100keV et 5.10^{14}at/cm^2 -50keV. L'extension de la zone amorphisée est de l'ordre de $0.2 \mu\text{m}$. La gamme de dose d'implantation de Bore s'étend de 2.10^{15}at/cm^2 à 1.10^{16}at/cm^2 . L'énergie d'implantation est la même pour toutes les doses: 20keV. Les conditions de recuit thermique vont de 800°C à 1000°C et pour des temps de 10s. à 21h. Pour certains paramètres, les valeurs sont

tirées de la littérature et décrites dans le tableau 2. Il ne reste plus que deux paramètres à déterminer pour le modèle de nucléation: K_p et $v \cdot \exp(-\Delta G_d/kT)$.

La figure 22 montre les meilleurs résultats obtenus par les simulations en terme de profondeurs de jonction comparés aux résultats SIMS et profils actifs expérimentaux [1]. A noter que les effets des boucles de dislocations (section III.B.3) ne sont pas pris en compte. Les conditions sont: implantation de Bore à $5 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$ -20keV suivi de recuits à 900°C pendant 10s., 30min., 2h. et 21h. Il n'est pas possible d'obtenir un bon accord avec les résultats expérimentaux concernant à la fois les profondeurs de jonction et le niveau d'activation du profil au cours du temps. En effet, sur cette figure, la partie active du profil de Bore est sévèrement sous estimée à cause d'une trop forte cinétique de précipitation. Afin de comprendre ce désaccord, les influences respectives des concentrations de défauts ponctuels et des cinétiques de précipitation sont découplées dans la suite de l'analyse.

TABLEAU 2. Paramètres de nucléation. Référence [1].

Paramètres	Valeurs	unité
σ	200	erg/cm ²
C_p	$8 \cdot 10^{22}$	cm ⁻³
$C\alpha$	$3.5 \cdot 10^{20}$	cm ⁻³
δ	2.35	Å
C_{sol}	$9.25 \cdot 10^{22} \cdot \exp(-0.73 \text{eV}/kT)$	cm ⁻³

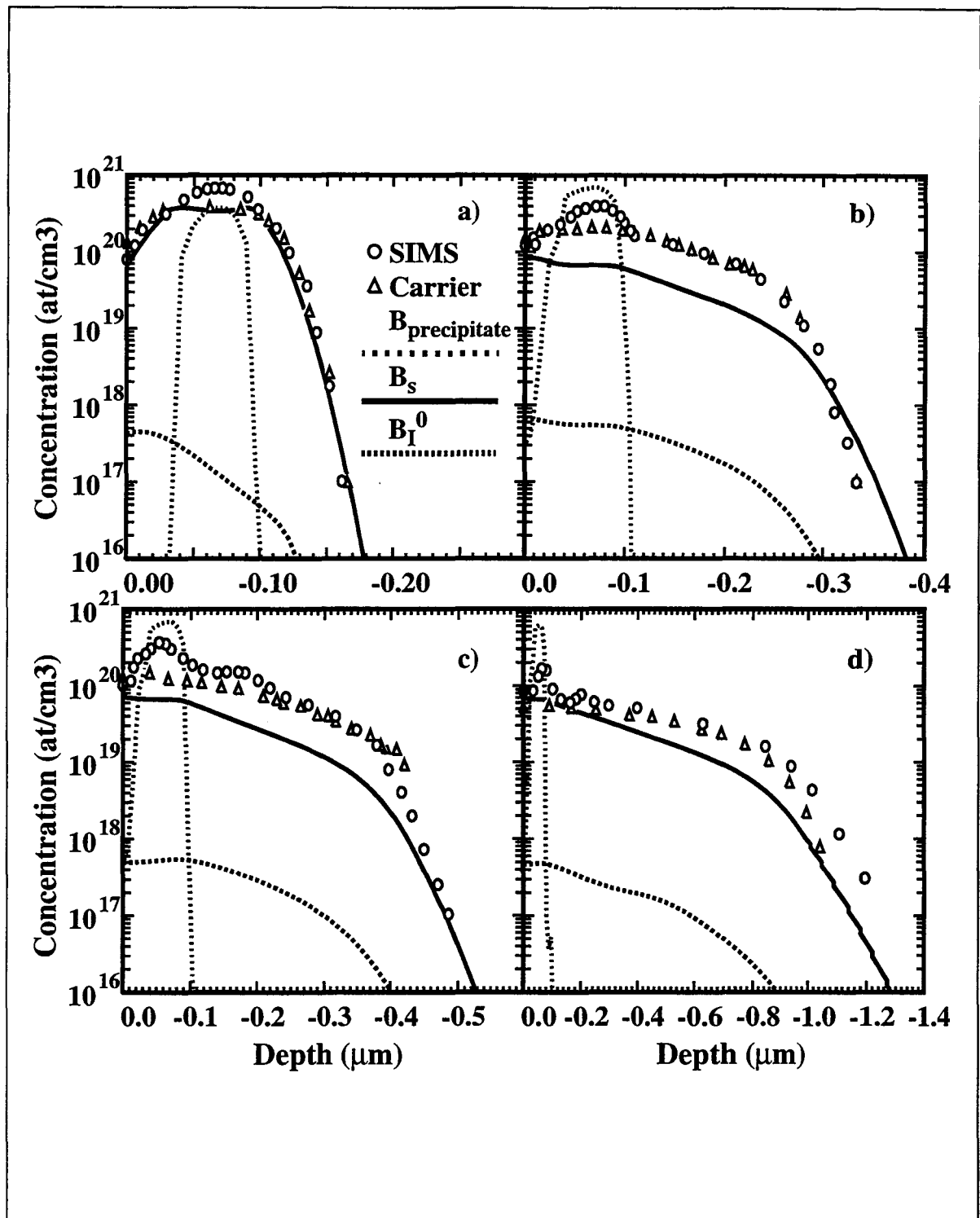


Figure 22. Comparaison entre les résultats expérimentaux et de simulations pour une implantation de Bore à $5 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$ -20keV suivie des recuits à 900°C : a) 10s., b) 30min., c) 2h. et d) 21h. Les valeurs expérimentales viennent de la référence [8].

La figure 23 représente les résultats de simulations en conservant les concentrations de défauts ponctuels à leurs valeurs d'équilibre tout au long des recuits et sans terme cinétique de précipitation:

$$C_I = C_I^* \quad C_V = C_V^* \quad P(x, t) = 0 \quad (45)$$

La concentration active de Bore décroît au cours du temps pendant le recuit par simple phénomène de diffusion à travers les paires Bore-interstitiels. En d'autres termes, les doses active et précipitée ne sont pas altérées tout au long de la simulation. Un point remarquable de ce résultat est que l'évolution de la partie active de Bore au cours du recuit est en bon accord avec les résultats expérimentaux. Ceci montre clairement que pour obtenir un bon niveau d'activation, les phénomènes de diffusion sont beaucoup plus important que le détail de la cinétique de précipitation dans ces conditions particulières de diffusion. Un autre point remarquable est que la simulation ne reproduit pas la queue de faible concentration observée sur les profils de Bore. Un meilleur accord devrait être obtenu en réintroduisant les termes cinétiques de précipitation, pour arriver au niveau de modèle utilisé par Solmi *et al.* [1]. Toutefois, sur la base d'un niveau de modèle de diffusion en non-équilibre, une telle procédure n'est pas valable puisque la condition d'équilibre (45) n'est pas justifiée.

Par conséquent, le même calcul que celui présentée sur la figure 23 est réalisé en ne considérant que l'équilibre des populations de défauts ponctuels en conditions initiales. Puis, au cours de la simulation, ces concentrations évoluent en fonction du couplage entre le Bore, les interstitiels et lacunes à travers les termes cinétiques de diffusion. Dans ce cas, une large queue du profil de Bore est obtenue (Fig.24). Ce phénomène est une conséquence directe de la sursaturation d'interstitiels générée par la diffusion du Bore en fortes concentrations. Cette queue est largement surestimée comparée aux profils SIMS et actifs expérimentaux. Ce résultat démontre clairement que les formes des profils de Bore ainsi que les profondeurs de jonction sont principalement contrôlées par les concentrations de défauts ponctuels. De plus, le meilleur accord entre simulations et expériences devrait être attendu pour une condition intermédiaire entre les deux cas extrêmes reportés sur les figures 23 et 24.

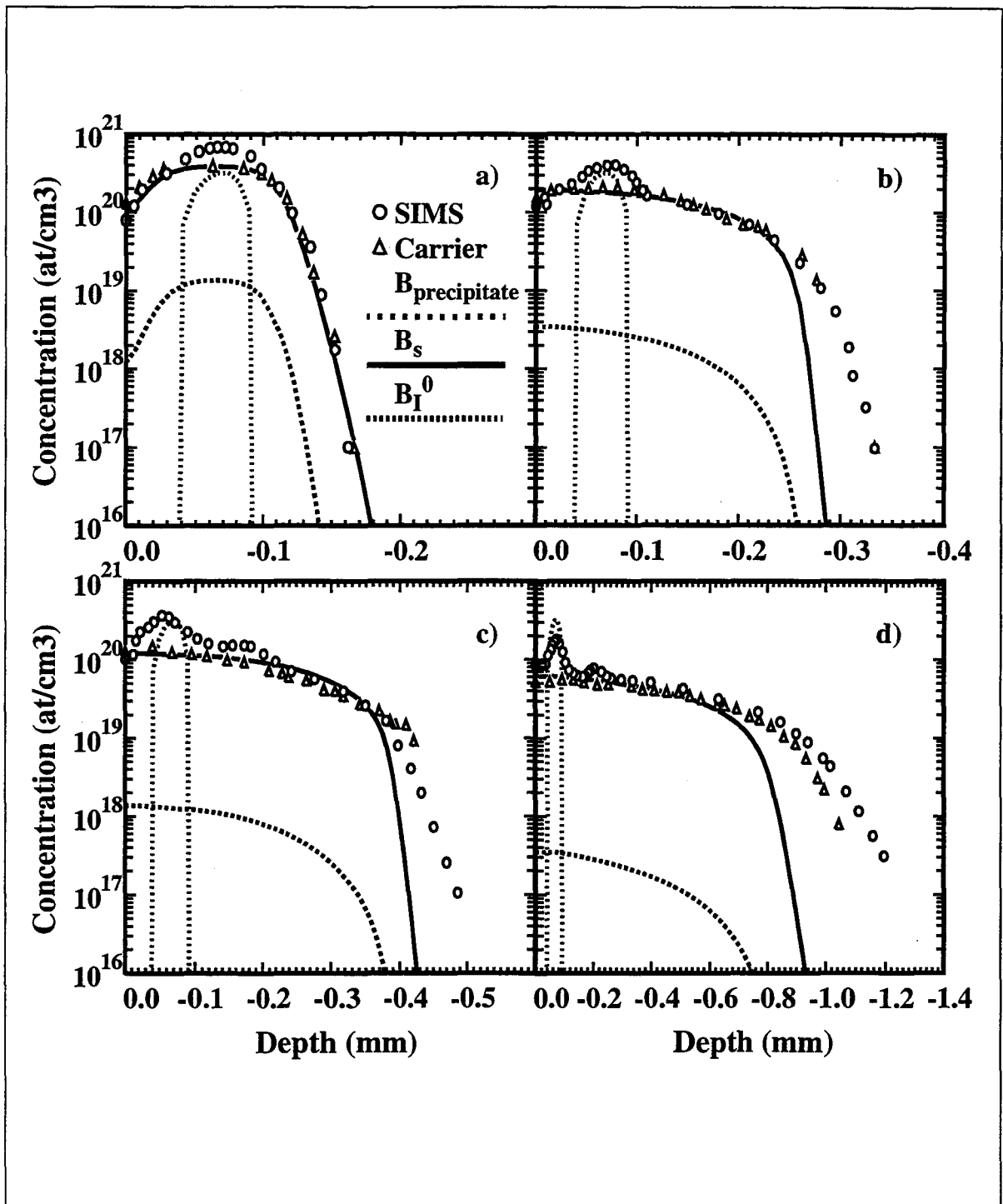


Figure 23. Comparaison entre les résultats expérimentaux et de simulations pour une implantation de Bore à 5.10^{15}at/cm^2 -20keV suivie des recuits à 900°C : a) 10s., b) 30min., c) 2h. et d) 21h. Les termes cinétiques de précipitation sont nuls, $P(x,t)=0$, et les concentrations en défauts ponctuels sont conservées à leurs valeurs d'équilibre: $C_I=C_I^*$, $C_V=C_V^*$. Les valeurs expérimentales viennent de la référence [8].

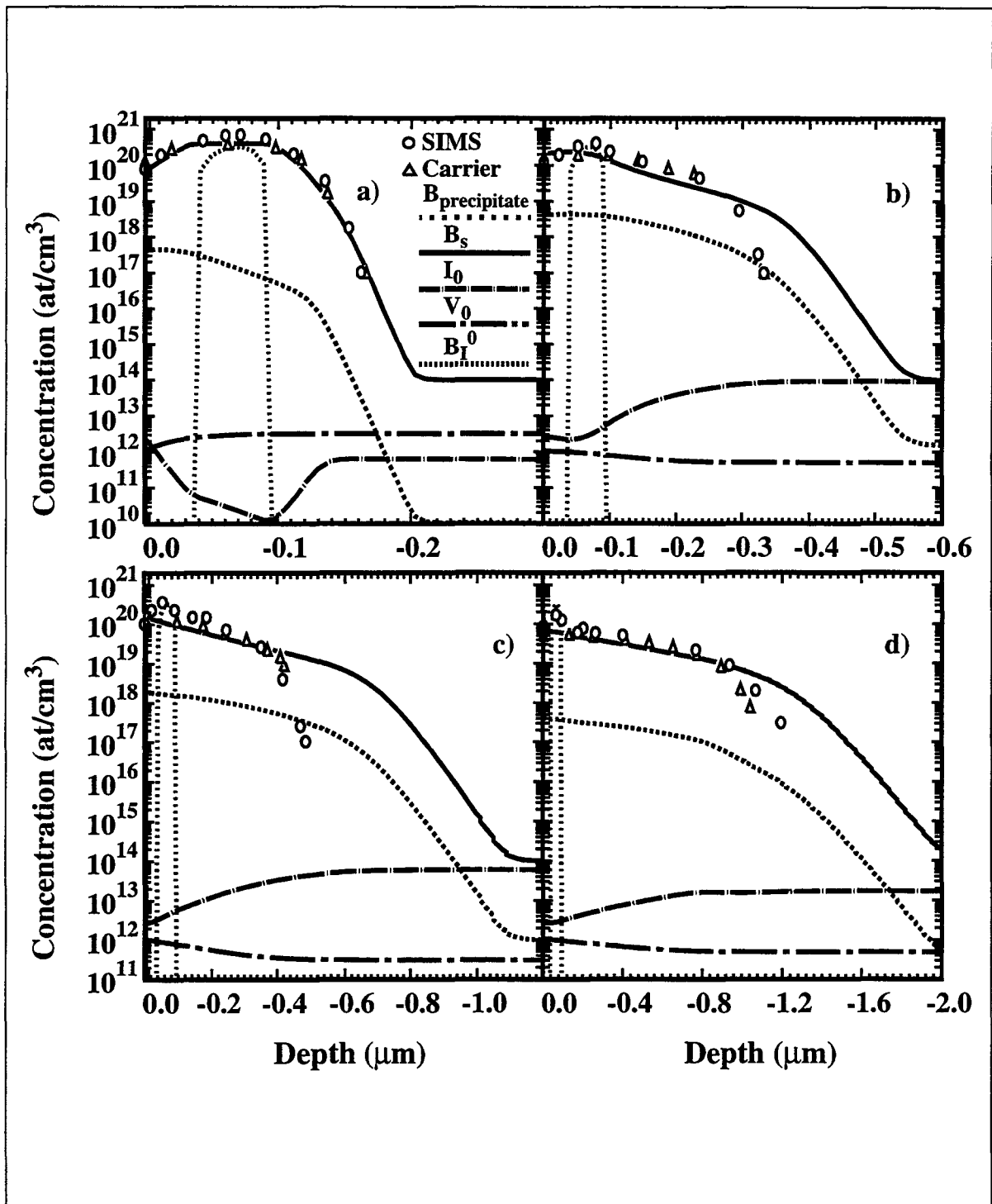


Figure 24. Comparaison entre les résultats expérimentaux et de simulations pour une implantation de Bore à $5 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$ -20keV suivie des recuits à 900°C : a) 10s., b) 30min., c) 2h. et d) 21h. Les termes cinétiques de précipitation sont nuls, $P(x,t)=0$, et les concentrations en défauts ponctuels sont initialisées à leurs valeurs d'équilibre: $C_I=C_I^*$, $C_V=C_V^*$, et sont libres au cours de la simulation.

