

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MENTOURI-CONSTANTINE-
FACULTÉ DES SCIENCES DE L'INGÉNIEUR
DÉPARTEMENT D'ÉLECTRONIQUE

N° d'ordre :.....

Série :.....

THÈSE

Présentée pour obtenir le diplôme de
DOCTORAT D'ÉTAT
EN
ÉLECTRONIQUE

Option : Composants électroniques

THÈME

ÉTUDE DE LA NEUTRALISATION DES IMPURETÉS
MÉTALLIQUES PAR GETTERING EXTRINSÈQUE DANS LE
SILICIUM

PAR
AYAD FAYÇAL

Soutenu Le : / /

Devant le jury :

Présidente	:	F. MANSOUR	Prof. U. Constantine
Rapporteur	:	M. REMRAM	Prof. U. Constantine
Examineurs	:	T. BOUCHEMAT	Prof. U. Constantine
		N. BRIHI	Prof. U. Jijel
		R. MEHAMEDI	M.C. U. Batna

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier Monsieur **Mohamed Remram**, mon directeur de thèse. Sa patience ainsi que sa disponibilité ont fortement contribué à mener à bien mon travail. Je remercie également **Mohamed Bouchemat** pour l'intérêt qu'il a porté à ma thèse durant l'absence de mon encadreur. Je tiens aussi à remercier le directeur de L'INESS de Strasbourg **Daniel Mathiot** de m'avoir accueilli au sein de Son laboratoire et de ces précieux conseils.

Mes sincères remerciements vont aux membres du jury. Madame **Farida Mansour** qui m'a fait l'honneur de présider le jury. Ma gratitude va à Madame **Thouria Bouchemat** , Messieurs **Nouredine Brihi** et **Remdan Mahamdi** pour avoir accepté d'être membres de Jury.

J'adresse mes sincères remerciements à **Omar boutaghou, Nouredine Boutaoui, Ahcène Boumaiza, Fella Boulgamh, Ferhat Bouzerara, Lemia Semra, Rachid Lalouche, Zahi Tekouk** et **Azzedine Telia** ainsi que les membres du laboratoire LEM de Jijel et enfin, à toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail. Je garde enfin le dernier mot pour mes parents ainsi que toute ma famille.

INTRODUCTION GENERALE

L'industrie des semi-conducteurs a connu une évolution rapide depuis l'apparition des premiers circuits intégrés. De nombreux progrès ont été accomplis en ce qui concerne le prix du revient, les performances des dispositifs et l'intégration d'une densité de plus en plus grande d'éléments actifs dans les circuits grâce à la miniaturisation. En effet, la taille des puces électroniques n'a cessé de diminuer. Cependant, même si les méthodes de croissance du silicium sont actuellement suffisamment bien maîtrisées, la réalisation des composants nécessite une succession de procédés mécaniques, chimiques et thermiques qui sont des sources potentielles de contamination et risquent ainsi de dégrader les dispositifs intégrés. Les métaux de transition se classent parmi les impuretés les plus fréquemment observées en raison de leur mobilité et solubilité élevées dans le silicium. Ces métaux de transitions présentes dans le silicium en solution ou sous forme de précipités, affectent les propriétés électroniques des composants. En effet, ils introduisent des niveaux d'énergies dans la bande interdite et se comportent comme des pièges ou des centres de recombinaisons pour les porteurs électriques.

Plusieurs travaux ont été consacrés à l'étude de l'influence des impuretés métalliques sur les performances électroniques des composants. Celles-ci ont montré que la dégradation des courants inverses des jonctions PN est directement liée à la présence des impuretés métalliques. Cette présence lors des différentes étapes de fabrications des composants électroniques est presque inévitable. Eu égard à, leurs effets nuisibles, on cherche à les minimiser, à défaut de les contrôler. Le gettering est une technique parmi plusieurs procédés qui ont été élaborés afin de neutraliser ces impuretés métalliques. Ce dernier est devenu une partie très importante du processus de production des composants électroniques.

D'autre part, l'élaboration d'un modèle physique dans le domaine de la fabrication de composants microélectroniques, y compris le gettering, est devenue la clé dans tout développement et amélioration. En effet, d'une part, pour l'utilisateur industriel, le simulateur est un moyen de gagner du temps et de l'argent. D'autre, pour l'utilisateur scientifique, le simulateur est moyen privilégié pour explorer les conséquences lointaines d'un modèle théorique donné, permettant de le confronter avec plusieurs théories concurrentes.

Ainsi, l'objectif principal de notre thèse est l'élaboration d'un modèle mathématique qui décrit le gettering par endommagement mécanique ainsi que les paramètres qui régissent ce dernier. Ce modèle est basé sur les équations du mécanisme de kick-out en incluant le rôle des pièges créés par ce type de gettering.

Dans la première partie de cette thèse, nous présentons une étude des différents types des défauts ponctuels dans le silicium et particulièrement les métaux de transition. En outre, nous décrivons plusieurs mécanismes tels que : la diffusion, la solubilité ainsi que la formation des précipités et des complexes.

La deuxième partie est consacrée à la description des différents types de gettering.

Nous proposons dans le troisième chapitre un modèle mathématique de gettering basé sur la résolution numérique des équations du mécanisme de kick-out par la méthode des différences finies.

Le dernier chapitre sera consacré à l'interprétation des différents résultats de la modélisation.

En fin, nous terminerons par une conclusion générale et des perspectives.

1.1 INTRODUCTION

La réalisation des composants électroniques nécessite une succession de procédés mécaniques, chimiques et thermiques qui sont des sources potentielles des défauts dans le réseau périodique des semi-conducteurs. Dans ce chapitre, nous allons, dans un premier temps, rappeler les différents types de défauts, notamment, les défauts ponctuels. De plus, nous verrons que les phénomènes de diffusion sont intimement liés à ces défauts ponctuels. Nous présenterons ensuite les propriétés thermo-physiques des métaux de transition dans le silicium. Nous finirons par évoquer la caractérisation des niveaux profonds introduits par ces derniers.

1.2 LES DEFAUTS PONCTUELS

1.2.1 Les impuretés

Ces défauts-là sont associés à la présence d'atomes étrangers au cristal parfait. Les deux cas simples sont l'impureté en position de substitution et l'impureté en position d'interstitiel. Il existe deux grandes catégories parmi les atomes [1] :

- Les atomes qui possèdent un cœur en couches complètes et une couche externe incomplète d'électrons de valence. Nous parlerons d'impuretés simples.
- Les atomes qui ont une couche de valence certes incomplète, mais aussi une couche de cœur incomplète. Ils entrent dans les catégories des éléments de transition et des terres rares.

De tels atomes ont la faculté de promouvoir assez facilement des électrons de cœur dans les liaisons moléculaires ou cristallines.

1.2.2 Lacunes et interstitiels

La lacune notée V (Vacancy) qui correspond à un atome manquant dans un réseau cristallin parfait. Le second est l'auto-interstitiel noté I (Interstitial) et qui représente un atome

de silicium intercalé dans le réseau périodique du silicium. A partir de ces deux défauts, se construit tout autre défaut complexe comme la bilacune, l'agrégat. Ces défauts ont une grande importance d'un point de vue technologique et scientifique car ils sont générés au cours de nombreux procédés de fabrication. Ils diffusent très rapidement et peuvent affecter les atomes en sites substitutionnels (pour les interstitiels) ou peuvent capturer des impuretés en sites interstitiels (pour les lacunes). En particulier, l'auto-interstitiel joue un rôle prépondérant dans les propriétés physico-chimiques et électroniques des composants.

1.2.3 Les complexes

Les défauts de réseau, les impuretés, peuvent s'associer pour donner des défauts complexes. Les complexes les plus simples sont les paires: association de deux lacunes donnant une bilacune; association d'une lacune et d'une impureté en sites proches voisins ; association de deux impuretés en sites proches voisins.

La figure 1.1 résume les différents défauts ponctuels cités ci-dessus [2].

1.3 LES MECANISMES DE DIFFUSION

Le phénomène de diffusion correspond à la tendance à l'étalement d'espèce, particules, atomes ou molécule grâce à une excitation énergétique apportée par la chaleur. Suivant le milieu dans lequel se déplacent ces espèces, l'étalement sera plus ou moins grand.

Les atomes des impuretés peuvent se déplacer dans le cristal par plusieurs mécanismes [3].

Ces mécanismes sont intimement liés à la structure atomique du solide concerné et à la position d'équilibre de l'impureté dans le réseau cristallin de la matrice. Suivant cette position d'équilibre, on distingue les impuretés substitutionnelles, dont le site stable est un site du réseau cristallin de la matrice, et les impuretés interstitielles, dont le site stable se situe entre les sites du réseau.

1.3.1 Le mécanisme lacunaire

Ce mécanisme est illustré sur la figure 1.2 : pour diffuser, l'impureté doit attendre qu'une lacune arrive à son voisinage et la diffusion s'effectue par échange de sites entre l'impureté et la lacune. Dans le cas le plus général, cette lacune peut ensuite s'éloigner de l'atome d'impureté par échange avec les atomes de silicium voisins, et l'atome d'impureté doit attendre l'arrivée d'une autre lacune pour effectuer un saut supplémentaire. Par contre il peut arriver, à cause d'une forte énergie de liaison entre la lacune et l'impureté, que la lacune considérée reste au voisinage immédiat de l'impureté et que le complexe correspondant diffuse en tant que tel dans le réseau.

1.3.2 Le mécanisme interstitiel

Il s'agit du mécanisme le plus simple, illustré sur la figure 1.3, au cours duquel l'impureté saute de proche en proche de site interstitiel en site interstitiel et peut ainsi parcourir aisément des distances importantes. Ce mécanisme conduit donc à des coefficients de diffusion élevés. Dans le silicium, les éléments légers (H, He, ...) et les métaux de transition de la 4^{ème} ligne de la classification périodique (Ti, V, Cr, etc...) se comportent suivant ce schéma. Il faut signaler que la diffusion interstitielle directe est souvent ralentie par des interactions de l'espèce diffusante avec les autres impuretés présentes (en particulier les dopants) conduisant à la formation de complexes plus ou moins stables et à une réduction importante du coefficient de diffusion effectif.

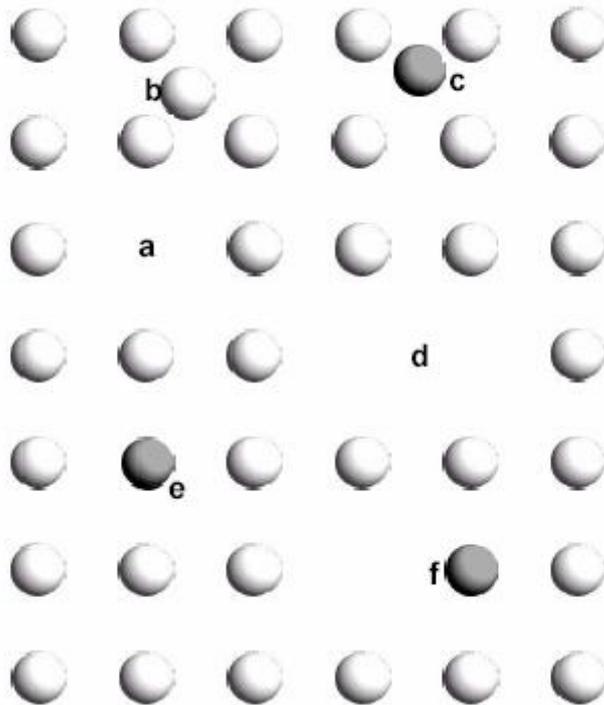


Figure 1.1 : Défauts ponctuels élémentaires dans les semi-conducteurs

(a) lacune ; (b) auto-interstitiel ; (c) impureté interstitielle ; (d) bilacune ; (e) impureté en site substitutionnel ; (f) paire lacune impureté en site substitutionnel. [2].

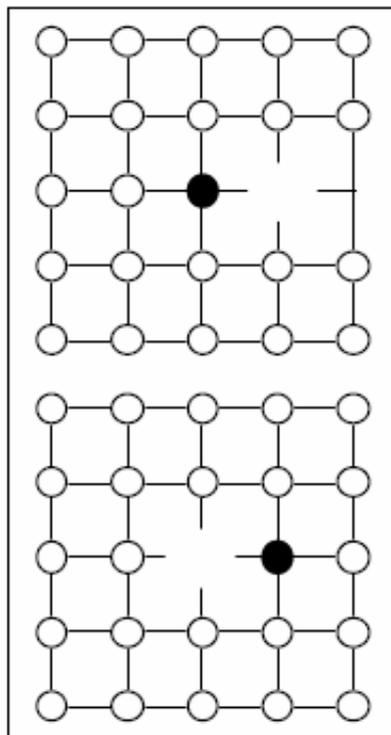


Figure I.2 : Diffusion lacunaire [3].

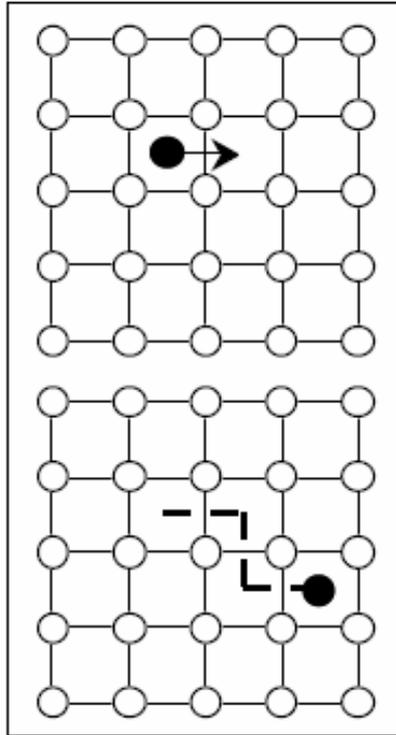


Figure 1.3 : Diffusion interstitielle simple [3].

1.3.3 Mécanismes dissociatifs

Ces mécanismes se produisent pour des impuretés dont le site stable est un site substitutionnel (où elles sont relativement immobiles), mais qui ont une probabilité non négligeable d'existence en site interstitiel (avec un coefficient de diffusion très élevé). Le coefficient de diffusion effectif, dont les valeurs sont intermédiaires entre celles des impuretés substitutionnelles et interstitielles pures, est déterminé en grande partie par le mécanisme permettant à l'impureté considérée de passer d'un type de site à l'autre. On distingue deux mécanismes dissociatifs :

1.3.3.1 Mécanisme de "Frank-Turnbull"

Schématisé sur la figure I.4a, ce mécanisme a été proposé initialement pour expliquer la diffusion du cuivre dans le germanium [4]. Il met en jeu l'échange impureté substitutionnelle / Impureté interstitielle par l'intermédiaire des lacunes du réseau, suivant la réaction :



Où :

A_i : Impureté interstitielle

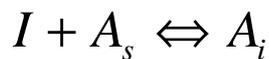
A_s : Impureté substitutionnelle

V : lacune.

1.3.3.2 Mécanisme "kick out"

Il a été démontré par la suite que Le mécanisme précédent ne permettait pas une description correcte de l'ensemble des observations expérimentales. Un nouveau mécanisme, mettant en jeu les auto-interstitiels, dit "kick-out", a été proposé par Gôsele [5]. Dans ce mécanisme, illustré sur la figure I.4b, un auto-interstitiel peut éjecter une impureté substitutionnelle de son site, conduisant à la formation d'une impureté interstitielle.

La réaction inverse permet le retour de l'impureté en site substitutionnel :



Où I représente l'auto-interstitiel.

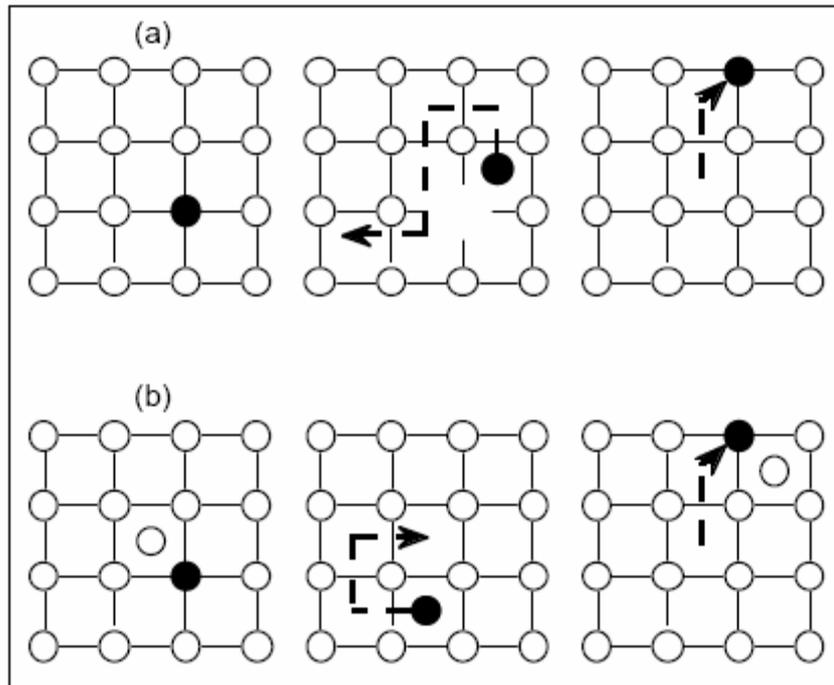


Figure 1.4 : Mécanismes dissociatifs. (a) : "Frank-Turnbull"; (b) : "kick-out" [3].

1.4 LOIS DE FICK

1.4.1 Première loi de Fick

Considérons un système unidimensionnel et considérons le flux de particules d'une certaine espèce. Les particules peuvent être des molécules, des atomes, des ions, des défauts ponctuels, etc. Soit $C(x,t)$ leur concentration, exprimée en nombres de particules par unité de volume. A basse température le système est figé et l'impureté est immobile. Par contre, si la température est suffisamment élevée, sous l'effet de l'agitation thermique, les particules sont mobiles. Ils sont alors soumis au phénomène de diffusion.

En présence d'un gradient de concentration $\frac{\partial C}{\partial x}$, il s'établit un flux de particules J (nombre d'atomes traversant l'unité de surface par unité de temps) est proportionnelle au gradient correspondant :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.1)$$

D est appelé coefficient de diffusion, ou diffusivité.

Le signe "-" de l'équation précédente traduit simplement le fait que la diffusion a lieu des zones à fortes concentrations vers les zones à faibles concentrations.

1.4.2 Deuxième loi de Fick

Considérons (Figure 1.5) un cylindre parallèle à la direction de diffusion et de section unité, soit un petit volume limité par les plans P et P' d'abscisses x et x+dx. La quantité de matière accumulée pendant le temps dt est égale à [6] :

$$[J(x) - J(x + dx)]dt = -\frac{\partial J}{\partial x} dxdt$$

Cette quantité est égale à la variation du nombre de particules dans le volume, soit :

$$[C(t + dt) - C(t)]dx = \frac{\partial C}{\partial t} dt dx$$

On en déduit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (1.2)$$

En exprimant J à partir de la première loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (1.3)$$

L'équation générale de la diffusion est une équation différentielle aux dérivées partielles du second ordre. Elle ne peut être résolue analytiquement tant que D dépend de la concentration, et donc de x et t .

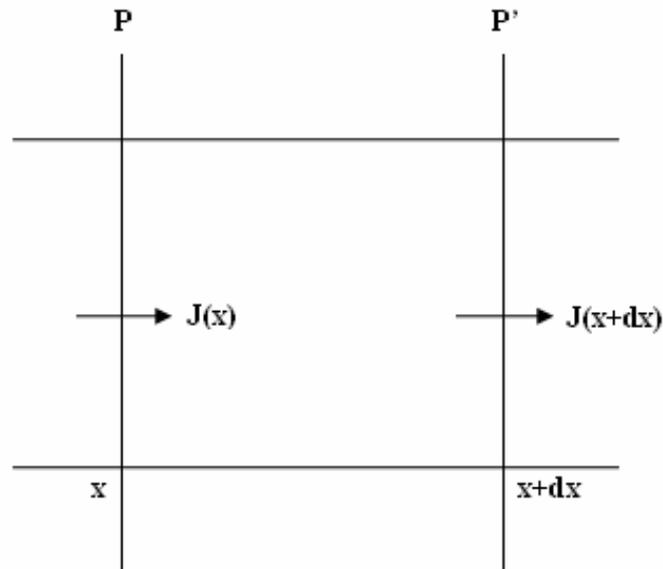


Figure 1.5 : Diffusion unidimensionnelle [6].