Il y a de fortes raisons de croire que ces résultats montrent les effets d'un puit pour les interstitiels générés par le procédé d'amorphisation. Nous avons implémenté une formulation de ce puit, détaillée dans la section ci-dessus. La figure 25 montre la comparaison entre les résultats expérimentaux et de simulations. Le terme de puit pour les interstitiels, ainsi que le terme cinétique de précipitation sont pris en compte. L'introduction de ce puit d'interstitiels a pour conséquence de réduire la sursaturation d'interstitiels dans la région amorphisée, délimitée par l'extension $X\alpha$ ($0.2\mu\text{m}$). Par ailleurs, la condition au limite impose une valeur d'équilibre de la concentration d'interstitiels à la surface du silicium (Fig.26). Une légère queue du profil de Bore est obtenue par rapport aux résultats de simulations de la figure 23. Cette queue est fortement dépendante de la valeur utilisée pour α dans (45). Cette procédure d'optimisation est faite également dans les autres conditions expérimentales de Solmi *et al.* [1] pour les recuits entre 800°C et 1000°C . Les valeurs de l'ensemble des paramètres, pour le modèle de précipitation et du puit, sont décrites dans le tableau 2.

La forte valeur de l'énergie d'activation obtenue pour α , 4.8eV , peut être expliquée par le fait qu'elle contient implicitement le coefficient de diffusion des interstitiels [8] et probablement une autre dépendance en température représentant l'efficacité du puit. D'autre part, la faible valeur de l'énergie d'activation obtenue pour le dernier terme dans le tableau 2, 0.123eV , indique en fait une forte valeur de ΔG_a , de l'ordre de 3.5eV si on utilise une valeur typique de 10^{14}s^{-1} pour ν à 900°C . Finalement, l'expression de K_p permet de retrouver des valeurs de même ordre de grandeur que celles utilisées par Solmi *et al.* [8]. De plus, le rayon maximal d'un précipité peut atteindre des valeurs de l'ordre de 50\AA , en accord avec les observations TEM. L'utilisation de l'ensemble des valeurs définies dans le tableau 2 permet d'obtenir un accord satisfaisant avec l'ensemble des résultats expérimentaux de Solmi dans des conditions différentes de doses d'implantation de Bore et de recuits thermiques. Par exemple, la figure 27 montre l'évolution de la dose active, ρ_s , en fonction du temps pour un recuit à 800°C suite à une implantation de Bore à 10^{16}at/cm^2 - 20keV . La décroissance de ρ_s résulte de la diffusion du Bore et de la dissolution du précipité de Bore pour des temps longs de recuits lorsque la concentration maximale active est proche de la limite de solubilité à cette température.

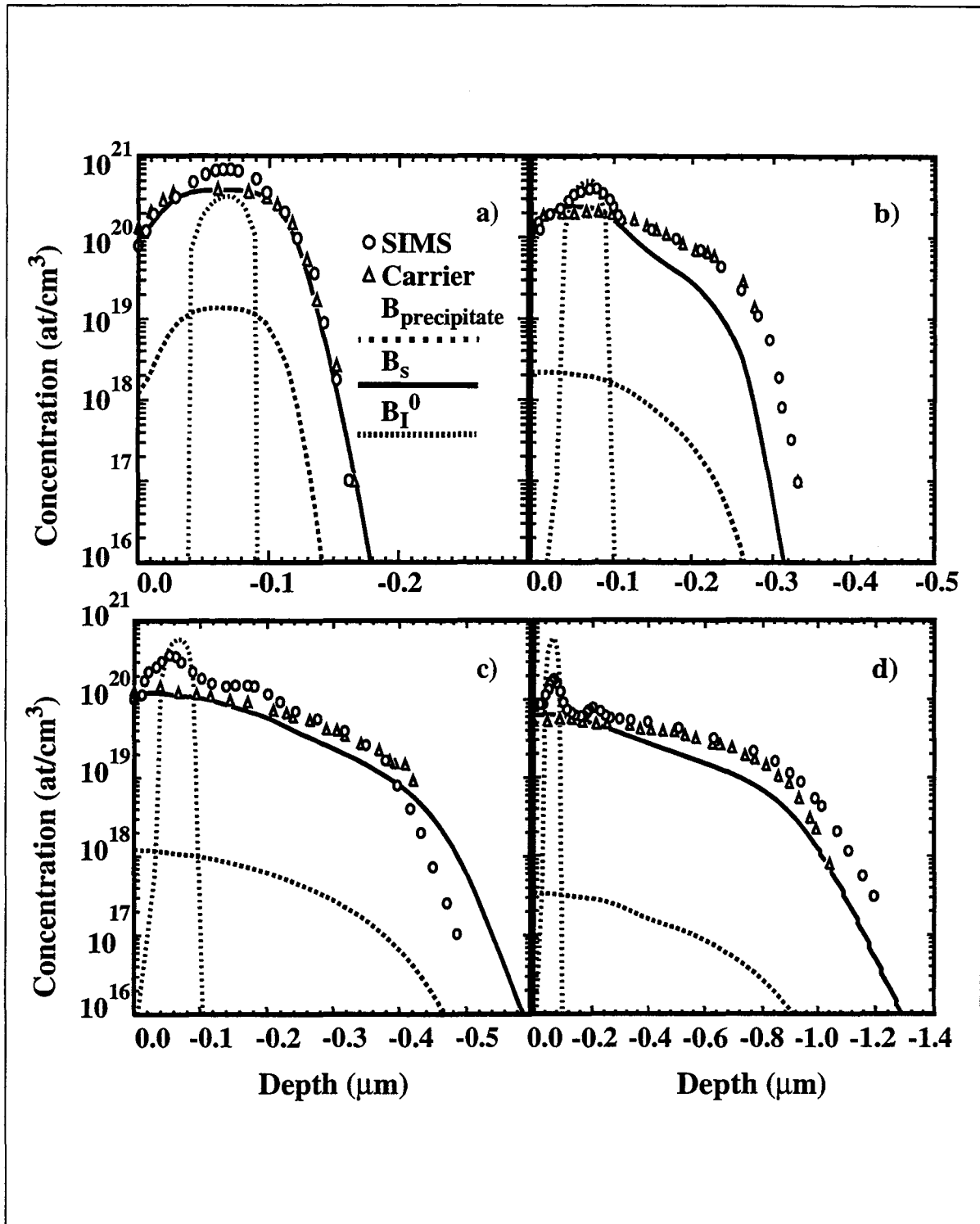


Figure 25. Comparaison entre les résultats expérimentaux et de simulations pour une implantation de Bore à $5 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$ -20keV suivie des recuits à 900°C : a) 10s., b) 30min., c) 2h. et d) 21h. Le puit d'interstitiels est pris en compte ainsi que la cinétique de précipitation. Les valeurs expérimentales sont de la référence [8].

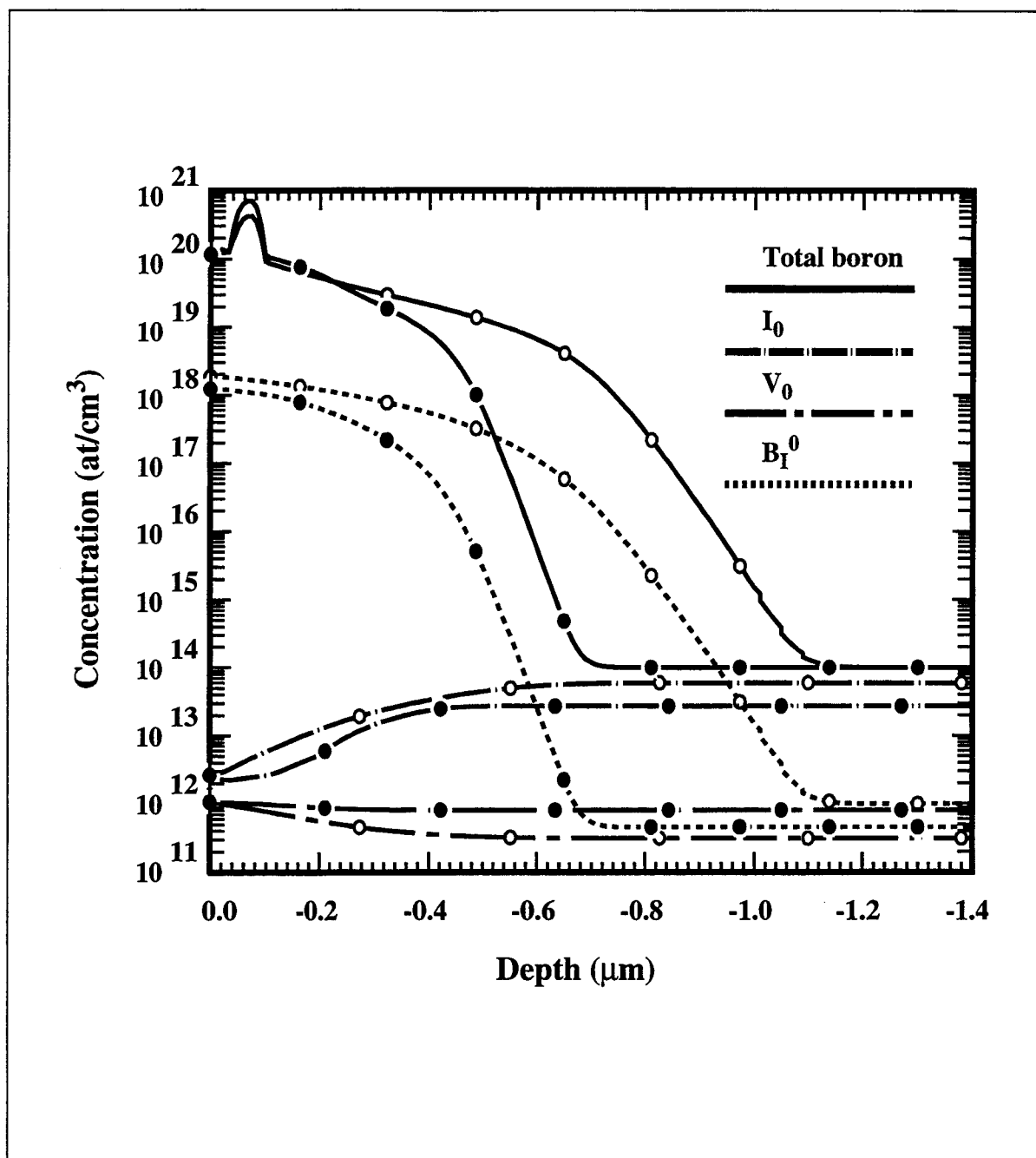


Figure 26. Comparaison entre deux résultats de simulation avec (symboles fermés) et sans (symboles ouverts) le puit d'interstitiels à l'interface silicium amorphe/cristallin ($0.2\mu\text{m}$). Les résultats de simulations correspondent à un recuit à 900°C pendant 2h. Le bore est implanté à $5.10^{15}\text{at}/\text{cm}^2$ -20keV.

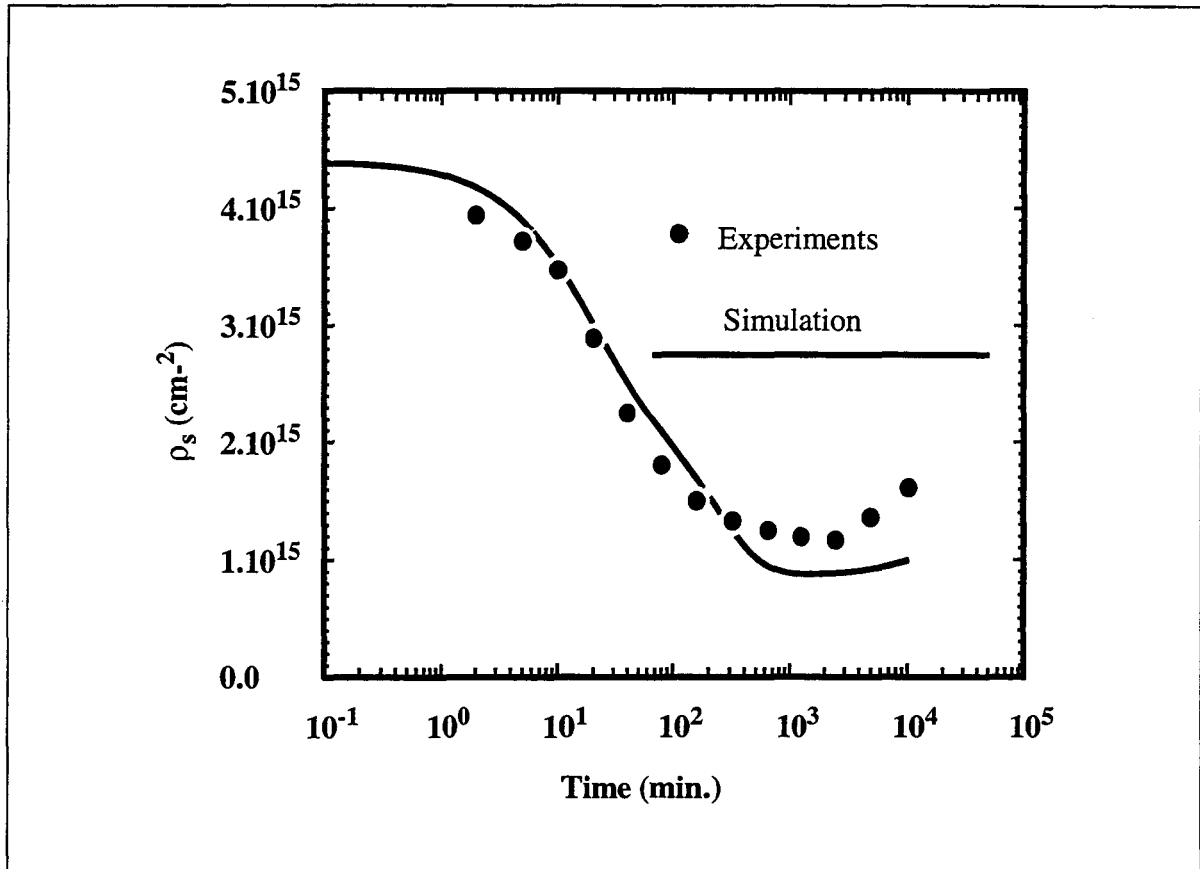


Figure 27. Comparaison entre les résultats mesurés [8] et calculés de la dose active de Bore en fonction du temps au cours d'un recuit à 800°C. Le Bore est implanté à 10^{16} at/cm²-20keV dans du silicium préamorphisé.