1.4.3 Théorie atomique du coefficient de diffusion

Les variations expérimentales des coefficients de diffusion avec la température peuvent en général être aisément décrites par une loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{kT}\right) \quad (1.4)$$

Avec :

D_0 : le coefficient de diffusion intrinsèque qui est indépendant de la température.

k : La constante de Boltzman.

Le paramètre Q s'appelle l'énergie d'activation de la diffusion. Cette notion d'énergie d'activation s'illustre aisément à l'aide de la figure 1.6 qui décrit schématiquement la variation de l'enthalpie libre de Gibbs (G) du cristal au cours du déplacement de l'espèce diffusante. Quand l'espèce diffusante est sur son site stable (S), G est minimum (situation d'équilibre thermodynamique). A cause de l'agitation thermique, l'atome vibre avec une fréquence ν_0 proche de la fréquence de Debye du cristal (de l'ordre de 10^{13} s^{-1}). Ce déplacement s'accompagne obligatoirement d'une déformation du réseau, et donc d'une augmentation de G . En un certain point, appelé point col (C), à mi-distance entre deux sites stables, G passe par un maximum. Si grâce à l'agitation thermique l'espèce diffusante atteint ce point col, elle peut alors "basculer" vers l'autre site stable sans coût énergétique supplémentaire. L'énergie d'activation est donc la différence d'enthalpie libre de Gibbs du cristal entre sa valeur au point col et celle d'équilibre.

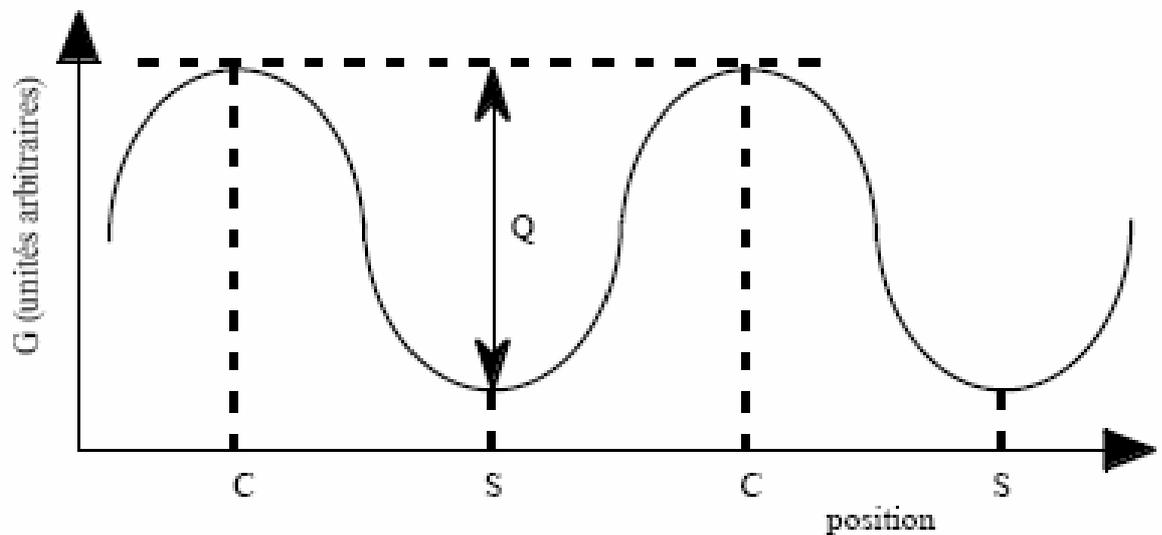


Figure 1.6 : Notion d'énergie d'activation [3].

1.5 LES PROPRIETES THERMO-PHYSIQUES DES METAUX DE TRANSITION DANS LE SILICIUM

Les métaux de transition constituent la grande partie des impuretés métalliques qui peuvent être introduits involontairement lors des différentes étapes technologiques des dispositifs et peuvent par la suite dégrader leurs propriétés électroniques. Dans ce qui suit, nous présentons les différents mécanismes, en l'occurrence, la diffusion, la solubilité, la formation des précipités et des complexes ainsi que les énergies qu'ils introduisent.

1.5.1 Diffusion des métaux de transition dans le silicium

Les métaux de transition sont des diffuseurs rapides à haute température ($T > 0.7 T_M$; T_M : température de fusion) [7]. Les coefficients de diffusion des métaux de transition sont donnés par la figure 1.7 [2] et le tableau 1.1 [8]. La diffusivité augmente en fonction du nombre atomique. Les valeurs élevées des coefficients de diffusion sont expliquées par le prédominance du mécanisme de diffusion interstitiel et indépendamment des défauts de structures intrinsèques (tels que les lacunes) vue leurs faibles concentrations. [9,10]

La diffusion des métaux de transition par ce mécanisme est caractérisée par leurs énergies d'activation E_a comprises entre 0.5-1 eV [voir tableau (1.1)].

En revanche, et à titre de comparaison, l'énergie d'activation des impuretés métalliques des colonnes III et V du tableau périodique est beaucoup plus grande. Elle est due à l'énergie de formation du défaut de structure (lacune [11] ou auto-interstitiel [9]) en plus de l'énergie de migration. L'énergie d'activation est d'environ 5 eV pour Si dans Si [12] et 3,7 eV pour B dans Si [13,14].

Les amphotères diffusent par les deux modes, interstitiel et substitutionnel [4]. Leur diffusion se fait par échange des impuretés métalliques d'un site interstitiel à un site substitutionnel et vice-versa. Cet échange de site peut s'effectuer par l'intermédiaire d'une part des lacunes (V) (mécanisme Frank-Turnbull) [4] :

Et d'autre part, à l'aide d'auto interstitiel. Dans cas on parlera de mécanisme "kick out" [5] :

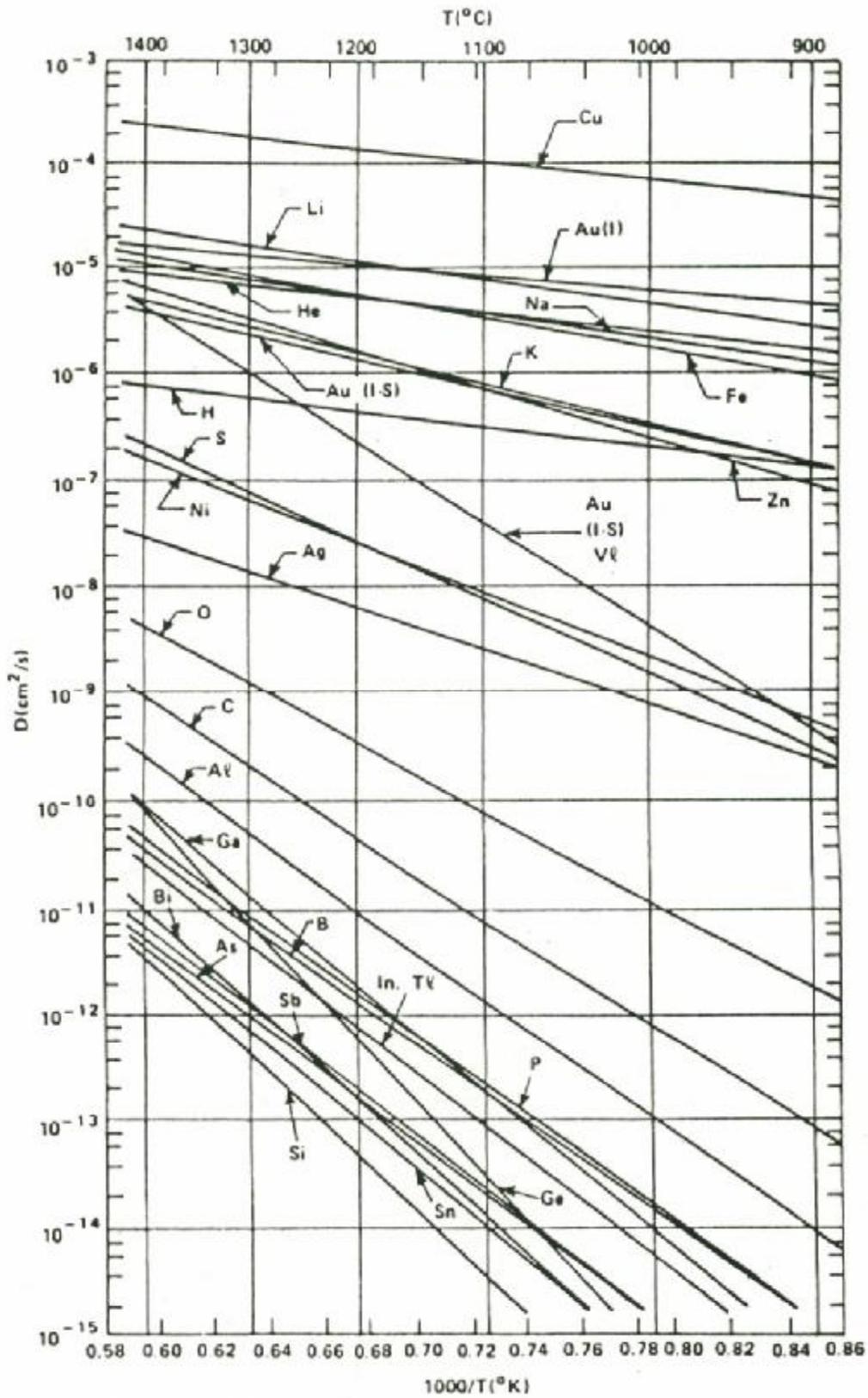


Figure 1.7 : Coefficients de diffusion des différentes impuretés métalliques dans le silicium en fonction de la température [3].

Eléments	Coefficients de diffusion [Cm ² /s]	Gamme de températures [°C]
T_i	$2,1 \cdot 10^{-5} \exp(-1,5/kT)$	1000-1250
	$1,2 \cdot 10^{-9} \exp(-1,66/kT)$	825-1100
V	$10^{-7} \exp(?/kT)$?
Cr	$10^{-2} \exp(-0,99 /kT)$	900-1250
Mn	$5,7 \cdot 10^{-4} \exp(-0,6/kT)$?
Fe	$6,3 \cdot 10^{-4} \exp(-0,58/kT)$	1000-1300
	$6,2 \cdot 10^{-3} \exp(-0,85/kT)$	1400
	$7 \exp(-1,5/kT)$	30-1200
Co	$9,2 \cdot 10^{-4} \exp(-2,8/kT)$	900-1200
	$10^{-9} \exp(-1,5/kT)$	700-1000
Ni	$2 \cdot 10^{-9} \exp(-0,47/kT)$	800-1300
	$10^{-1} \exp(-1,92/kT)$	450-800
	$0,5 \exp(-1,5/kT)$	250-350
CU	$4 \cdot 10^{-2} \exp(-1/kT)$	800-1100
	$4,7 \cdot 10^{-9} \exp(-0,43/kT)$	400-900
Zn	10^{-7}	1100-1300

Tableau 1.1 : Coefficients de diffusion des métaux de transition dans le silicium [8].

1.5.2 SOLUBILITE DES METAUX DE TRANSITION DANS LE SILICIUM

La solubilité des impuretés varie en fonction de leur taille atomique. Dans le cas où les atomes ont une taille voisine de celle de silicium, la solubilité de ceux-ci peut être très élevée, de l'ordre de 10^{18} at/cm^3 . Elle est beaucoup plus faible et généralement inférieure à 10^{18} at/cm^3 dans le cas contraire [8].

Comme pour le coefficient de diffusion, la solubilité dépend fortement de la température [15]. Elle est très élevée à haute température et réduite à température ambiante. Les valeurs de la solubilité des métaux de transition sont données par la figure 1.8 et le tableau 1.2 [8].

La solubilité est donnée par :

$$S = S_0 \exp\left(\frac{\Delta S}{k} - \frac{\Delta H}{kT}\right) \text{ at/cm}^3 \quad (1.5)$$

ΔS : est l'entropie du métal.

ΔH : est l'enthalpie du métal.

Les métaux de transition peuvent être dissous et occuper des sites interstitiels ou substitutionnels [4]. Ils diffusent en sites interstitiels lorsque les distances entre les impuretés sont grandes et par sites substitutionnels dans le cas contraire [4].

Pour l'or et le platine, la valeur de la solubilité en sites interstitiels est beaucoup plus faible que celle en sites substitutionnels [16].

Plusieurs effets, tels que la présence de dislocation [16] ou l'état des surfaces, peuvent influencer la solubilité des matériaux de transition dans le silicium. En effet les couches atomiques non complètes (surfaces), peuvent jouer le rôle de source de lacune ou d'auto-interstitiel [4,17]. À la température ambiante, la solubilité déduite du Cu dans le silicium est inférieure à 1 at/cm^3 [18]. Donc ce n'est pas surprenant que les diffuseurs lents tels que le Fe_i , Mn_i et le Cr_i montrent une instabilité typique à température ambiante.

Ils peuvent être gardés en sites interstitiels durant la trempe, mais encore mobiles à 300°K .

Mn, Fe et Mo montrent des solubilités presque identiques. Le nickel et le cuivre et particulièrement Cu montrent des valeurs plus élevées que ces derniers, tandis que le Cr et apparemment T_i et V sont sensiblement plus faibles.

Selon les enthalpies des métaux 3d, on peut les classer en deux groupes [7]:

Les éléments "3d I" (Cr, Mn, Fe, Co, Ti) avec : $\Delta H^f = 2.1 \pm 0.1 \text{ eV}$.

Les éléments "3d II" (Ni, Cu) avec : $\Delta H^f = 1.5 \pm 0.1 \text{ eV}$. (1.6)

Ces paramètres peuvent être considérés comme étant l'énergie nécessaire pour transférer un atome du métal de la surface en position interstitielle dans la structure du silicium.

Étant donné les résultats des diffusivités et des solubilités des éléments 3d dans le silicium discutés ci-dessus, le fort piégeage (gettering) de Ni et Cu peut être expliqué par leurs diffusivités et solubilités élevées [7].

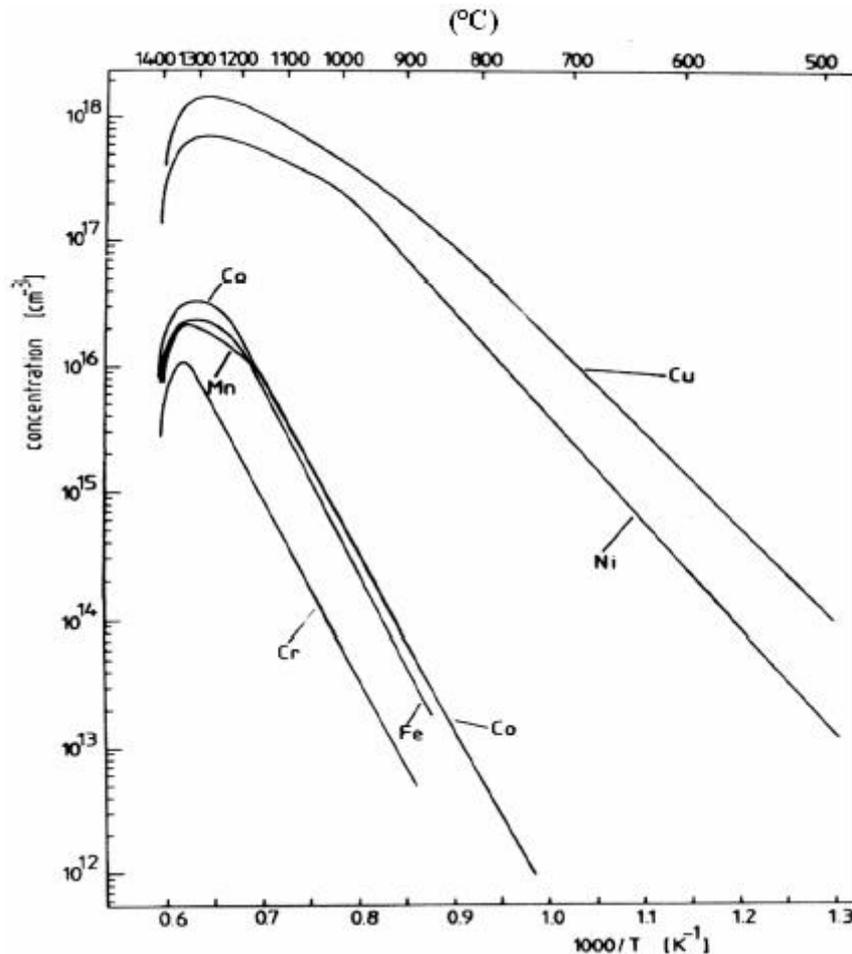


Figure 1.8 : Solubilité limite des métaux de transition 3d donnée par Weber [8].

Eléments	S/k	H (eV)	Gamme de températures
Ti	2,59	2,85	1000-1250
Cr	4,7	2,79	900-1300
fer	8,2	2,94	900-1200
	5,53	3,0	100-1300
	5,7	2,55	1200
Co	7,6	2,83	700-1200
	7,2	2,95	1000-1270
	-3,3	2,55	-
Mn	6,9	2,78	920-1205
	7,32	2,81	900-1150
Ni	3,2	1,68	500-950
	-0,65	1,34	900-1100
	1,14	2,3	800-1300
Cu	2,4	1,49	500-800
	0,1	1,39	-
	1,87	1,14	-
Zn	-1,92	1,50	-

Tableau 1.2 : Paramètre de solubilité des métaux de transition [8].

1.5.3 LA FORMATION DES PRECIPITES ET DES COMPLEXES METALLIQUES

La précipitation des métaux de transition dans le Si est liée à la solubilité et à la diffusivité de ces métaux [7,19,20]. La formation de précipités est due à l'augmentation de la solubilité en fonction de la température. Pendant le refroidissement, la diffusivité diminue et des sites de nucléation sont formés. Ces derniers se composent de micro-défauts ou de petits précipités d'oxygène et de carbone qui sont deux impuretés présentes en grandes concentrations en particulier dans le silicium de type CZ.

La croissance des précipités métalliques a lieu sur des sites de nucléation [19].

Hill [21] a montré que la vitesse de refroidissement joue un rôle très important sur la taille et la distribution des précipités métalliques. Lorsque des dislocations et des défauts d'empilement sont présents dans le matériau, les éléments métalliques peuvent décorer ces défauts en formant des précipités autour de ceux-ci [22].

La formation des défauts d'empilement peut être accentuée en présence d'une grande concentration de métaux de transition ou lors d'une épitaxie en phase solide d'une couche implantée. En effet, une nucléation de poly-cristaux a été observée lors d'une recristallisation épitaxiale [23].

En plus des précipités dans le volume, les métaux de transition peuvent former des défauts complexes dans le silicium. Ils peuvent être attirés par la force coulombienne vers des défauts ponctuels de charge opposée et former ainsi des associations stables [voir tableau (1.3) [24].

L'explication de la formation des complexes repose sur le caractère métastable des impuretés métalliques interstitiel à température ambiante.

Métal	$(M_i B)_S^{0/+}$	$(M_i Al)_S^{0/+}$	$(M_i Ga)_S^{0/+}$	$(M_i Au)_S^{0/+}$	$(M_i Au)_S^{-0}$
V				+0.42	-0.20
Cr	+0.28	+0.52	+0.47	+0.35	
Mn	-0.55	-0.45	-0.41	+0.57	-0.24
Fe	+0.10	+0.19	+0.24	+0.43	-0.35

Tableau 1.3 : Centre profonds associés aux complexes des métaux de transition [24].

1.5.4 NIVEAUX D'ENERGIE DES METAUX DE TRANSITION DANS LE SILICIUM

Les métaux de transition forment des niveaux d'énergie à l'intérieur de la bande interdite [7]. Ces niveaux sont appelés "profonds", parce qu'ils ne sont pas tout près des bandes permises. Ils peuvent agir comme des pièges à porteurs ou comme des centres de recombinaisons. Ils peuvent influencer les propriétés électriques des composants.

Lorsque le niveau d'une impureté se situe dans la moitié supérieure de la bande interdite, l'impureté se charge positivement si le niveau est de type donneur et reste neutre si le niveau est de type accepteur. Et vice versa pour les impuretés dont le niveau se situe dans la moitié inférieure de la bande interdite [24].

Les diffuseurs lents T_i et V restent en grande partie dans des sites électriquement actifs (interstitiels) après la croissance du cristal. Ils peuvent agir comme des centres de recombinaison.

Les diffuseurs rapides Cu_i et N_i précipitent même durant une trempe rapide. Donc, le nombre de centres de recombinaisons reste faible malgré la forte concentration de N_i et Cu_i [25].

Les niveaux d'énergie identifiés pour les métaux 3d interstitiels dans le Si, montrent pour tous ces éléments l'existence d'un niveau donneur $M_i^{0/+}$.