TABLEAU 3. Paramètres de nucléation et de puit d'interstitiels.

Paramètres	Valeurs	unité
α	$2 \times 10^{24} \cdot \exp(-4.8eV/kT)$	s ⁻¹
X_w	150	Å
K_p	$1.14 \times 10^{23} \cdot \exp(-1.5eV/kT)$	cm ⁻³
$v \cdot \exp(-\Delta G_a/kT)$	$0.94 \cdot \exp(-0.123eV/kT)$	s ⁻¹

III.D Applications à d'autres résultats expérimentaux

L'ensemble des valeurs des paramètres déterminé dans la section précédente, grâce aux les résultats expérimentaux de Solmi, est validé pour d'autres conditions expérimentales. Tout d'abord, elles concernent les réalisations de jonctions p^+/n courtes à l'aide de faible bilan thermique: recuit rapide, RTA, pendant 10s. pour des températures s'étendant de 700°C à 1000°C [33]. L'évolution de l'activation du profil de forte concentration est reproduite correctement par les simulations. En ce qui concerne la deuxième application, Fair [7] a observé une diffusion anormale de Bore après un recuit à une température de 850°C pendant 30min. succédant à un recuit rapide à 900°C pour lequel la période de diffusion transitoire était atteinte. Nous montrerons que cette diffusion anormale peut être expliquée par un effet de diffusion d'une forte concentration active supérieure à la limite de solubilité combiné aux effets des boucles de dislocations localisées à l'interface silicium amorphe/cristallin.

III.D.1 Expériences de Wilson

Wilson *et al.* [33] ont mesuré l'évolution de la résistance d'une zone fortement dopée de Bore en fonction de la température d'un recuit rapide, RTA, durant 10s. Les échantillons ont subi deux procédés: 1) amorphisation avec du Germanium (implantation à 1.10^{15} at/cm²-100keV) suivi d'une implantation de Bore à 3.10^{15} at/cm²-15keV, 2) implantation directe de BF₂ à 3.10^{15} at/cm²-67keV générant aussi une zone amorphisée. Comme expliqué précédemment, l'extension de la zone amorphisée est obtenue automatiquement [30] avec des valeurs en accord avec les mesures RBS (de l'ordre de 0.12µm). La figure 28 représente la condition initiale correspondant au procédé BF₂. Le paramètre multiplicatif FACT permet de déterminer la quantité de défauts ponctuels au delà de la zone amorphisée, à partir des distributions fournies par les calculs Monte Carlo [30]. La figure 29 représente la comparaison entre les résultats expérimentaux et de simulations. La différence entre les procédés 1) Ge+B et 2) BF₂ résulte principalement des valeurs de $C\alpha$ prises dans chacun des deux cas: 1) 4.510^{20} at/cm³ et 2) 3.10^{20} at/cm³. Les paramètres utilisés pour la simulation sont décrits dans le tableau 4 permettant d'obtenir le meilleur accord avec les résultats expérimentaux.

Nous avons trouvé dans ces expériences une grande sensibilité à la sursaturation initiale de défauts ponctuels située en dehors de la région amorphisée (Fig.30). La décroissance de la résistance en fonction de la température dépend alors du recuit des défauts ponctuels, puisque dans les premiers instants de la diffusion, la concentration active de Bore, inférieure à $C\alpha$, est convertie en paire Bore-interstitiel. Pour les plus fortes températures, les courbes tendent presque vers un même point puisque le temps de 10s. est suffisant pour annihiler la sursaturation de défauts ponctuels, alors que pour des températures inférieures à 900°C ce temps n'est pas suffisant (en terme de rapport entre les concentrations de Bore-interstitiel et Bore actif).

La figure 31 illustre l'influence de $C\alpha$ pour le procédé BF_2 . La variation de $C\alpha$ résulte principalement en un décalage de l'évolution de la résistance de la zone p^+ . De plus, par la dépendance du coefficient de diffusion avec la concentration, cette différence est conservée même pour les fortes températures puisque la profondeur de jonction croît avec la valeur de $C\alpha$.

Comme dans l'application aux expériences de Solmi *et al.* présentée dans la section ci-dessus, l'introduction d'un puit d'interstitiels localisé à l'interface a/c est nécessaire. Ceci est montré sur la figure 32 pour les deux procédés Ge+B et BF_2 . De même, la forte valeur de la résistance, lorsque ce puit n'est pas inclus, vient de la fraction de Bore restant en paire BI pour les faibles températures. Ces résultats indiquent clairement que la contribution du puit, ainsi que la valeur de $C\alpha$, ont une grande importance pour obtenir des résultats de simulation en accord avec ceux des expériences dans les conditions de recuit rapides de jonctions de type p^+/n ayant subi une (pré) amorphisation.

TABLEAU 4. Paramètres utilisés pour les simulations.

Procédés	Xw	$C\alpha$	FACT
Ge+B	150 Å	$4.5 \times 10^{20} \text{at/cm}^3$	0.016
BF_2	150 Å	$3.0 \times 10^{20} \text{at/cm}^3$	0.1

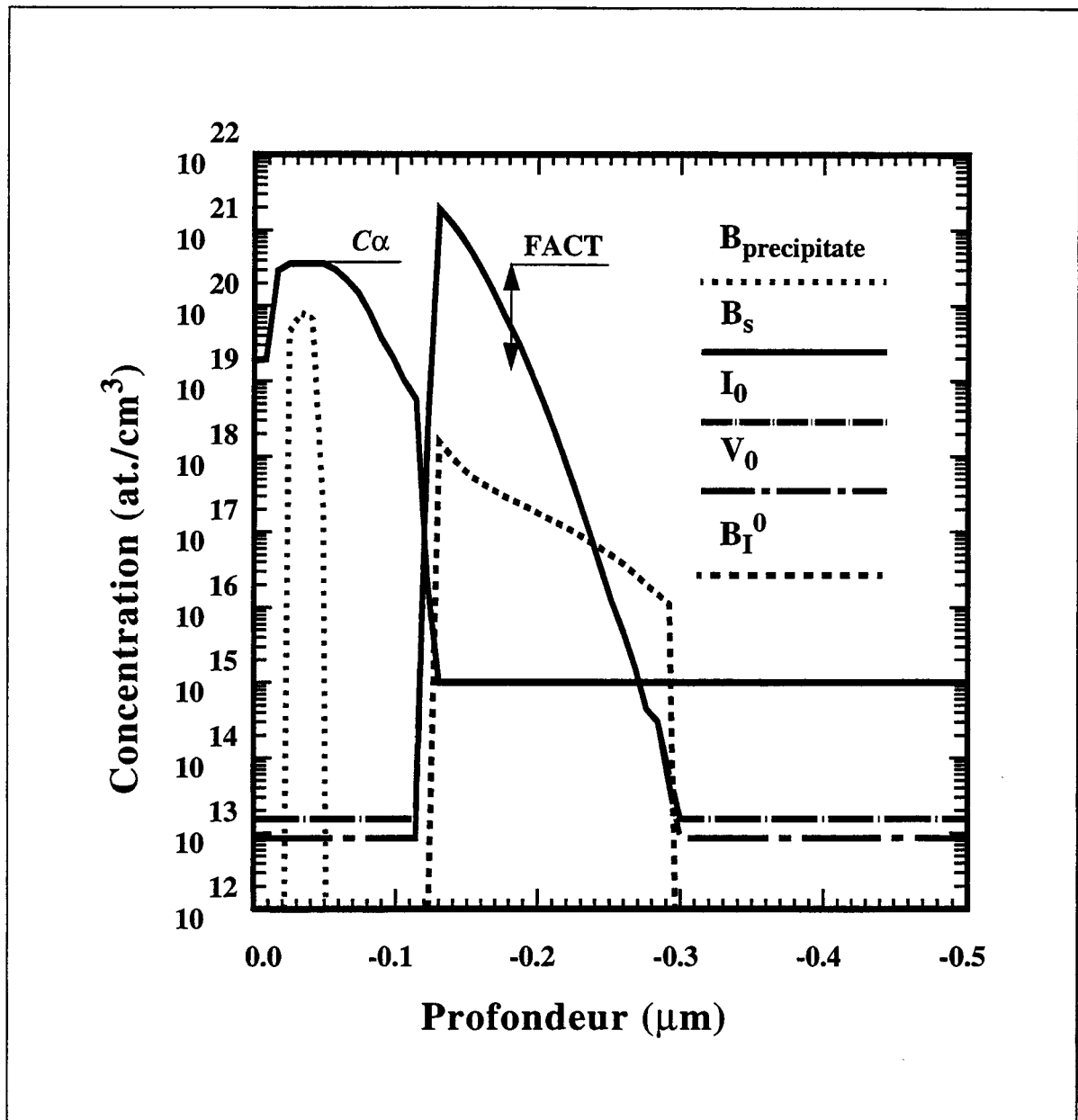


Figure 28. Conditions initiales pour la simulation. Les profils correspondent au cas de l'implantation de BF_2 à $3.10^{15} \text{at./cm}^2$ -67keV. Les paramètres sont $C\alpha$, niveau d'activation initial, et FACT (<1), modélisant la distribution initiale des défauts ponctuels en dehors de la région amorphisée à partir des calculs Monte Carlo [30]. Le profil total de Bore est de la référence [33].

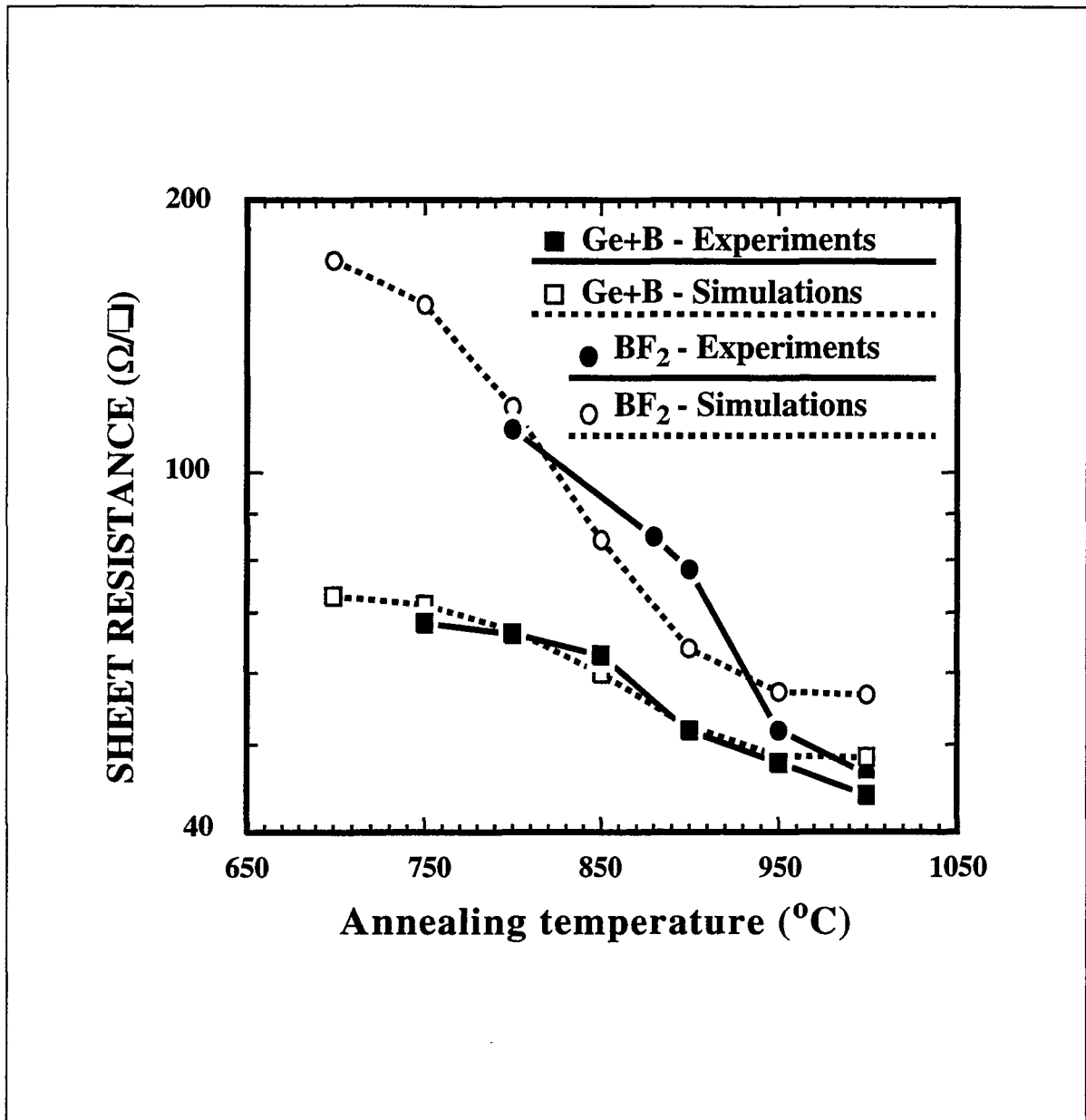


Figure 29. Comparaison entre les résultats expérimentaux [33] et de simulations après un RTA à 10s. pour les procédés 1) Ge+B et 2) BF₂.

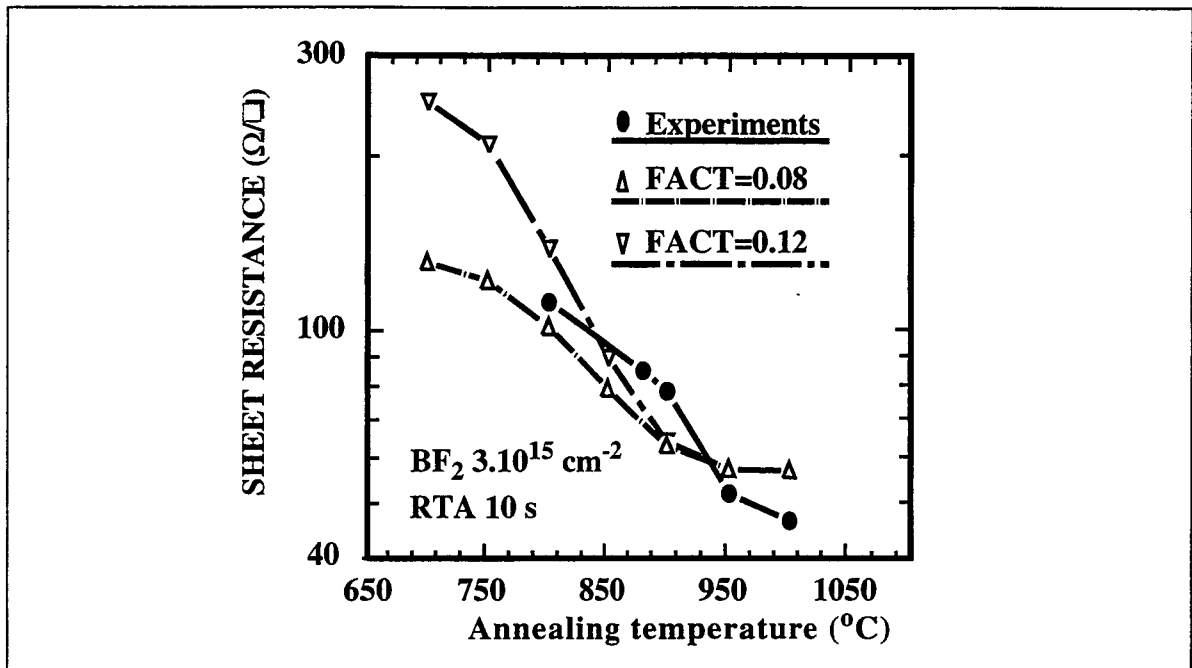


Figure 30. L'influence de la quantité initiale d'interstitiels en dehors de la région amorphisée est mise en évidence. FACT est le facteur multiplicatif de la distribution de défauts ponctuels donnée par les calculs Monte Carlo [30]. Les valeurs expérimentales sont de la référence [33].