En général, le niveau donneur augmente avec le nombre atomique décroissant.

1.6 CARACTERISATION DES NIVEAUX PROFONDS

La présence d'un atome étranger détruit la périodicité du réseau cristallin du semiconducteur. Le potentiel perturbateur qui en résulte peut introduire des états électroniques dont les niveaux d'énergie associés sont localisés dans la bande interdite [28].

Nous étudierons d'abord ces niveaux profonds ainsi que leur caractérisation par la technique de DLTS (Deep Level Transition spectroscopy).

1.6.1 Les défauts profonds

Quand ces niveaux sont proches de la bande interdite, ces niveaux sont appelés niveaux profonds. Ces derniers peuvent affecter les propriétés électriques du semiconducteur. En effet, ces niveaux peuvent soit se comporter comme des pièges, soit comme centres de recombinaison.

Si un porteur est piégé sur un niveau et si après un temps de piégeage il est réémis vers la bande de provenance, le défaut est considéré comme un piège. Si un porteur de signe opposé est aussi capturé avant que le premier soit réémis, le niveau est un centre de recombinaison.

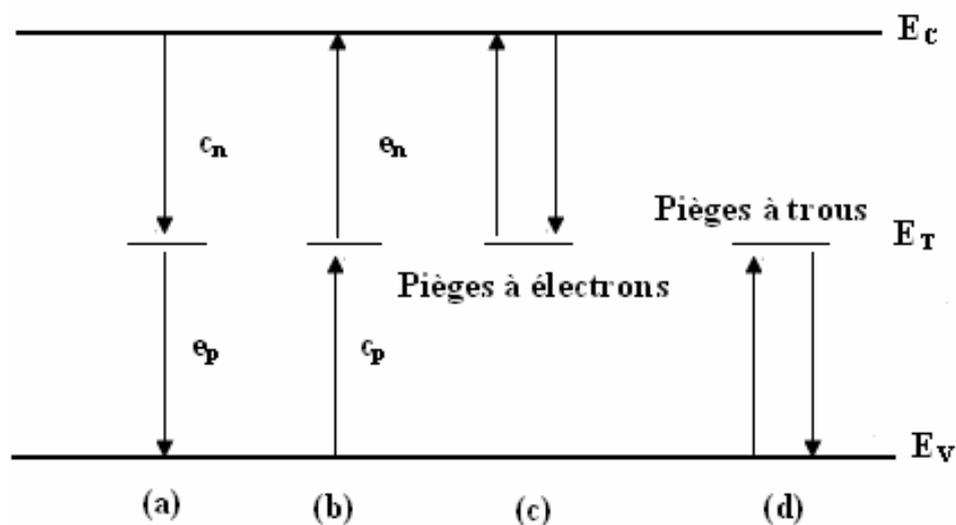


Figure 1.9 : Trafic des électrons entre les différents niveaux.

La figure 1.9 représente le trafic des électrons ce qui explique le sens des flèches de la partie inférieure du diagramme. La flèche e_n représente le taux d'émission d'un électron depuis le niveau de piège vers la bande de conduction et c_n représente le taux de capture d'un électron par le niveau de piège depuis la bande de conduction. Les flèches e_p et c_p représentent les taux d'émission et de captures de trous entre le niveau de piège et la bande de valence.

Le processus d'émission dépend du taux d'émission ($e_{n,p}$) et de la probabilité d'occupation du centre par un porteur libre. Le processus de capture dépend du taux de capture $c_{n,p}$ et de la probabilité d'occupation du centre par un porteur libre. Si on se place dans la zone de charge d'espace d'une jonction p-n ou d'une diode Schottky, en présence d'un donneur superficiel et d'un donneur profond.

Soit N_T la concentration totale de pièges, n_T la concentration de pièges remplis d'électrons et n et p la concentration d'électrons et de trous libres, la variation en fonction du temps de la concentration de pièges remplis s'écrit [26] :

$$dn_T/dt = c_n n (N_T - n_T) - e_n n_T \quad (1.7)$$

Le premier terme représente la capture d'un électron par le niveau de piège. Il faut pour cela que le piège soit vide d'électron (concentration $(N_T - n_T)$) et ce terme dépend de la concentration d'électrons libres (n) et du taux de capture des électrons (c_n). Le second terme représente l'émission d'un électron par le niveau de piège. Dans la zone de charge d'espace d'une jonction p-n ou d'une diode Schottky, la concentration de porteurs libres est négligeable ($n \sim 0$) et le premier de terme de l'expression (1.7) devient négligeable. Dans ces conditions, l'équation (1.7) devient :

$$dn_T/dt = -e_n n_T \quad (1.8)$$

qui admet pour solution en considérant que tous les pièges sont remplis au temps $t = 0$:

$$n_T = N_T \exp(-e_n t) \quad (1.9)$$

D'autre part, le taux de capture des électrons est donné par :

$$c_n = \sigma_n n v_{thn} \quad (1.10)$$

A l'équilibre thermodynamique, le bilan des processus d'émission et de capture est nul :

$$e_n F - c_n (1-F) = 0 \quad (1.11)$$

Où F est la probabilité d'occupation du niveau par un électron. Conformément à la statistique Fermi Dirac à l'équilibre :

$$f(E_T) = \frac{1}{1 + \frac{1}{g} \exp\left(\frac{E_T - E_F}{KT}\right)} \quad (1.12)$$

g : degré de dégénérescence

En combinant ces expressions avec celle de la concentration des électrons libres, nous obtenons l'expression suivante :

$$\begin{aligned} e_n &= \sigma_n v_{\text{thn}} N_c \frac{1}{g} \exp\left(-\frac{E_c - E_T}{KT}\right) \\ &= A \cdot T^2 \sigma_n \exp\left(-\frac{E_c - E_T}{KT}\right) \end{aligned} \quad (1.13)$$

$$\text{Avec : } v_{\text{thn}} = \left(\frac{3KT}{m_e^*}\right)^{1/2} \text{ et } N_c = 2 \left(\frac{2m_e^* KT}{h^2}\right)^{3/2} \quad (1.14)$$

Et A est une constante indépendante de la température.

Ainsi, à partir des mesures de e_n en fonction de T il est possible de déterminer les paramètres du piège : énergie d'activation E_T et de la section efficace de capture σ_n .

La détermination des paramètres caractérisant un piège est obtenue en traçant la courbe $\log(T^2/e_n) = f(1/T)$. En effet, Si P est la pente de la courbe et B est l'ordonnée à l'origine, on peut écrire :

$$\ln(T^2/e_n) = p \cdot \frac{1}{T} + B \quad (1.15)$$

$$\text{avec : } P = \frac{E_c - E_T}{KT}$$

$$B = -\ln(A \cdot \sigma_n)$$

1.6.2 Principe de la spectroscopie capacitive transitoire des niveaux profonds (DLTS)

La première technique de traitement des transitoires de capacité connue sous le nom de DLTS a été proposée en 1974 par D.V.Lang. Le principe de cette technique est basé sur l'analyse de l'émission et de la capture des pièges associés aux variations de la capacité d'une jonction p-n ou d'une diode Schottky selon le taux de remplissage des niveaux de pièges dans la zone de charge d'espace. Le principe général d'une séquence de mesure DLTS dans le cas d'une diode Schottky et d'un piège à électron est reporté sur la figure 1.10. Dans un premier temps on applique une tension inverse V_R . La zone de charge d'espace est maximale, les pièges qui se trouvent dans la zone de charge d'espace au dessus du niveau de fermi sont vides. L'extension de la zone de charge d'espace a pour valeur [27] :

$$w = \sqrt{\frac{2e}{q(N_d + N_T^+)} \left(V_{bi} - V_R - \frac{kT}{q} \right)} \quad (1.16)$$

Où N_d est le dopage, N_T^+ la concentration des défauts profonds ionisés, V_{bi} le potentiel intrinsèque et V_R la tension appliquée. Pendant la pulse de remplissage, la zone de charge d'espace diminue, la capacité augmente et les pièges qui se trouvent en dessous du niveau de fermi peuvent se remplir. Dans la troisième phase on retire la pulse, c'est-à-dire, on revient à la polarisation inverse, les pièges émettent les électrons capturés avec une constante de temps caractéristique.

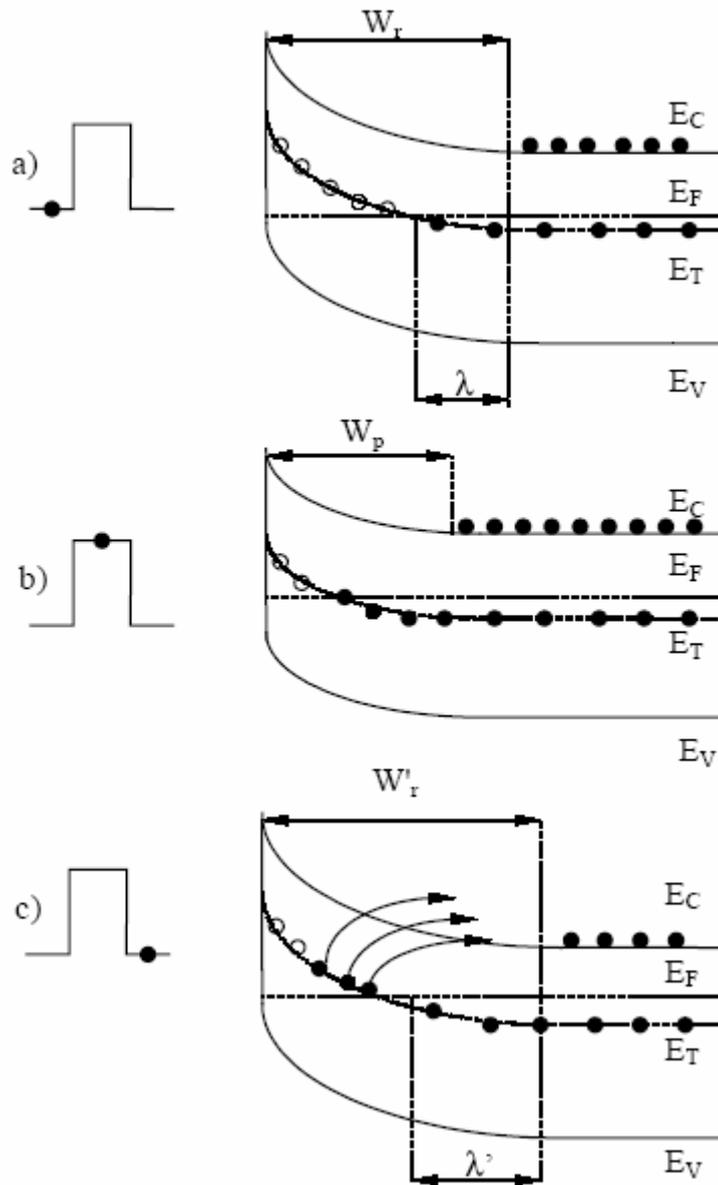


Figure 1.10 : Diode Schottky (a) polarisée en inverse, (b) pendant la pulse, (c) après la pulse [28].