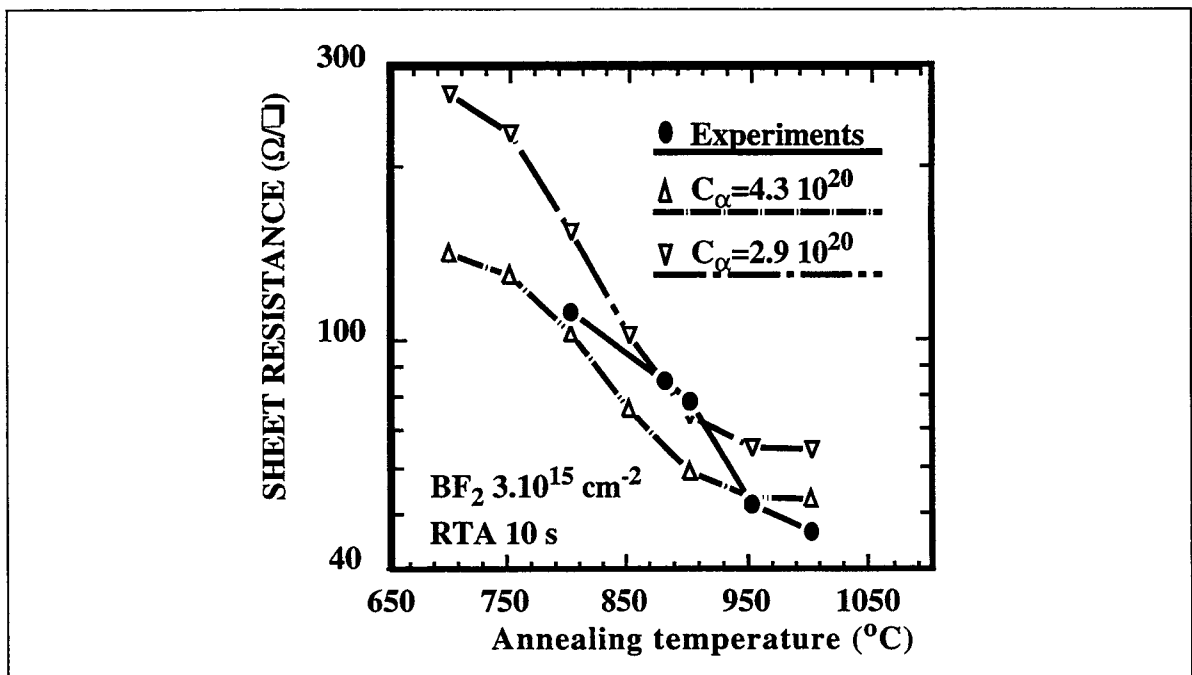


Figure 31. L'influence de C_α est reportée. Les valeurs expérimentales sont de la référence [33].

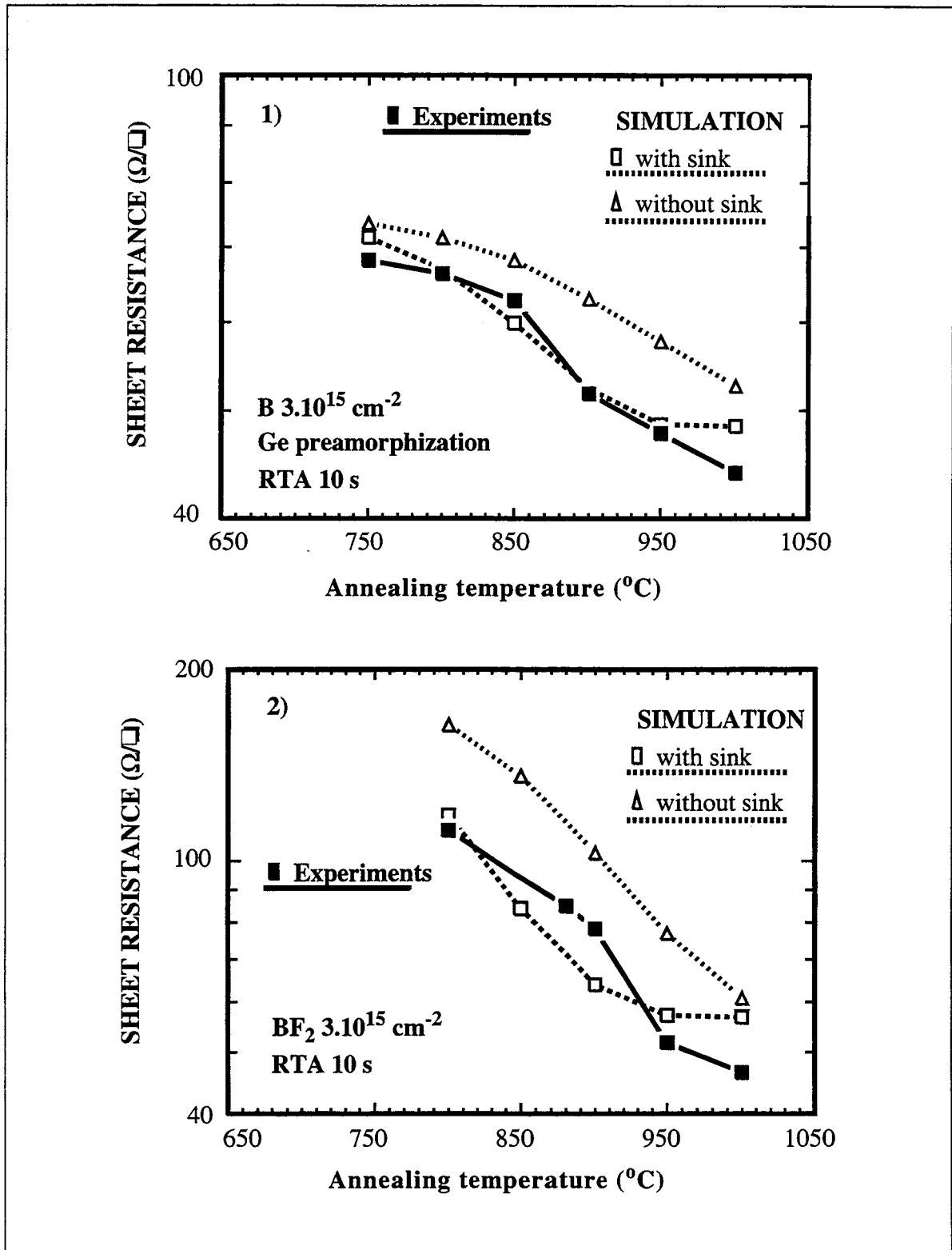


Figure 32. Comparaison entre les résultats expérimentaux et de simulations après un RTA à 10s. pour les procédés 1) Ge+B et 2) BF_2 . L'influence du puit d'interstitiels est mise en évidence. Les valeurs expérimentales sont de la référence [33].

III.D.2 Expériences de Fair

Une deuxième comparaison avec les résultats expérimentaux se réfère aussi à un procédé d'auto-amorphisation par implantation de BF_2 à forte dose: 2.10^{15}at/cm^2 -40keV [7]. Succédant à l'implantation, l'échantillon subit un recuit rapide, RTA, à 900°C pendant 10s. pour lequel la majeure partie de la sursaturation de défauts ponctuels est annihilée puisque le profil reste inchangé en prolongeant la période du recuit. Néanmoins, il est observé dans cette expérience qu'après un recuit, succédant au RTA, à 850°C pendant 60min., une diffusion supplémentaire importante du profil de Bore apparaît.

Il a été suggéré que le recuit des défauts étendus, localisés au niveau de l'extension de la région amorphisée, serait responsable de ce phénomène. Les résultats de simulation de ces conditions expérimentales avec le modèle de diffusion en non-équilibre incluant le modèle de précipitation et du puit pour les interstitiels sont reportés sur la figure 33. Par clarté, les résultats de simulation ne sont présentés que pour le recuit à 850°C -60min. Nous avons vérifié par les simulations que le profil de Bore ne subit plus de diffusion entre 30s. et 60s. du recuit à 900°C .

Après le recuit à 850°C , un excellent accord entre les résultats expérimentaux et de simulations est obtenu en considérant le puit d'interstitiels. Au contraire, la queue du profil simulé est beaucoup trop large si ce puit n'est pas inclus. Ceci montre qu'il n'est pas nécessaire d'invoquer l'émission d'interstitiels à partir de défauts étendus localisée à la fin de la zone amorphisée. En effet, la forte concentration active de Bore, disponible pour diffuser, provoque une sursaturation d'interstitiels produisant une queue suffisante dans la région de faible concentration. Si un modèle standard de diffusion est utilisé, une faible diffusion est trouvée puisqu'implicitement les concentrations de défauts ponctuels sont à l'équilibre. Ceci est confirmé en considérant $C\alpha=C_{sol}$ et en utilisant le modèle général de diffusion. Dans ce cas, les concentrations des espèces diffusantes sont trop faibles pour produire une sursaturation d'interstitiels. Le puit a alors une faible influence sur les résultats de simulation. Ce dernier point a été vérifié car l'augmentation du terme α (Tab.2), modélisant l'efficacité du puit, permet de ramener les résultats du modèle général à ceux du modèle standard de diffusion.

Dans ce contexte de modélisation de recuits, les résultats suggèrent que la simulation des défauts étendus n'est pas nécessaire dans ces cas d'implantations

auto-amorphisantes. En effet, il semble que les effets de fortes concentrations actives sont plus importants que ceux liés à la dissolution des défauts étendus.

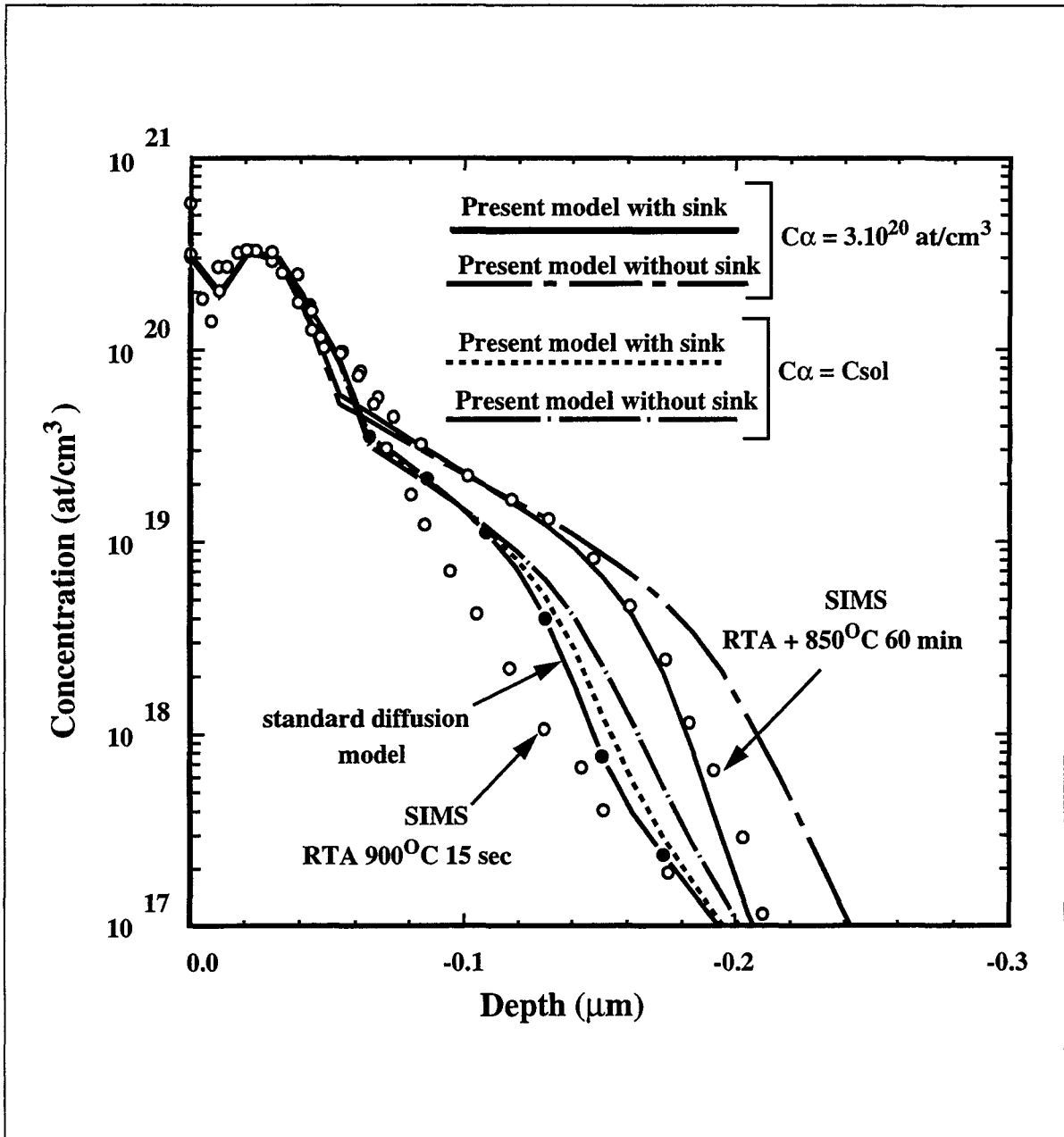


Figure 33. Comparaison entre les résultats expérimentaux et de simulations pour une implantation de BF_2 à 2.10^{15}at/cm^2 -40keV. Les conditions de recuits sont 900°C -10s. suivis de 850°C -60min. Les valeurs expérimentales sont de la référence [7].

III.E Application au procédé BiCMOS - transistor PNP

La dernière application du modèle général de diffusion, incluant l'ensemble des contributions à la diffusion des dopants en fortes concentrations présenté dans ce chapitre, est centrée sur la technologie BiCMOS 0.8 μ m industrielle développée par SGS-THOMSON Microelectronics. Elle concerne principalement la partie bipolaire - transistor PNP - de ce procédé de fabrication. Les simulations ne sont présentées que pour la région de base/émetteur puisque les résultats expérimentaux sont disponibles pour cette région. Le procédé de fabrication de la région de base/émetteur est rappelé (section III.A.2):

- Implantation d'émetteur:
 - BF₂ à 3.0x10¹⁵at/cm² et 40keV
- Double implantation de base:
 - P à 2.0x10¹³at/cm² et 160keV
 - P à 1.0x10¹⁴at/cm² et 40keV
- Premier recuit thermique à 950°C-20min. caractérisé par un premier plateau d'entrée à 750°C pendant 30min. et une descente en température de 950°C à 750°C pendant 50min.
- Deuxième recuit thermique à 875°C-20min. correspondant au fluage

Les éléments de comparaison avec les résultats de simulation sont essentiellement les profils de dopage expérimentaux déterminés par les mesures SIMS pour les régions d'émetteur et de base. Afin d'obtenir un bon accord avec les résultats expérimentaux, les paramètres utilisés pour la simulation sont décrits dans le tableau 5. L'extension de la zone amorphisée, $X\alpha$, est initialisée à 0.1 μ m, en accord avec le résultat obtenu en utilisant la méthode de Cerva et Hobler [30] appliquée aux paramètres d'implantations du BF₂. La largeur effective du puit d'interstitiels est de l'ordre de 350Å, alors qu'habituellement une valeur de 150Å est utilisée [8]. Il n'y a pas de conclusion définitive sur cette valeur, ainsi que pour celle du terme préexponentiel de la force du puit, α_0 , car une formulation très empirique modélisant les effets des boucles de dislocations sur la diffusion des défauts ponctuels est utilisée. En effet, d'autres études [34,35] ont permis de mettre en évidence que ces boucles de dislocations ont une cinétique au cours d'un recuit thermique, montrant que la formulation utilisée dans ce chapitre n'est qu'un premier niveau de modèle. La valeur initiale d'activation du profil de Bore est du même ordre de grandeur que celle utilisée dans l'application aux résultats de Wilson *et al.* (section III.D.1): de

l'ordre de 3.10^{20} at/cm³. Le facteur FACT(P) permet de déterminer la quantité de défauts ponctuels en dehors de la zone amorphisée. En effet, le profil de Bore est presque entièrement inclus dans la zone amorphisée, donc la quantité de sursaturation de défauts ponctuels vient essentiellement de l'implantation de Phosphore. Cette valeur a été obtenue de façon à reproduire les résultats expérimentaux. La figure 34 montre les conditions initiales pour la simulation correspondant aux conditions d'implantations décrites ci-dessus. Le profil implanté de Phosphore est divisé en deux parties: l'une correspondant à une totale activation dans la région amorphisée, identique au cas du Bore, et la deuxième partie sous forme de paires PI, PV au delà de $X\alpha$. La figure 35 représente les résultats expérimentaux et de simulations en utilisant le modèle général de diffusion. Un excellent accord est obtenu entre ces résultats: l'épaule du profil de Bore ainsi que le fort gradient de concentration localisé à la jonction de base/émetteur sont reproduits.

La figure 36 représente le profil SIMS de la base extrinsèque ainsi que ceux obtenus par les simulations (modèle standard de diffusion et modèle en non-équilibre). Ce dernier niveau de modèle permet de reproduire la longue queue du profil de Phosphore observée expérimentalement montrant clairement la contribution des sursaturations en défauts ponctuels. La figure 37 représente les résultats pour ce qui concerne la base intrinsèque. De même, la longue queue du profil de Phosphore est extrêmement bien reproduite, définissant la région de base. Le résultat obtenu par un modèle standard sous-estime largement la diffusion du Phosphore dans les deux régions de base intrinsèque et extrinsèque. De plus, la forme du profil de Phosphore en utilisant un modèle standard est presque identique dans ces deux régions, alors que ce n'est pas le cas observé expérimentalement. Cette différence dans les profils de Phosphore dans ces deux régions de base a déjà été expliqué précédemment (section III.A.2), montrant l'effet important des défauts ponctuels sur la diffusion.

La figure 38 illustre les évolutions des profondeurs de jonction métallurgique base/émetteur et base/collecteur en fonction des étapes de diffusion. La largeur de base métallurgique est la différence de ces deux profondeurs de jonctions. La diffusion transitoire du Phosphore est illustrée à travers l'évolution de la profondeur de jonction base/collecteur. En effet, pendant le premier plateau à 750°C, cette diffusion est fortement accélérée due à la forte sursaturation de défauts ponctuels et à la faible température de ce plateau. A la fin de la première rampe, la diffusion du Phosphore est presque stabilisée, tandis que pour le Bore, la cinétique de précipitation est active tout au long du recuit. La figure 39 montre l'évolution de la résistance par carreau de l'émetteur au cours des étapes de diffusion. L'activation

maximale de l'émetteur est atteinte à la fin de la première rampe en température. Ceci montre principalement que les conditions d'introduction des échantillons dans le four thermique ne doivent pas être négligées pour les simulations. En effet, les phénomènes de diffusion transitoire des dopants sont extrêmement important au cours du premier plateau de stabilisation et de la première montée en température.

TABLEAU 5. Paramètres utilisés pour les simulations - transistor PNP.

Paramètre	Valeur	unité
FACT (P)	350	-
$C\alpha$	3.3×10^{20}	at/cm ⁻³
$X\alpha$	0.1	μm
Xw	350	Å
α_0	1.0×10^{25}	s ⁻¹

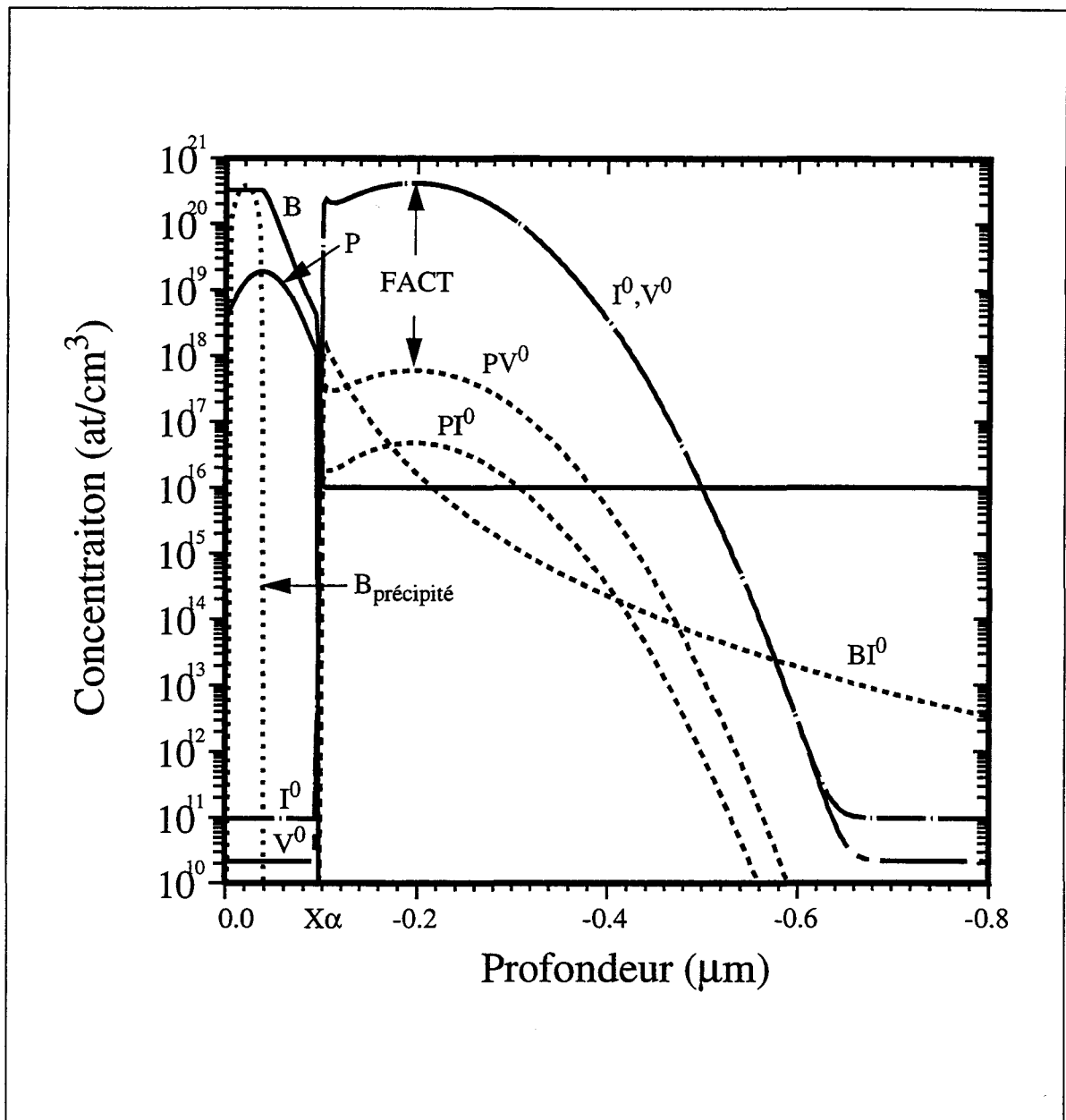


Figure 34. Conditions initiales des différentes espèces pour la simulation. La concentration de défauts ponctuels en dehors de la zone amorphisée, délimitée par $X\alpha$, est initialisée à partir du profil implanté de Phosphore multiplié par un facteur empirique FACT.

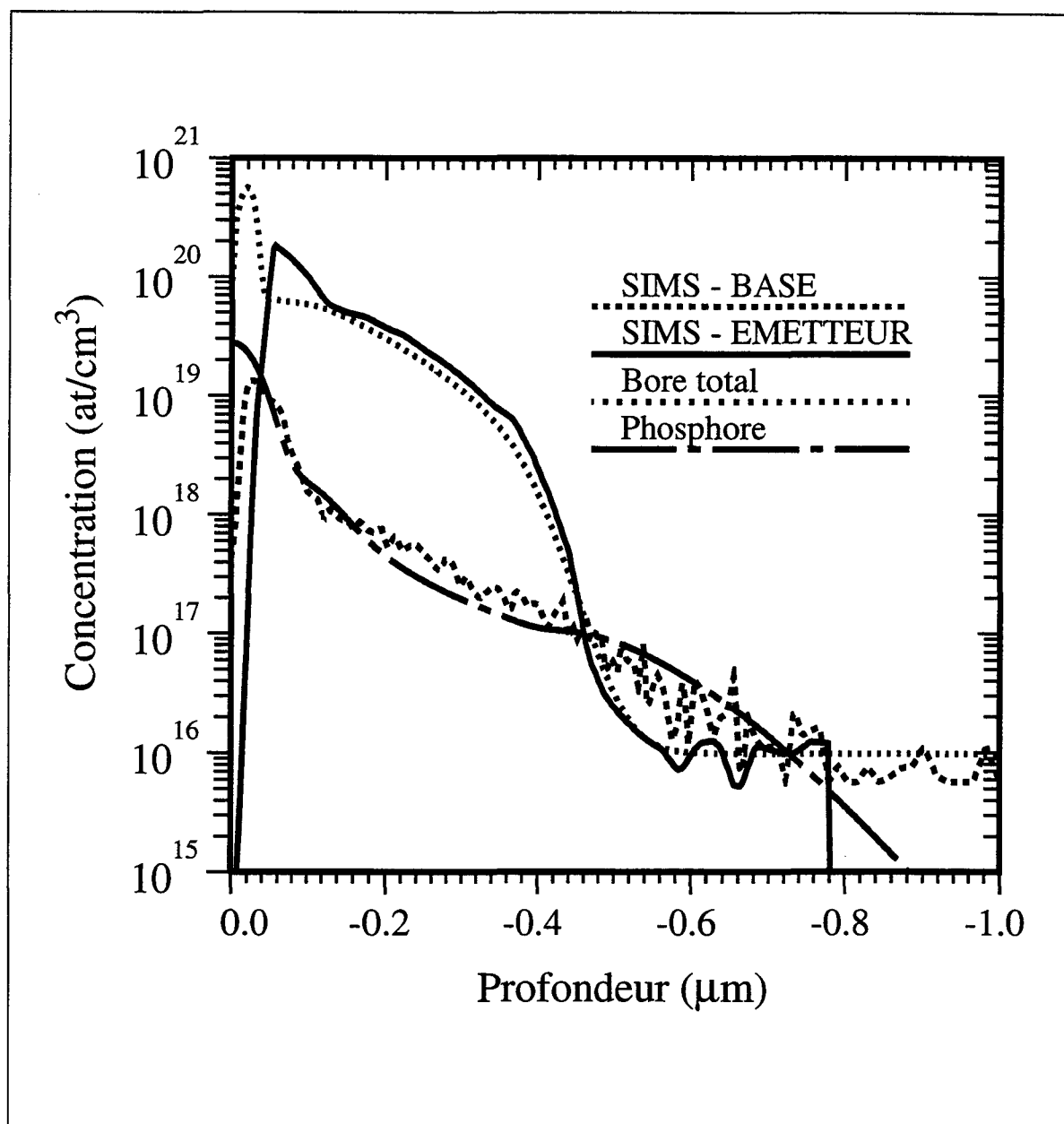


Figure 35. Comparaison entre les résultats expérimentaux et de simulations. Les profils des concentrations totales (chimiques) de l'émetteur et de la base intrinsèque sont montrés.

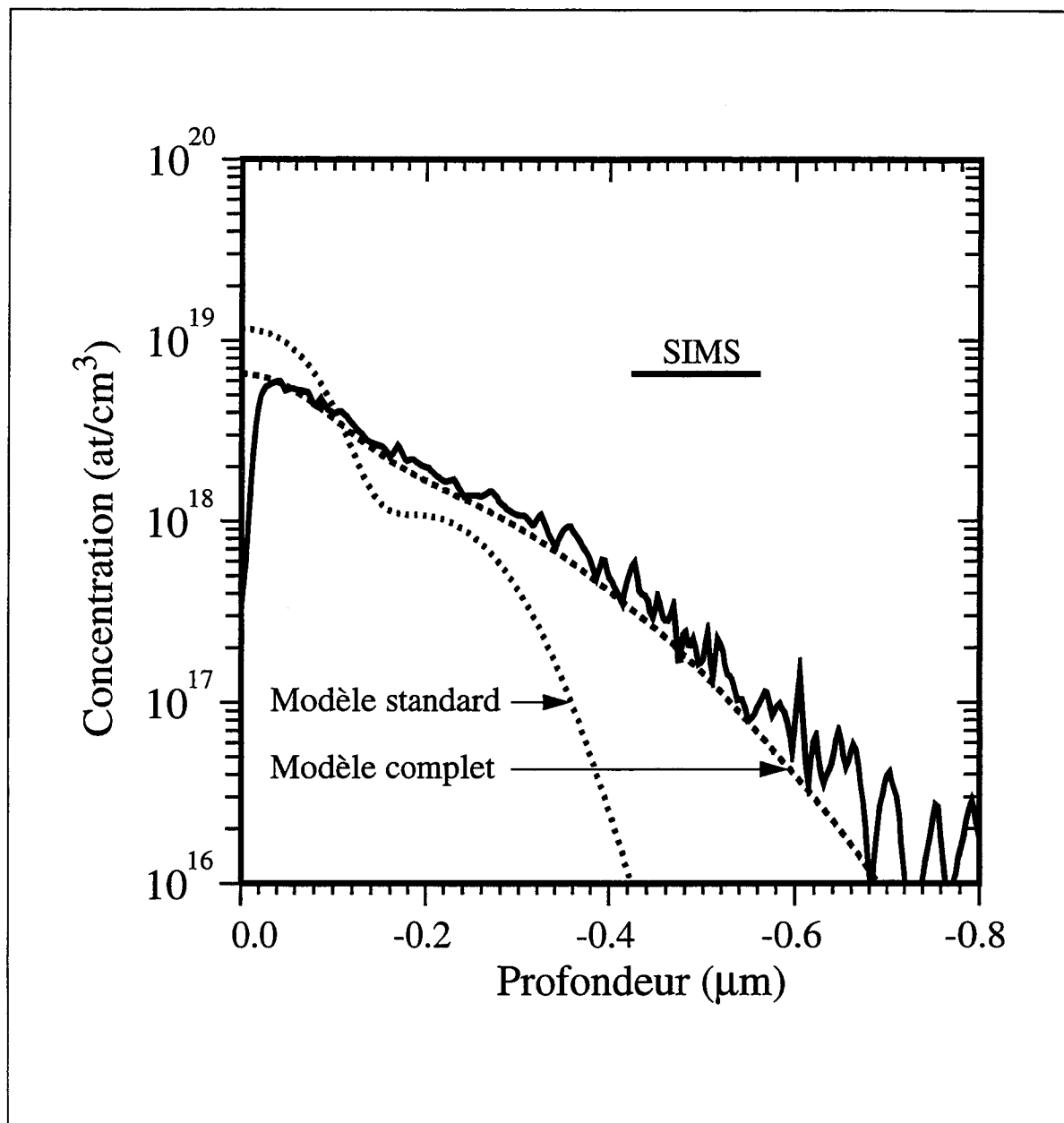


Figure 36. Comparaison entre les résultats expérimentaux et de simulations du profil de base extrinsèque.