La capacité transitoire s'exprime donc par :

$$c(t) = c_0 \left[1 + \frac{N_T}{2N_D} \left(1 - \frac{I}{W(t)} \right)^2 (1 - \exp(-e_n t)) \right] \quad (1.17)$$

Avec :

C_0 : la capacité en l'absence de niveaux profonds.

λ : la zone de transition donnée par l'expression suivante :

$$\lambda = \sqrt{\frac{2e_s(E_F - E_T)}{q^2 N_D}} \quad (1.18)$$

La variation due à la réémission des électrons à partir d'un centre totalement occupé est donné par :

$$\Delta c(t) = \Delta c_{\max} [1 - \exp(-e_n t)] \quad (1.19)$$

Avec : $\Delta c = c(t) - c_0$

$$\text{Et } \Delta c_{\max} = c_0 \frac{N_T}{2N_D} \left(1 - \frac{I}{W(t)}\right)^2 \quad (1.20)$$

Pour l'analyse du signal transitoire, nous présentons ici une méthode qui consiste à mesurer la capacité à deux instants t_1 et t_2 après la pulse de remplissage. Après chaque mesure on modifie la température. A la fin, on trace l'évolution de la différence $S = \Delta c(t_2) - \Delta c(t_1)$.

Cette expression passe par un maximum pour une certaine température T_m qui se traduit par un signal DLTS et dont l'expression du taux d'émission sera donné par [29] :

$$e_n = \frac{\ln(t_1/t_2)}{(t_1 - t_2)} \quad (1.21)$$

D'autre part, l'amplitude du pic permet d'accéder à la concentration moyenne du piège à partir de l'expression suivante :

$$N_T = \frac{2\Delta c}{c_0} N_D \cdot f(t_2/t_1) \cdot \left(1 - \frac{I}{W_0}\right)^{-2} \quad (1.22)$$

Où :

$$F(t_2/t_1) = \exp\left(\frac{\ln(t_2/t_1)}{t_2/t_1}\right) - \exp\left(-\frac{t_2/t_1 \ln(t_2/t_1)}{t_2/t_1 - 1}\right)$$

ΔC est l'amplitude du pic

c_0 la capacité de l'échantillon à $T = T_m$ et $V = V_R$.

Plusieurs balayages lents en température faits avec différentes valeurs permettent d'obtenir d'autres points $(e_n(T), T)$.

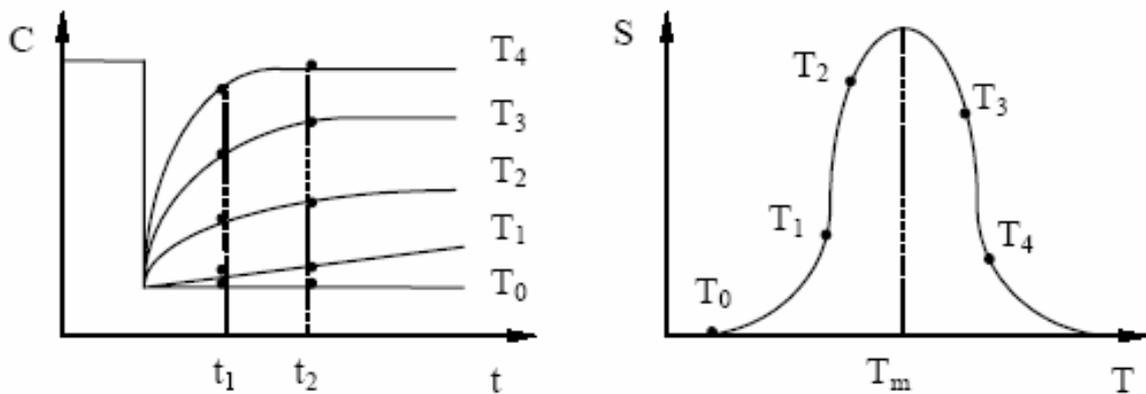


Figure 1.11 : Variation de la capacité en fonction du temps et de la température pour un niveau de piège donné [28].

1.6.3 Banc de mesure DLTS

La figure 1.12 donne le schéma synoptique du dispositif utilisé au laboratoire (PM, INSA de Lyon). Il se compose principalement de :

-Capacimètre : on dispose d'un capacimètre (10 à 300 pF pleine échelle) ayant un temps de réponse de 3 μ s, et une compensation de 10 à 300 pF. La résolution et la fréquence de mesure sont respectivement de 0.1% et de 1MHz (amplitude 100mVRms). D'autre part, ce pont capacitif permet de mesurer le courant de fuite de la structure étudiée en même temps que la mesure de la capacité.

Au-delà de 150 μA de courant de fuite, le pont de mesure est assuré et par conséquent la valeur de la capacité indiquée n'est pas significative.

-Générateur d'impulsion : la polarisation de l'échantillon s'effectue à l'aide d'un générateur d'impulsion ayant une tension de 0 à $\pm 10\text{V}$ et de 0 à 10V. La période des impulsions est réglable entre 0.2 μs et 1s et la largeur d'impulsion entre 100 ns et 100 ms.

-Double BOXCAR : il possède une double fonction, la première est de définir la fenêtre d'observation des vitesses d'émission en fixant les valeurs des deux portes aux instants t_1 et t_2 et la deuxième est d'augmenter le rapport le signal sur bruit en moyennant sur un grand nombre de périodes. Il effectue à chaque période, le calcul $\Delta c(t_2) - \Delta c(t_1)$ et moyenne ce résultat, délivrant ainsi le signal DLTS : $S(T)$. Ce dernier est alors transmis au calculateur par l'intermédiaire du multimètre digital "HP 3478A". Le changement de la vitesse d'émission s'effectue par un seul commutateur qui permet de choisir la première porte t_1 quant à la deuxième porte, elle est fixée par l'appareil en prenant le rapport t_2/t_1 toujours constant. Il permet l'étude des diodes avec des vitesses d'émission allant de 2 s^{-1} jusqu'à 10^4 s^{-1} avec une résolution de $2 \cdot 10^{-5}$ à $2 \cdot 10^{-6}$ et une constante de temps de 1s, 3 s et 10 s.

-Mesure de température : l'échantillon est placé dans un cryostat "bidon" (air liquide), qui permet des descentes en température jusqu'à celle de l'azote liquide. Le système de régulation en température comporte un régulateur numérique (air liquide minicor) possédant une montée de température en rampe linéaire le repérage de température de "l'échantillon" se fait à l'aide d'une sonde de platine ayant des dimensions comparables à celle de l'échantillon. La sonde est montée d'une façon symétrique par rapport à l'échantillon. (Type HG 924 : 100Ω à 0°). Cette symétrie, au sens "thermique", est établie en vérifiant que les spectres de DLTS ($S(T)$ lors de la montée est de la descente sont superposables). Par conséquent, un bon équilibre thermique entre l'échantillon, le support et le capteur est atteint pour une vitesse de balayage en température relativement lente, de l'ordre de 5 à $8^\circ \text{C}/\text{mn}$.

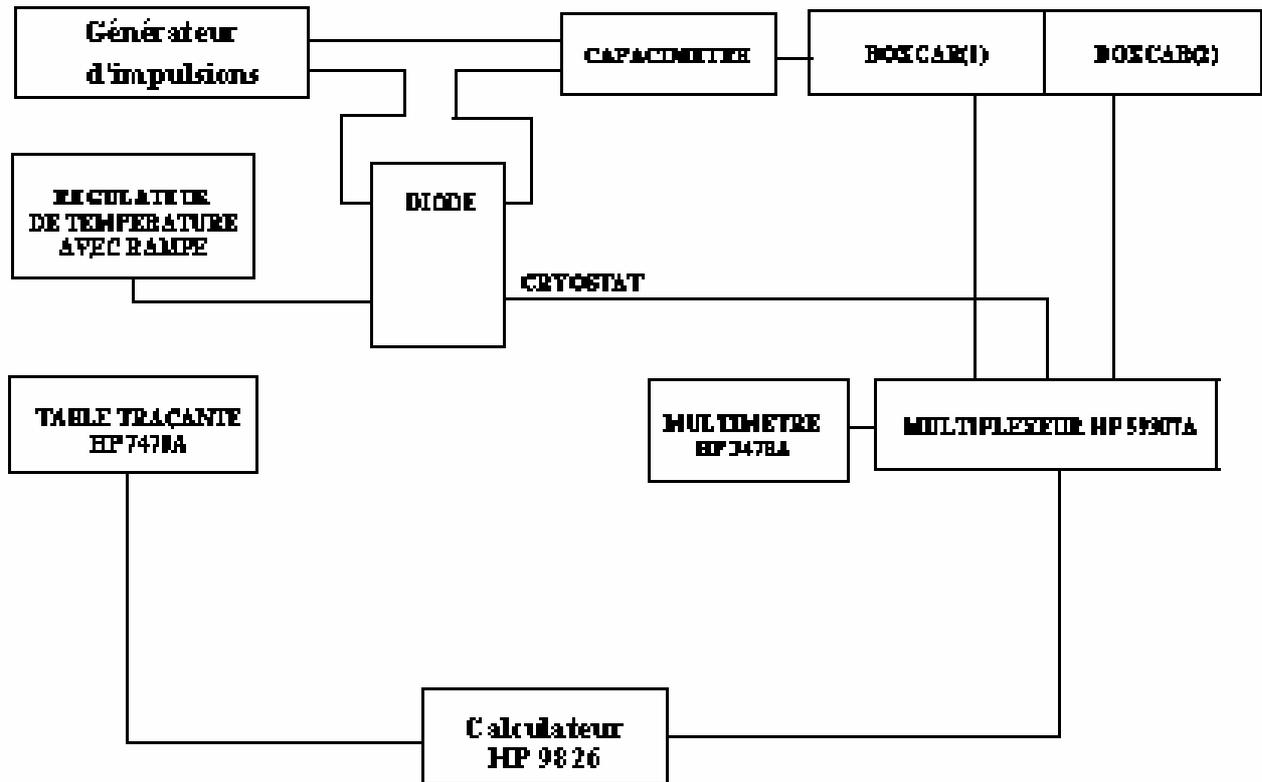


Figure 1.12 : Schéma du dispositif expérimental de DLTS.