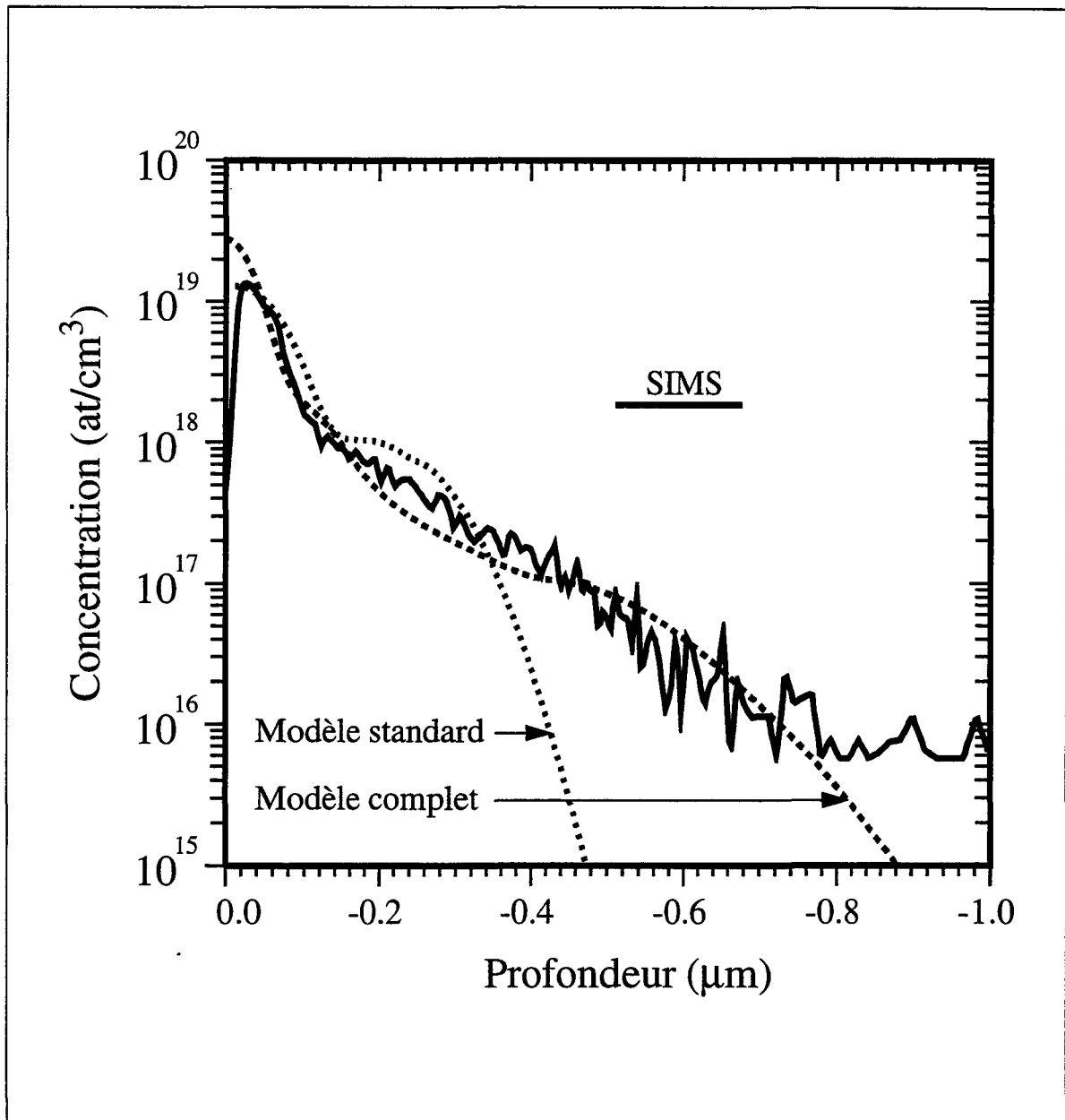


Figure 37. Comparaison entre les résultats expérimentaux et de simulations du profil de base intrinsèque. Le profil de Phosphore calculé en utilisant un modèle standard de diffusion sous-estime largement la queue du profil observée expérimentalement.

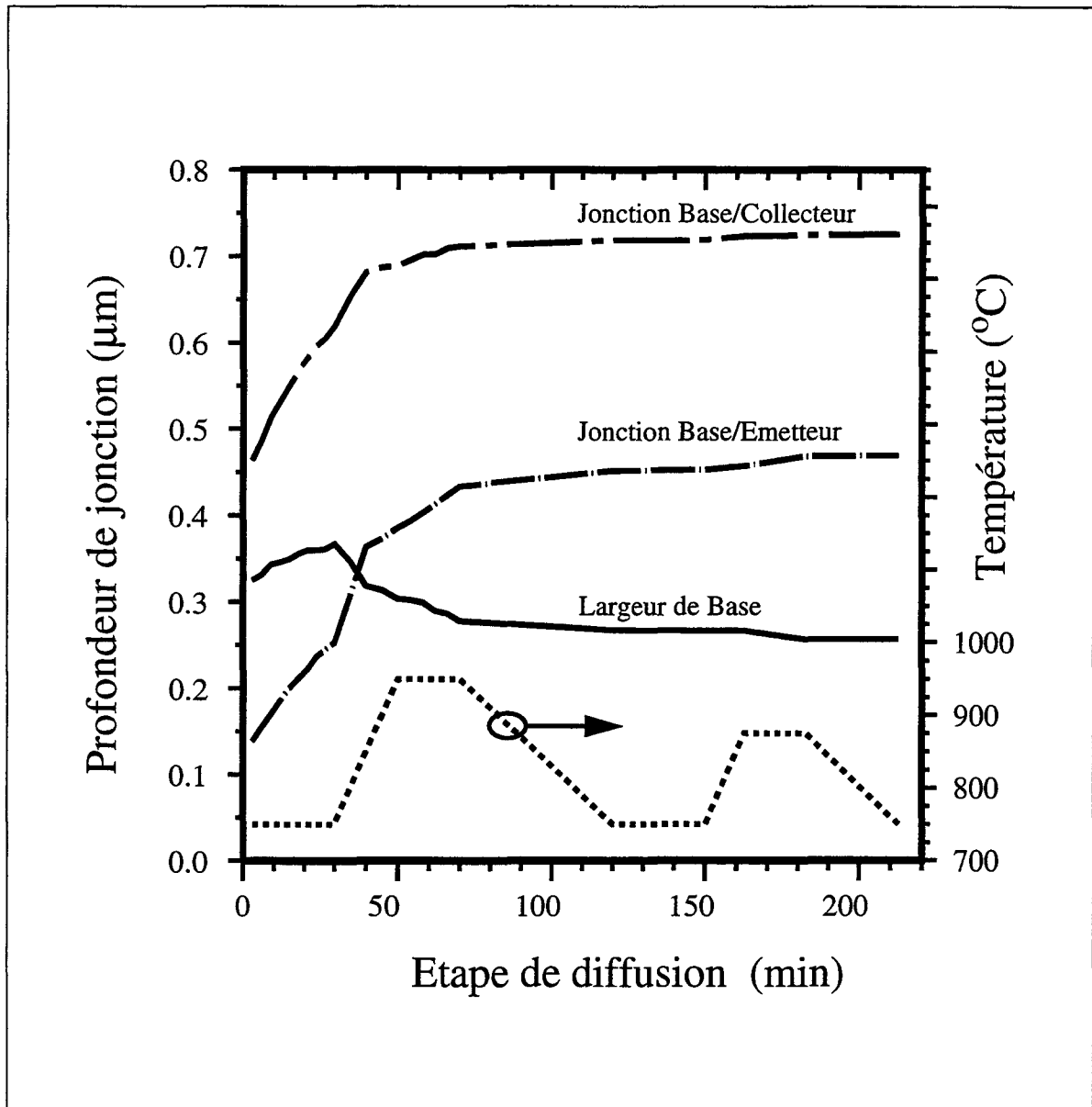


Figure 38. Evolution des profondeurs de jonctions métallurgiques base/émetteur et base collecteur, et de la largeur de base en fonction des étapes de diffusion du procédé de fabrication.

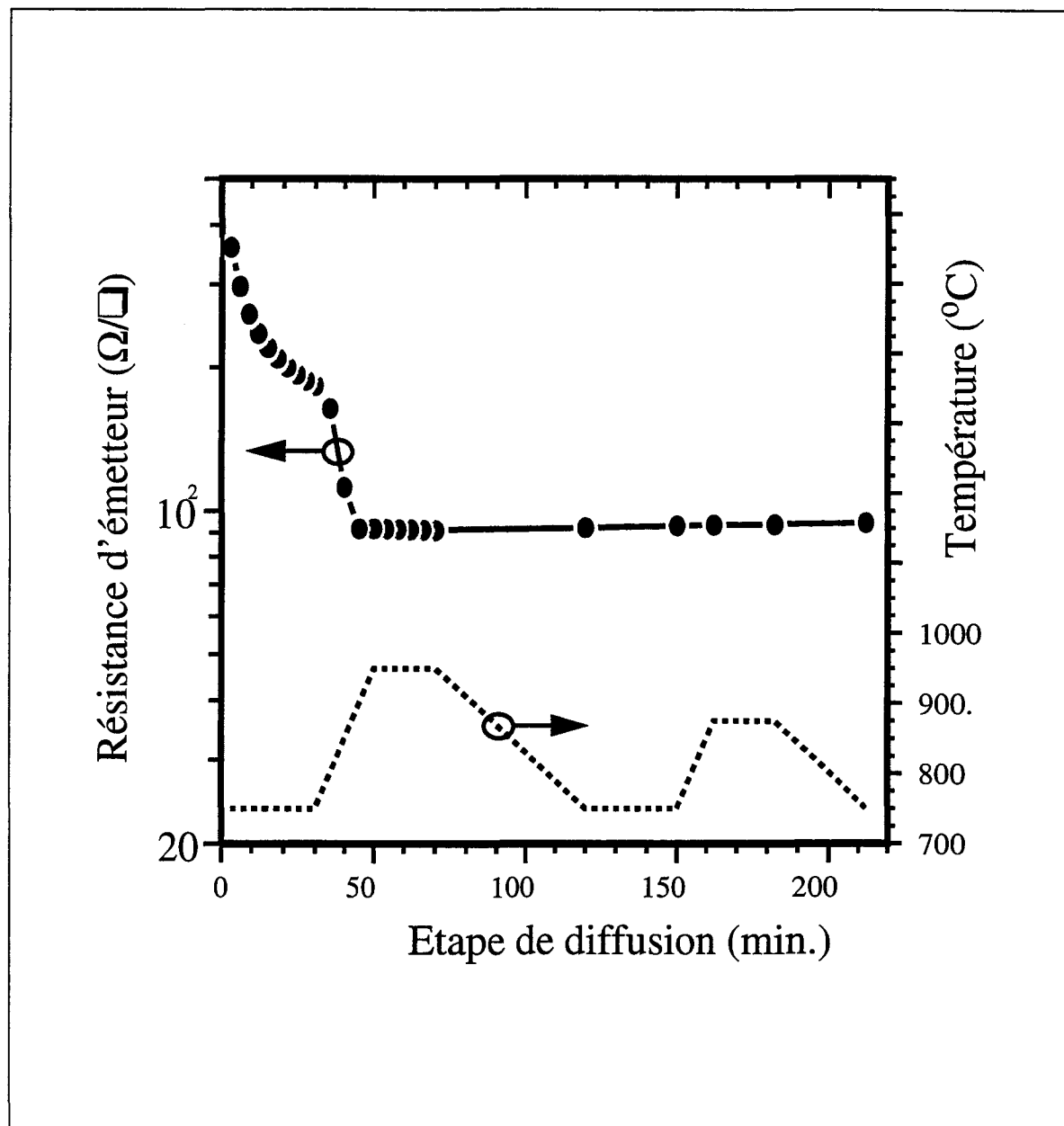


Figure 39. Evolution de la résistance d'émetteur en fonction des étapes de diffusion du procédé de fabrication.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S. Solmi, E. Landi, and F. Baruffaldi, "High-Concentration Boron Diffusion in Silicon: Simulation of the Precipitation Phenomena", *J. Appl. Phys.* **68**, 3250 (1990).
- [2] K.S. Jones, S. Prussin, and E.R. Weber, "A Systematic Analysis of Defects in Ion Implanted Silicon", *Appl. Phys. A.*, **45** (1), 1 (1988)
- [3] Y. M. Kim, G. Q. Lo, H. Kinoshita, D. L. Kwong, H. H. Tseng, and R. Hance, "Roles of Extended Defects Evolution on the Anomalous Diffusion of Boron in Si During Rapid Thermal Annealing", *J. Electrochem. Soc.* **138**, 1122 (1991)
- [4] A. E. Michel, "Anomalous Transient Diffusion of Ion Implanted Dopants: A Phenomenological Model", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B37/38*, 379 (1989)
- [5] T. O. Sedgwick, A. E. Michel, V. R. Deline, S. A. Cohen, and J. B. Lasky, "Transient Boron Diffusion in Ion-Implanted Crystalline and Amorphous Silicon", *J. Appl. Phys.* **63**, 1452 (1988)
- [6] M. Servidori, R. Angelucci, F. Cembali, P. Negrini, S. Solmi, P. Zaumseil, and U. Winter, "Retarded and Enhanced Dopant Diffusion in Silicon Related to Implantation Induced Excess Vacancies and Interstitials", *J. Appl. Phys.* **61**, 1834 (1987)
- [7] R. B. Fair, "The Role of Transient Damage Annealing in Shallow Junction Formation", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B37/38*, 371 (1989)
- [8] M. Orłowski, "Impurity and Point-Defect Redistribution in the Presence of Crystal Defects", *IEDM Technical Digest*, 729, 1990
- [9] H. Park, "Point-Defect-Based Two-Dimensional Modeling of Dislocations Loops and Stress Effects on Dopant Diffusion in Silicon", *PhD thesis* 1993, University of Florida
- [10] D. Mathiot, and J.C. Pfister, "Dopant Diffusion In Silicon: A Consistent View Involving Nonequilibrium Defects", *J. Appl. Phys.* **55**, 3518 (1984)
- [11] M. Hane and H. Matsumoto, "A Model For Boron Short Time Diffusion After Ion Implantation", *IEEE Trans. on Electron Devices* **40**, 1215 (1993)
- [12] B. Baccus and E. Vandenbossche, "Process Simulation of ST Bipolar Transistor", report to SGS-THOMSON Microelectronics, December 1992.

- [13] B. Baccus, E. Vandenbossche, A. Monroy, D. Collard, H. Jaouen, and M. Roche, "Sensitivity of PNP Doping Profiles to annealing Conditions - Role of Dynamic Clustering Phenomena", Proceedings of the 23rd European Solid State Device Research Conference, ESSDERC'93, Grenoble 1993, p. 167
- [14] A. Armigliato, D. Nobili, P. Ostaja, M. Servidori, and S. Solmi, in *Semiconductor Silicon 1977*, edited by H. Huff and E. Sirtl (The Electrochemical Society, Princeton, NJ, 1977), Vol.77-2, p.638
- [15] R. Subrahmanyam, M. Orłowski, and G. Huffman, "Simulation and Experimental Study of the dynamics of Arsenic Clustering and Precipitation Including Ramp-up and Ramp-down Conditions", Proceedings of the IEDM Technical Digest, December 1990, 749
- [16] S. Solmi, F. Baruffaldi and R. Canteri, "Diffusion of Boron in Silicon During Post-Implantation Annealing", *J. Appl. Phys.* **69**, 2135 (1991)
- [17] H. Kinoshita and D.-L. Kwong, "Physical Model for the Diffusion of Ion Implanted Boron and BF₂ during Rapid Thermal Annealing", Proceedings of the IEDM Technical Digest, December 1992, 165-168
- [18] B. Baccus and E. Vandenbossche, "Modeling High Concentration Boron Diffusion with Dynamic Clustering: Influence of the Initial Conditions", *Microelectronics Journal* (1994)
- [19] N. E. B. Cowern, K. T. F. Janssen, and H. F. F. Jos, "Transient Diffusion of Ion-Implanted B in Si: Dose, Time, and Matrix Dependence of Atomic and Electrical Profiles", *J. Appl. Phys.* **68**, 6191 (1990).
- [20] B. Baccus, E. Vandenbossche, and D. Collard, "Enhancement of IMPACT4 for SGS-THOMSON", SGS-Thomson Microelectronics, April 1993, internal report.
- [21] J.W. Christian in *The theory of Transformations in Metals and Alloys* Pergamon Press, New York, 1981, Chapter 10,11.
- [22] H.K. Hardy and T.J. Heal, "Report on Precipitation", in *Progress in Metal Physics 5*, edited by B. Chalmers and R. King, Pergamon Press, London 1954, Chapter 4.
- [23] D. Turnbull, "Phase Changes", in *Solid State Physics*, edited by F. Seitz and D. Turnbull Academic Press, New York 1956, Vol. 3 pp. 225.
- [24] Kenneth C. Russel, *Advances in Colloid and Interface Science*, 13 (1980) 205-318, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam - Printed in The Netherlands.
- [25] E.M. Lifshitz and L.P. Pitaevskii, "Physical Kinetics", edited by Landau and Lifshitz, Volume 10 of *Course of Theoretical Physics*, Pergamon Press, 1981, Chapter 12.
- [26] A.K. Jena and M.C. Chaturvedi, "Phase Transformations in Materials", edited by A.K. Jena and M.C. Chaturvedi, Prentice Hall (1992).

- [27] M. Kahlweit, *Advances in Colloid and Interface Science*, 5 (1975) 1-35, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam - Printed in The Netherlands.
- [28] M. Schrems, M. Budil, G. Hobler and H. Pötzl, "Oxygen Precipitation in CZ-Silicon During Multi-Step Annealing Cycles", *Simulation of Semiconductor Devices and Processes*, Vol. 4, pp. 113-123, Edited by W. Fichtner and D. Aemmer, Zurich, September 12-14, 1991, Hartung-Gorre.
- [29] F.S. Ham, "Theory of Diffusion-Limited Precipitation" ,J. Phys. Chem. Solids, Pergamon Press 1958, Vol. 6 pp. 335-351.
- [30] H. Cerva and G. Hobler, "Comparison of Transmission Electron Microscope Cross Sections of Amorphous Regions in Ion Implanted Silicon with Point-Defect Density Calculations", J. Electrochem. Soc. **139**, 3631 (1992).
- [31] G. Hobler and S. Selberherr, "Two-Dimensional Modeling of ion Implantation Induced Point Defects", IEEE Trans. on Computer-Aided Design **7**, 174 (1988)
- [32] M. Servidori, Z. Sourek and S. Solmi, "Some Aspects of Damage Annealing in Ion-Implanted Silicon: Discussion in Terms of Dopant Anomalous Diffusion", J. Appl. Phys. **62**, 1723 (1987).
- [33] S.R. Wilson, W.M. Paulson, R.B. Gregory, B.C. Lamartine, J.A. Leavitt, L.C. McIntyre Jr., and J.L. Seerveld, "Amorphizing Implants and Low Temperature Rapid Thermal Processing to Form Low Sheet Resistance, Shallow Junction, Boron Implanted Layers", Nucl. Inst. and Methods in Phys. Res. **B21**, 433-437 (1987).
- [34] H. Park and M. E. Law, "A two Dimensional Model of Dislocation Loops in Silicon", Presented at the 183th Meeting of Electrochemical Society, Proceedings of the Third International Symposium on Process Physics and Modeling in Semiconductor Technology, p. 228, Honolulu Hawaii, May 19-21 1993.
- [35] H. Park, K. S. Jones and M. E. Law, "A Point Defect Based Two Dimensional Model of the Evolution of Dislocation Loops in Silicon During Oxidation", J. Electrochem. Soc. **141**, 749 (1994).

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Les phénomènes de diffusion des dopants dans le silicium ont une importance grandissante dans les technologies actuelles et futures. En effet, les bilans thermiques diminuent avec les dimensions des dispositifs, et des phénomènes de diffusion transitoire apparaissent lors de la fabrication de jonctions ultra-courtes p^+/n et n^+/p . Ainsi, la compréhension physique et la modélisation de ces phénomènes de diffusion sont importantes pour la réalisation et l'optimisation de ces jonctions ultra-courtes.

Les mécanismes de diffusion sont principalement basés sur les réactions entre les dopants et les défauts ponctuels. Ces défauts sont des interstitiels (atomes de silicium en site interstitiel) et des lacunes (site substitutionnel vacant). La sursaturation de ces défauts, qui est générée au cours des étapes technologiques (bombardements ioniques, oxydations, nitrurations), gouverne la diffusion transitoire des dopants. Cinq niveaux de modèles de diffusion ont été présentés selon que les réactions entre les dopants et les défauts ponctuels sont considérées et sont traitées en équilibre thermodynamique ou non.

Un modèle général de diffusion des dopants, incluant l'ensemble des mécanismes entre dopants et défauts ponctuels en non-équilibre, constitue la base de cette étude. Ce modèle a été présenté en détail pour l'Arsenic, le Phosphore et le Bore, tant au niveau de la formulation des termes cinétiques des mécanismes que l'implémentation numérique permettant de résoudre l'ensemble des équations de diffusion fortement couplées. Deux applications sur la diffusion du Bore et du Phosphore ont été développées montrant claire-

ment la contribution des défauts ponctuels à la diffusion transitoire de ces dopants. Puis, une application à une technologie industrielle développée par PHILIPS a été présentée. Elle concerne principalement la fabrication de la région de base/émetteur d'un transistor bipolaire PNP. Le modèle général de diffusion a permis de montrer que la formation de la base résulte d'une diffusion fortement accélérée du Phosphore, venant de la contribution des défauts ponctuels générés lors des étapes d'implantations.

Néanmoins, les concentrations mises en jeux jusque là ne dépassent pas la limite de solubilité aux températures de recuit considéré. L'originalité présentée dans ce manuscrit consiste en l'étude des phénomènes de diffusion en fortes concentrations, plus précisément appliquée au Bore et dans du silicium préamorphisé. En effet, le Bore présente des phénomènes de diffusion anormale beaucoup plus marqués par rapport aux autres dopants, aussi bien en faibles qu'en fortes concentrations. Un premier modèle de précipitation, sur la base d'un cluster à deux atomes de Bore, *BsBI*, a été utilisé pour prendre en compte la partie inactive du profil de dopage. Une conclusion définitive de ce niveau de modèle a été apportée sur une large gamme de conditions expérimentales: il permet de reproduire les formes de profil de dopage dans des conditions de faibles bilans thermiques et à faibles températures. Par contre, si ces bilans sont plus importants, d'une part il n'est pas possible de reproduire le phénomène de dissolution du précipité, et d'autre part, il ne permet pas de reproduire le cas concret de l'évolution de l'activation du profil d'émetteur d'un transistor bipolaire PNP.

Lors de la fabrication de jonctions fortement dopées, d'autres types de défauts jouent un rôle important sur la diffusion des dopants. Après une implantation ionique à forte dose, la surface du silicium est fortement endommagée voire amorphisée. Les résultats expérimentaux ont montré que dans le cas d'amorphisation, les profils de Bore ont une très forte activation (concentration maximale supérieure d'au moins une décade à la limite de solubilité à 800°C). De plus, cette région amorphisée a été caractérisée comme étant pauvre en défauts ponctuels par une absence de diffusion transitoire si le profil est entièrement intégré dans cette région. A partir de ces observations, nous avons défini les conditions initiales pour la simulation. Par ailleurs, les effets des boucles de dislocations, localisées à l'interface silicium amorphe/cristallin, comme centre de recombinaison pour les interstitiels ont été observés et modélisés à travers une formulation simple. Finalement, un modèle de précipitation basée sur la théorie des changements de phase a été dérivé pour le Bore. Pour la première fois, un tel modèle de nucléation est inté-

gré dans un modèle général de diffusion. La modélisation de ces trois points a été validée sur une large gamme de conditions expérimentales (doses d'implantations, températures et temps de recuit thermique) de diffusion du Bore dans du silicium préamorphisé. De plus, dans le cadre de l'optimisation d'un transistor PNP, basée sur une technologie BiCMOS 0.8 μ m, ce modèle a permis de retrouver l'ensemble des caractéristiques expérimentales: formes des profils de dopage de l'émetteur et des bases intrinsèque et extrinsèque, et activation de l'émetteur.

Néanmoins, la modélisation des effets des boucles de dislocations localisées à l'interface silicium amorphe/cristallin n'est qu'un premier niveau de modèle. En effet, plusieurs valeurs des paramètres utilisées pour le puit d'interstitiels ont été utilisées à travers les applications décrites ci-dessus. Park *et al.*¹ ont modélisé de façon plus rigoureuse les cinétiques des boucles de dislocations et leurs effets sur la diffusion des dopants au cours des étapes thermiques d'un procédé technologique. Ceci montre qu'une formulation plus générale de la cinétique de ces boucles de dislocations est nécessaire. Elle doit prendre en compte non seulement les interactions avec les défauts ponctuels mais aussi les couplages avec les dopants. En effet, dans ce dernier cas, des phénomènes de ségrégation des dopants au voisinage des boucles de dislocations ont été observés expérimentalement².

Un autre point aussi important concerne la diffusion du Bore dont l'implantation n'amorphisé pas la surface du silicium. En effet, il a été observé que le profil de Bore est composé de deux parties: une première région de concentration élevée, et la deuxième constituée par une longue queue du profil de dopage. La concentration de décrochage, séparant ces deux régions, est bien inférieure à celle de la limite de solubilité à la température du recuit^{3,4}, et est voisine de la concentration intrinsèque en porteurs libres (n_i). Ce phénomène a été expliqué par la contribution de défauts étendus ou de cluster de silicium (formés en partie d'interstitiels). Ils auraient la propriété de se dissoudre lentement au cours du recuit thermique, libérant une quantité d'interstitiels dans la région de faible concentration, et donnant lieu à la formation d'une longue queue du profil de dopage⁵. Nous avons dernièrement tenté de reproduire ces observations expérimentales en optimisant les conditions initiales pour la simulation. Le paramètre important pour ces simulations est

1. H. Park, K. S. Jones and M. E. Law, *J. Electrochem. Soc.* **141**, 749 (1994)
2. T. O. Sedgwick, A. E. Michel, V. R. Deline, S. A. Cohen, and J. B. Lasky, *J. Appl. Phys.* **63**, 1452 (1988)
3. R. B. Fair, *J. Electrochem. Soc.* **137**, 667 (1990)
4. N. E. B. Cowern, K. T. F. Janssen, and H. F. F. Jos, *J. Appl. Phys.* **68**, 6191 (1990) - S. Solmi, F. Baruffaldi and R. Canteri, *J. Appl. Phys.* **69**, 2135 (1991)
5. A. E. Michel, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **B37/38**, 379 (1989)

$C\alpha$, modélisant la quantité active initiale du profil implanté. Les valeurs obtenues pour ce paramètre peuvent être inférieures à la limite de solubilité à la température du recuit. Un bon accord entre les résultats expérimentaux et de simulations est obtenu sur le décrochement des profils de Bore⁶. De tels approches permettront de comprendre l'ensemble des mécanismes physiques de diffusion des dopants dans toutes les conditions d'implantations: à faible et forte doses, en passant par des techniques d'amorphisation du silicium, et dans une large gamme de conditions de recuit thermique.