1.7 CONCLUSION

Dans cette partie, nous avons étudié les différents types des défauts ponctuels présents dans le silicium. En effet, connaître leurs propriétés (diffusion, solubilité, ...etc.) puis leur détection par différentes techniques de caractérisation telles que par exemple la DLTS, peuvent aider à les neutraliser sinon à minimiser leurs effets.

Dans la partie suivante, nous présentons l'une des techniques de neutralisation la plus utilisées, en l'occurrence, l'effet getter.

2.1 INTRODUCTION

Nous avons vu au chapitre précédent que les métaux de transition présents dans le réseau cristallin introduisent des niveaux profonds responsables de sérieuses dégradations des performances électroniques des composants. C'est pourquoi l'élimination des impuretés métalliques est devenue l'un des aspects les plus importants de la fabrication réussie des circuits intégrés.

Plusieurs procédés ont été élaborés afin de neutraliser ceux-ci et limiter leurs effets. Parmi les techniques utilisées, celle qui consiste à les piéger par la création de sites vacants. Cette technique est appelée "gettering".

2.2 EFFET GETTER

L'effet getter est un procédé thermique qui permet la neutralisation des impuretés métalliques dans les régions actives des dispositifs électroniques. Ces impuretés migrent vers des sites appelés sites de "getter", lesquels ont été préalablement préparés afin d'assurer la capture de ceux-ci (Figure 2.1).

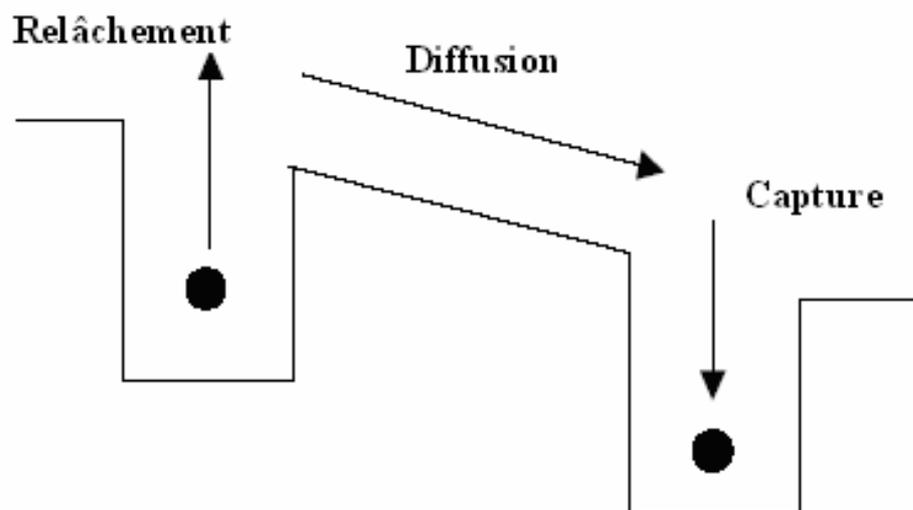


Figure 2.1 : Différentes étapes de gettering [30].

Pour qu'un effet getter devienne effectif, trois conditions sont indispensables :

- Une faible hauteur de barrière de potentiel de libération des impuretés métalliques.
- Des coefficients de diffusions élevés et un relâchement réduit d'impuretés piégées sur les sites de getter.
- Une longueur de diffusion des impuretés supérieure à la distance entre la zone active et les sites de getter.

Il existe deux types d'effet getter :

- Effet getter intrinsèque.
- Effet getter extrinsèque.

2.2.1 Effet getter intrinsèque

C'est un procédé basé sur l'utilisation de l'oxygène présent dans le volume sous forme de précipités. Ainsi grâce à un traitement thermique en trois étapes on arrive à évacuer les impuretés métalliques des régions actives vers les précipités d'oxygène.

Un premier recuit à haute température (1050°C) qui va provoquer une exodiffusion de l'oxygène au voisinage de la surface et une diffusion vers le volume [31]. Ce recuit va permettre la formation en surface d'une zone dénudée d'oxygène sur une épaisseur suffisante pour les applications en microélectronique. L'oxygène restant dans le volume servira pour l'effet getter [31,32]. Un second recuit à température moyenne (650-750°C) va assurer la nucléation de micro-defauts et de fautes d'empilement dans le volume du matériau [33].

Un troisième recuit à haute température (1000°C et plus) va favoriser la croissance de précipités autour des micro-defauts et des fautes d'empilement. Ces précipités vont être décorés par les impuretés métalliques venant des régions actives [33].

Les micro-defauts sont composés d'une part d'atomes de carbone et de donneurs thermiques [34,35] mettant en jeu l'oxygène et, d'autre part, de lacunes et interstitiels [36].

2.2.2 Effet getter extrinsèque

Dans ce cas, on utilise des effets externes qui se propagent à partir de la surface de l'échantillon [37]. Le rôle des dislocations, des fautes d'empilement et du désordre cristallographique comme "puit" pour les impuretés métalliques ou comme source d'auto-interstitiels de silicium semble dominant dans cet effet.

Les auto-interstitiels et les lacunes générés dans ces régions influent le comportement des impuretés métalliques dissoutes dans le silicium et qui diffusent via un mécanisme substitutionnel ou interstitiel [37].

La figure 2.2 illustre différentes techniques de gettering telles que :

- (a) : gettering par endommagement de la face arrière du substrat.
- (b) : gettering par une couche d'aluminium liquide.
- © : gettering par diffusion du phosphore.
- (d) : gettering par implantation d'ion.

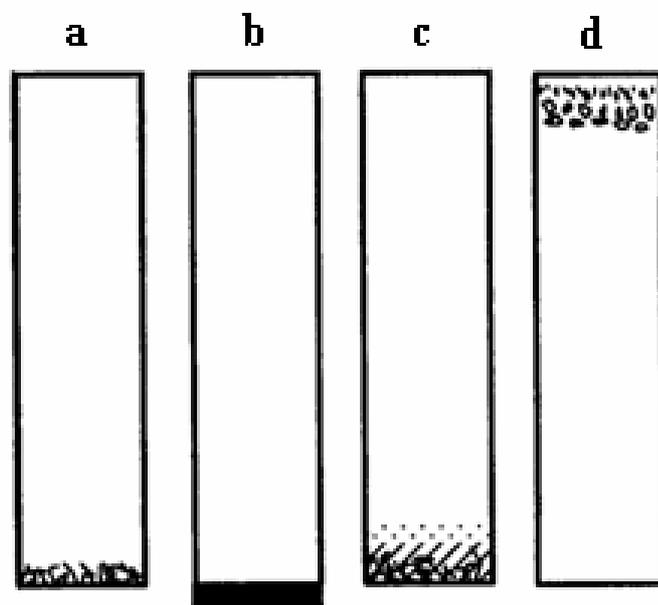


Figure 2.2 : Diagrammes schématiques des différentes techniques du gettering [38].

Dans notre cas, nous avons opté pour la simulation du gettering extrinsèque par endommagement mécanique de face arrière de l'échantillon.

2.3 RESULTATS EXPERIMENTAUX DU GETTERING PAR GRATTAGE MECANIQUE

L'échantillon utilisé est un substrat de silicium <100> de type p ($[B] : 3.10^{14} \text{ at/cm}^3$), contaminé lors de la croissance par le chrome ($2,5. 10^{14} \text{ at/cm}^3$).

Après décapage et rinçage à l'acide HF, les échantillons sont répartis en trois séries.

La première est utilisée comme échantillon de référence (E_R), la seconde (E_G) a subi un grattage par un crayon muni d'une pointe en diamant puis nettoyée par RCA et enfin la troisième (E_{GR}) après grattage, les échantillons sont traités par un recuit rapide isotherme sous les conditions suivantes : $900^\circ\text{C}/10\text{s}$ dans un four JIPELEC.

Les contacts Schottky pour les trois séries sont réalisés par évaporation de l'aluminium pour les contacts redresseur et ohmique.

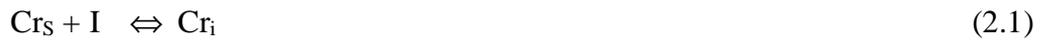
2.3.1 Mesures DLTS

Les mesures de la DLTS ont révélé l'existence de deux niveaux ($H_{G1}=0,28 \text{ eV}$ et $H_{G2}=0,39 \text{ eV}$) pour l'échantillon E_R , tandis que pour l'échantillon E_G nous avons constaté une augmentation (de l'ordre du triple) de la concentration du premier niveau et la disparition du second.

Enfin, aucun niveau n'apparaît sur le spectre de DLTS de l'échantillon E_{GR} .

2.3.2 Discussion et interprétation

Une dégradation nette des caractéristiques électriques $I(V)$ et $C(V)$ de l'échantillon E_R a été remarquée. Cette dégradation est due probablement à la présence d'impureté métallique du chrome introduit volontairement dans le substrat d'origine. Cette hypothèse est confirmée par les mesures de DLTS (voir Figure 2.3). En outre, nous avons remarqué une accentuation de la dégradation précédente sur l'échantillon E_G ayant subi le grattage. Cette dégradation va favoriser l'injection d'auto-interstitiels et de lacunes en quantité suffisante ce qui engendre en premier lieu l'augmentation du couplage Cr-B suivant le mécanisme [39] :



Et c'est ce qui a engendré l'augmentation de la concentration du niveau H_{G1} .

Par contre, lorsqu'on fait subir à l'échantillon un traitement thermique isotherme (troisième structure), ceci va provoquer la dissociation de la paire Chrome-Brome évoqué par Weber [7] et la diffusion dans le silicium se fera par l'intermédiaire des auto-interstitiels suivant le mécanisme de kick-out proposé pour les métaux de transition par plusieurs auteurs :



La diffusion des auto-interstitiels dans le volume à partir de la surface endommagée provoque une sursaturation de ces derniers en volume et un appauvrissement au niveau de la surface. La réaction est prépondérante dans le sens 2 pour le volume, alors qu'en surface, elle l'est dans le sens 1 ; c'est-à-dire que le chrome interstitiel (coefficient de diffusion élevé) diffuse vers la surface et se transforme en chrome substitutionnel et reste à cause pièges créés par ce type de gettering. Ce mécanisme de kick-out permet d'expliquer le piégeage de l'impureté chrome en surface endommagée. Néanmoins, le niveau H_{G2} n'a pas été identifié. Certains auteurs l'ont attribué à un centre produit par la trempe [40].