6. B. Baccus and E. Vandebossche, *IEDM Technical Digest*, December 1994 (San Francisco)

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I INTRODUCTION

- Figure 1. Tendance historique des règles de dessin pour les circuits mémoires et logiques. Référence [1]. Page: 12
- Figure 2. Croissance exponentielle des coûts en capitaux industriels en fonction de l'année. Référence [2]. Page: 13
- Figure 3. Evolution exponentielle des coûts d'investissements pour une production de 3 millions de circuits mémoires DRAM par mois. Les symboles représentent les données de plusieurs industries micro-électronique. Référence [3]. Page: 14
- Figure 4. Structure conventionnelle d'une cellule CMOS. Page: 17
- Figure 5. Transistors bipolaires verticaux dans une technologie BiCMOS 0.8mm avec isolation électrique du PNP. Référence [6]. Page: 19
- Figure 6. Evolution des temps de délai par porte ECL en fonction de l'année. Référence [7]. Page: 20
- Figure 7. Utilisation des outils de simulation pour la conception des nouveaux circuits (partie haute) en fonction de l'évolution des nouvelles technologies (partie basse). Référence [9]. Page: 23
- Figure 8. Stratégie de fabrication de jonction ultra-courte. a) structure schématique d'un transistor MOS, b) structure schématique d'un transistor bipolaire vertical, c) coupe vertical A-A' du profil de dopage de la zone de forte concentration de la structure a). Référence [18]. Page: 29
- Figure 9. Dose critique d'amorphisation du silicium et dose critique de formation de défauts étendus de types I et II en fonction de la masse atomique de l'ion implanté. Les implantations ont été faites à température ambiante sur du silicium orienté <100>, les énergies sont comprises entre 5keV et 190keV, et les courants d'implantations sont de l'ordre de 5mA/cm². Les défauts de type

I sont les défauts générés par les implantations ioniques avant amorphisation du silicium. Les défauts de type II sont les défauts existant aux interfaces silicium amorphe/cristallin lorsqu'il y a amorphisation du silicium. Référence [12]. Page: 30

CHAPITRE II DIFFUSION DES DOPANTS EN FAIBLES CONCENTRATIONS

- Figure 1. Configuration schématique des différents mécanismes entre dopants et défauts ponctuels. 1) Mécanisme de Kick-Out. 2) Inverse du mécanisme de Frank-Turnbull. 3) Mécanisme lacunaire. 4) Mécanisme de dissociation. 5) Recombinaison bimoléculaire. Page: 35
- Figure 2. Profil de Phosphore idéal et les trois régions correspondantes selon la théorie de Fair-Tsai [7]. Page: 43
- Figure 3. Arbre de décision typique pour la diffusion du Bore dans le silicium tel qu'implémenté dans PREDICT. Référence [9]. Page: 45
- Figure 4. Rapports des diffusivités de l'Arsenic en fonction du temps du recuit à 1100oC. Les résultats expérimentaux sont comparés avec plusieurs approches. Page: 51
- Figure 5. Rapports des concentrations de défauts ponctuels en fonction du temps de diffusion à 1100oC, déduits des rapports des diffusivités expérimentaux du Phosphore et de l'Antimoine. Page: 53
- Figure 6. Distributions des défauts ponctuels (I,V) calculés par des méthodes de Monte Carlo [38] en fonction de deux types d'implantations: Bore à une dose de 1.1014at/cm² et une énergie de 35keV, et Arsenic à 1.1014at/cm² et 150keV. Page: 65
- Figure 7. Schéma synoptique utilisé pour la résolution du système des équations de diffusion pour l'ensemble des dopants en présence selon un schéma découplé. Page: 82
- Figure 8. Comparaison entre modèle de diffusion standard et modèle général pour l'Arsenic dans des conditions de prédépôts. A)

- Prédépôt en condition intrinsèque à 1000°C pendant 4h. B) Prédépôt en condition extrinsèque à 900°C pendant 2h. Page: 86
- Figure 9. Comparaison entre résultats expérimentaux et de simulations dans les conditions de prédépôts à 900°C pendant 2h., et 1000°C pendant 2h. sauf pour la concentration la plus élevée pour laquelle le temps est 1h. Les profils actifs mesurés viennent des références [52,53]. Page: 89
- Figure 10. Différentes espèces impliquées dans la diffusion du Phosphore. Prédépôt à 1000°C pendant 1h. et $C_{\text{surface}}=4.5 \times 10^{20} \text{at/cm}^3$. Page: 90
- Figure 11. Comparaison entre les résultats expérimentaux et de simulations. Les espèces Bore-interstitiels sont les paires BI- et BI0 avec les paramètres de diffusion définis par le set a (Tab.7). a) 850°C-4h [56]. b) 900°C-190min. [27]. c) 950°C-1h. [56]. d) 1050°C-1h. [56]. Page: 93
- Figure 12. Différentes espèces impliquées dans la diffusion du Bore correspondant au cas a) de la figure 11 ci-dessus. Page: 94
- Figure 13. Coefficient de diffusion effectif fonction de la concentration en trous pour 3 températures. Les valeurs utilisées pour le coefficient de diffusion standard font référence au tableau 1 (section II.B.1). La zone grisée correspond approximativement à la région de fortes concentrations. Page: 95
- Figure 14. Evaluation du temps de saturation de diffusion transitoire de Bore en fonction de la température dans les conditions expérimentales de Michel et al. [58] (les résultats expérimentaux sont reportés sur la figure). le cas 1) correspond à une distribution initiale de défauts ponctuels de 4x celui du profil implanté, le cas 2) de 20x le profil implanté, et le cas 3) déduit des simulations Monte-Carlo. Page: 98
- Figure 15. Déplacement de Bore en fonction de la température dans les mêmes conditions définies pour la figure 14. Page: 99
- Figure 16. Rapport des diffusivités effective et intrinsèque pour le Phosphore en fonction du temps moyen de recuit après une implantation de Silicium à faible dose. Les valeurs expérimentales viennent de la référence [61]. Page: 101
- Figure 17. Durée de l'accélération transitoire de diffusion du Phosphore en fonction de la température après une implantation de Silicium.

Les cercles représentent les valeurs calculées, le trait continu est utilisé simplement comme guide. Page: 102

- Figure 18. Profil de dopage du transistor bipolaire PNP. Les résultats expérimentaux (SIMS) et de simulations (modèle standard et en non-équilibre) sont représentés. Page: 104
- Figure 19. Simulations du profil de Phosphore (zone de base) avant la formation de l'émetteur. Plusieurs valeurs du facteur déterminant la quantité initiale de défauts ponctuels générés par l'implantation de Phosphore sont utilisées. Page: 104
- Figure 20. Déplacement de Phosphore en fonction du premier recuit succédant à l'implantation de Phosphore. Les résultats de simulations avec un modèle standard et en non-équilibre sont reportés. Page: 105
- Figure 21. Profil de dopage actif dans la région de base en fonction de la température initiale du premier recuit (14min.) Page: 107
- Figure 22. Nombre de Gummel de la base en fonction de la température initiale du premier recuit, correspondant au profils de dopage de la figure 21 ci-dessus. Page: 108

CHAPITRE III DIFFUSION DES DOPANTS EN FORTES CONCENTRATIONS

- Figure 1. Dose critique d'amorphisation du silicium et dose critique de formation des défauts étendus de types I et II en fonction de la masse atomique de l'ion implanté. Les implantations ont été faites à température ambiante sur du silicium orienté <100>, les énergies sont comprises entre 5keV et 190keV, et les courants d'implantations sont de l'ordre de 5mA/cm². Référence [2]. Page: 116
- Figure 2. Schéma des concentrations initiales de défauts ponctuels suite à une amorphisation. Page: 117
- Figure 3. Comparaison entre les résultats expérimentaux et de simulations (en utilisant un modèle standard de diffusion) à la fin du process. Page: 123

- Figure 5. Comparaison entre les résultats expérimentaux et de simulations avec le modèle de diffusion en non-équilibre à la fin du process. Page: 124
- Figure 6. Profil de Phosphore de la base extrinsèque. Comparaison entre les résultats expérimentaux et de simulations avec le modèle en non-équilibre. Page: 125
- Figure 7. Profil de Phosphore de la base intrinsèque. Comparaison entre les résultats expérimentaux et de simulations avec le modèle en non-équilibre. Page: 125
- Figure 8. Evolution de la résistance de base pincée pendant le cycle thermique du premier recuit après les implantations. L'énergie de dissociation du cluster a une très forte influence sur les résultats de simulation. Page: 126
- Figure 9. Evolution de la résistance de base pincée en fonction de la durée de la rampe descendante après le plateau à 950oC. La durée de 50min. correspond à la valeur nominale du procédé. Page: 127
- Figure 10. Conditions initiales pour la simulation d'une implantation de Bore à 5.1015at/cm² et 20keV. Le profil initial d'implantation vient de [16]. Page: 131
- Figure 11. Espèces impliquées dans la diffusion du Bore après un recuit à 850oC pendant 10s. Page: 132
- Figure 12. Comparaison des profils chimiques de Bore entre les résultats expérimentaux et de simulations après 30min. et 2h. de diffusion à 850oC. Page: 133
- Figure 13. Profils totaux et actifs de Bore après 30min. de diffusion à 850oC. Comparaison entre les résultats expérimentaux et de simulations. Page: 134
- Figure 14. Evolution de la concentration active maximale en fonction de la quantité initiale de sursaturation d'interstitiels. La courbe est légèrement décalé horizontalement pour une variation de l'extension de la zone "endommagée". Page: 135
- Figure 15. Influence de la concentration initiale d'interstitiels, [CI]_i, sur le profil actif de Bore. Comparaison avec le résultat expérimental après un recuit à 800oC pendant 5min. Page: 136

- Figure 16. Concentration active maximale en fonction de la température du recuit succédant à une implantation de 5.10^{15} at/cm² et 20keV. Page: 137
- Figure 17. Profils totaux de Bore après un recuit à 900°C pendant 2h. Comparaison avec les résultats expérimentaux [16]. Page: 138
- Figure 18. Variation de l'énergie libre pour une réaction bimoléculaire définie en (15). Référence [21]. Page: 144
- Figure 19. Evolution de la densité de précipité en fonction du temps. Référence [24]. Page: 146
- Figure 20. Schéma synoptique pour calculer le terme cinétique de précipité de Bore au cours d'une étape de diffusion. Cet arbre de décision est intégré directement dans le schéma découplé de résolution des équations de diffusion. Page: 150
- Figure 21. Condition initiale typique pour la simulation après une pré-amorphisation (implantations de Silicium générant une zone amorphisée de l'ordre de 0.2mm (Xa)) suivie d'une d'implantation de Bore à 5.10^{15} at/cm²-20keV. Le profil de Bore est tiré de la référence [1]. Page: 152
- Figure 22. Comparaison entre les résultats expérimentaux et de simulations pour une implantation de Bore à 5.10^{15} at/cm²-20keV suivie des recuits à 900°C: a) 10s., b) 30min., c) 2h. et d) 21h. Les valeurs expérimentales viennent de la référence [8]. Page: 155
- Figure 23. Comparaison entre les résultats expérimentaux et de simulations pour une implantation de Bore à 5.10^{15} at/cm²-20keV suivie des recuits à 900°C: a) 10s., b) 30min., c) 2h. et d) 21h. Les termes cinétiques de précipitation sont nuls, $P(x,t)=0$, et les concentrations en défauts ponctuels sont conservées à leurs valeurs d'équilibre: $CI=CI^*$, $CV=CV^*$. Les valeurs expérimentales viennent de la référence [8]. Page: 157
- Figure 24. Comparaison entre les résultats expérimentaux et de simulations pour une implantation de Bore à 5.10^{15} at/cm²-20keV suivie des recuits à 900°C: a) 10s., b) 30min., c) 2h. et d) 21h. Les termes cinétiques de précipitation sont nuls, $P(x,t)=0$, et les concentrations en défauts ponctuels sont initialisées à leurs valeurs d'équilibre: $CI=CI^*$, $CV=CV^*$, et sont libres au cours de la simulation. Page: 158

- Figure 25. Comparaison entre les résultats expérimentaux et de simulations pour une implantation de Bore à 5.10^{15} at/cm²-20keV suivie des recuits à 900oC: a) 10s., b) 30min., c) 2h. et d) 21h. Le puit d'interstitiels est pris en compte ainsi que la cinétique de précipitation. Les valeurs expérimentales sont de la référence [8]. Page: 160
- Figure 26. Comparaison entre deux résultats de simulation avec (symboles fermés) et sans (symboles ouverts) le puit d'interstitiels à l'interface silicium amorphe/cristallin (0.2mm). Les résultats de simulations correspondent à un recuit à 900oC pendant 2h. Le bore est implanté à 5.10^{15} at/cm²-20keV. Page: 161
- Figure 27. Comparaison entre les résultats mesurés [8] et calculés de la dose active de Bore en fonction du temps au cours d'un recuit à 800oC. Le Bore est implanté à 10^{16} at/cm²-20keV dans du silicium préamorphisé. Page: 162
- Figure 28. Conditions initiales pour la simulation. Les profils correspondent au cas de l'implantation de BF₂ à 3.10^{15} at/cm²-67keV. Les paramètres sont Ca, niveau d'activation initial, et FACT (<1), modélisant la distribution initiale des défauts ponctuels en dehors de la région amorphisée à partir des calculs Monte Carlo [30]. Le profil total de Bore est de la référence [33]. Page: 165
- Figure 29. Comparaison entre les résultats expérimentaux [33] et de simulations après un RTA à 10s. pour les procédés 1) Ge+B et 2) BF₂. Page: 166
- Figure 30. L'influence de la quantité initiale d'interstitiels en dehors de la région amorphisée est mise en évidence. FACT est le facteur multiplicatif de la distribution de défauts ponctuels donnée par les calculs Monte Carlo [30]. Les valeurs expérimentales sont de la référence [33]. Page: 167
- Figure 31. L'influence de Ca est reportée. Les valeurs expérimentales sont de la référence [33]. Page: 167
- Figure 32. Comparaison entre les résultats expérimentaux et de simulations après un RTA à 10s. pour les procédés 1) Ge+B et 2) BF₂. L'influence du puit d'interstitiels est mise en évidence. Les valeurs expérimentales sont de la référence [33]. Page: 168
- Figure 33. Comparaison entre les résultats expérimentaux et de simulations pour une implantation de BF₂ à 2.10^{15} at/cm²-40keV. Les

conditions de recuits sont 900°C-10s. suivis de 850°C-60min. Les valeurs expérimentales sont de la référence [7]. Page: 170

- Figure 35. Comparaison entre les résultats expérimentaux et de simulations. Les profils des concentrations totales (chimiques) de l'émetteur et de la base intrinsèque sont montrés. Page: 175
- Figure 34. Conditions initiales des différentes espèces pour la simulation. La concentration de défauts ponctuels en dehors de la zone amorphisée, délimitée par X_a , est initialisée à partir du profil implanté de Phosphore multiplié par un facteur empirique FACT. Page: 174
- Figure 36. Comparaison entre les résultats expérimentaux et de simulations du profil de base extrinsèque. Page: 176
- Figure 37. Comparaison entre les résultats expérimentaux et de simulations du profil de base intrinsèque. Le profil de Phosphore calculé en utilisant un modèle standard de diffusion sous-estime largement la queue du profil observée expérimentalement. Page: 177
- Figure 38. Evolution des profondeurs de jonctions métallurgiques base/émetteur et base collecteur, et de la largeur de base en fonction des étapes de diffusion du procédé de fabrication. Page: 178
- Figure 39. Evolution de la résistance d'émetteur en fonction des étapes de diffusion du procédé de fabrication. Page: 179

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I INTRODUCTION

- TABLEAU 1. Tendances de l'industrie semiconducteur. Référence [2].
Page: 15
- TABLEAU 2. Masse atomique des différentes espèces utilisées dans les technologies silicium. Page: 30

CHAPITRE II DIFFUSION DES DOPANTS EN FAIBLES CONCENTRATIONS

- TABLEAU 1. Valeurs des termes pré-exponentiel et énergie d'activation des coefficients de diffusion pour chaque impureté. Référence [6]. Page: 42
- TABLEAU 2. Valeurs des paramètres du modèle développé en (42) pour les trois dopants à 1100°C. Page: 51
- TABLEAU 3. Procédure de détermination des valeurs des paramètres. Référence [35]. Page: 83
- TABLEAU 4. Valeurs des paramètres du modèle de diffusion Page: 84
- TABLEAU 5. Valeurs des paramètres de diffusion pour l'Arsenic Page: 87
- TABLEAU 6. Valeurs des paramètres de diffusion pour le Phosphore Page: 88
- TABLEAU 7. Valeurs des paramètres de diffusion pour le Bore Page: 94

CHAPITRE III DIFFUSION DES DOPANTS EN FORTES CONCENTRATIONS Page: 114

- TABLEAU 1. Résistances d'émetteur et de base pincée pour deux vitesses de rampe descendante (simulations). Page: 128
- TABLEAU 2. Paramètres de nucléation. Référence [1]. Page: 154
- TABLEAU 2. Paramètres de nucléation. Référence [1]. Page: 154
- TABLEAU 4. Paramètres utilisés pour les simulations. Page: 164
- TABLEAU 5. Paramètres utilisés pour les simulations - transistor PNP. Page: 173