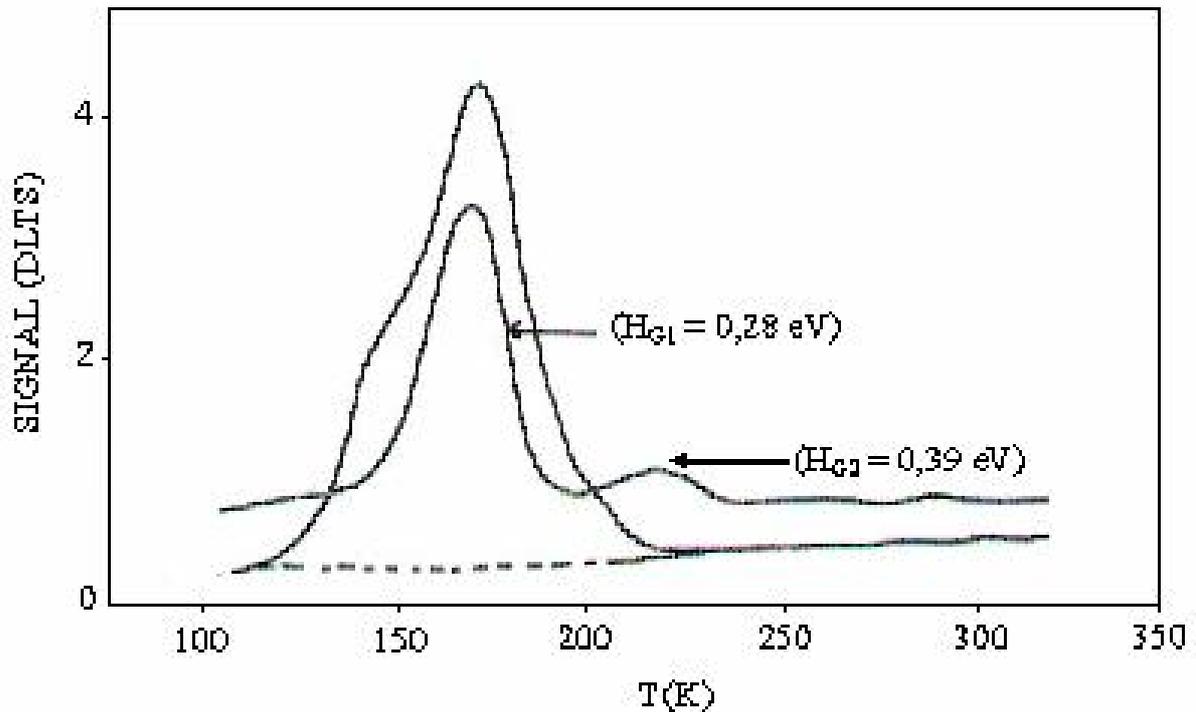


Figure 2.3 : Spectre de DLTS [41].

2.4 CONCLUSION

Ce chapitre a été consacré à la description des différentes techniques de neutralisation par effet getter. Ce dernier a longtemps été une partie importante dans la fabrication des composants électroniques. D'autre part, la modélisation des différentes étapes du processus de fabrication, y compris le gettering, est actuellement devenue plus que nécessaire pour la réalisation des composants de plus en plus performants.

Le prochain chapitre décrira la modélisation de l'une des techniques de gettering, à savoir, le gettering par grattage mécanique.

3.1 INTRODUCTION

Dans cette partie, nous présentons un modèle mathématique basé sur une méthode numérique implicite. Le gettering extrinsèque, en l'occurrence, le gettering par endommagement mécanique lequel agit comme une source d'injection d'auto-interstitiels [42]. La diffusion des impuretés métalliques se fera par l'intermédiaire de ces derniers. Ainsi, pour mieux simuler ce type de gettering, notre modèle a été essentiellement basé sur le mécanisme de kick-out tout en prenant compte le rôle des pièges causés par le grattage mécanique. De plus, nous avons opté pour l'or comme impureté métallique qui peut se trouver à l'intérieur du silicium sous les deux formes : substitutionnelles et interstitielles [4]. Enfin, pour valider ce modèle, une comparaison entre nos résultats et les données expérimentales a été effectuée.

3.2 MODELISATION

Il est connu [43] que le processus de gettering s'effectue en 3 étapes:

- 1-Libération de l'impureté des contraintes du site du réseau,
- 2-Sa diffusion vers la région de gettering,
- 3-Sa capture dans le site de getter.

Ainsi, une fois libérée, l'impureté diffuse soit par :

a- le mécanisme de Frank-Turnbull :

$M_{int} + Si_v \leftrightarrow M_{sub}$ où M_{int} , M_{sub} sont respectivement les formes interstitielles et substitutionnelles du métal, Si_v représente la lacune.

b- le mécanisme de Kick out :

$M_{int} \leftrightarrow Si_{int} + M_{sub}$ où Si_{int} représente un auto-interstitiel.

De plus, il a été montré que le gettering par endommagement de la surface arrière de l'échantillon génère des auto-interstitiels entraînant une augmentation du M_{int} en volume.

Ainsi, le métal interstitiel diffuse vers la surface endommagée où il sera piégé [42].

D'autre part, Gary B.Bronner et all [42] ont utilisé le mécanisme de Frank-Turnbull comme modèle pour simuler le gettering des impuretés métalliques, en occurrence l'or. Cependant

leurs travaux ont démontré que les résultats de leur modèle s'écartent des données expérimentales de certains auteurs [44]. De plus, les modèles usuels de la diffusion de l'Au montrent la dominance du mécanisme de kick-out [5,45].

Ainsi, Notre modèle a été basé essentiellement sur ce mécanisme, en incluant le rôle des pièges (sites de gettering). Ce modèle est décrit par les trois équations suivantes :

$$\tau \frac{\partial C_{M_{sub}}}{\partial t} = -(K_I^{eq} C_{SI_{int}} C_{M_{sub}} - C_{M_{int}}) \quad (3.1)$$

$$\text{Où } K_I^{eq} = C_M^{eq} / C_{SI_{int}}^{eq} C_{M_{sub}}^{eq}$$

Représente la constante de la loi d'action de masse et τ une constante du temps.

Cette équation décrit la vitesse de réaction de l'impureté interstitielle $C_{M_{int}}$ pour donner un métal substitutionnel $C_{M_{sub}}$ et un auto-interstitiel $C_{SI_{int}}$.

$$\frac{\partial C_{M_{int}}}{\partial t} + \frac{\partial C_{M_{sub}}}{\partial t} = D_{M_{int}} \frac{\partial^2 C_{M_{int}}}{\partial x^2} \quad (3.2)$$

Qui décrit la conservation des atomes métalliques en négligeant la diffusion substitutionnelle.

$$\frac{\partial C_{SI_{int}}}{\partial t} = D_{SI_{int}} \frac{\partial^2 C_{SI_{int}}}{\partial x^2} + K_I (C_{SI_{int}}^{eq} - C_{SI_{int}}) + \frac{\partial C_{M_{sub}}}{\partial t} \quad (3.3)$$

Où $D_{SI_{int}}$ est le coefficient de diffusion des auto-interstitiels et K_I est la durée de vie en volume des auto-interstitiels. Cette équation décrit la conservation des auto-interstitiels.

Après plusieurs suppositions [41] à savoir :

- $\tau=0$; la réaction entre les défauts ponctuels et le métal est rapide,
- $D_{M_{int}} \gg D_{M_{sub}}$; La diffusion substitutionnelle peut être ignorée,
- $C_{M_{int}} = C_{M_{int}}^{eq}$ à tout instant,
- Le phénomène de la diffusion des auto-interstitiels domine celui de la recombinaison.

Le mécanisme de kick-out peut se ramener à une seule équation :

$$\frac{\partial C_M}{\partial t} = C_{SI_{int}}^{eq} C_M^{eq} D_{SI_{int}} \frac{\partial}{\partial x} (C_M^{-2} \frac{\partial^2 C_M}{\partial x^2}) \quad (3.4)$$

Or comme ce type de gettering va générer en plus des auto-interstitiels, des défauts tels que les pièges, nous avons inclus leur rôle, dont la concentration est C_P [46]. L'équation (3.4) devient un système à deux équations :

$$\frac{\partial C_M}{\partial t} = C_{SI_{int}}^{eq} C_M^{eq} D_{SI_{int}} \frac{\partial}{\partial x} (C_M^{-2} \frac{\partial^2 C_M}{\partial x^2}) - k C_P C_M \quad (3.5)$$

$$\frac{\partial C_P}{\partial t} = -k C_P C_M \quad (3.6)$$

Où $k=4\pi R D_{eff}$ et C_P désigne la concentration des pièges.

L'équation (3.6) signifie que la concentration des pièges varie en fonction du temps.

Pour résoudre ce système d'équations, nous avons besoin de quelques conditions initiales et aux limites, à savoir :

$x=0$ (surface arrière)

$x=w$ (surface avant)

1) le flux entre la couche externe (couche zéro) et la première couche est nulle :

$$C(1,t)=C(0,t),$$

2) il existe une concentration initiale uniforme du métal à l'intérieur du substrat :

$$C_M(x, t=0)=C_0,$$

$$3) \frac{\partial C_{M_{sub}}}{\partial t}(x = xw, t) = 0, \text{ pas de perte d'atomes du métal.}$$

Nous avons utilisé la méthode des différences finies pour résoudre cette équation. Pour cela l'échantillon est subdivisé en K tranches d'épaisseur Δx sur des petits intervalles Δt .

$(C_{SI_{int}}^{eq}, D_{SI_{int}})$ et C_M^{eq} ont été déduits respectivement des travaux de tan et Gösele [47] et Stolwijk [48].

3.3 RESOLUTION SU SYSTEME D'EQUATIONS PAR LA METHODE DES DIFFERENCES FINIES

Notre modèle s'est réduit à un système de deux équations différentielles. La résolution de ce type de système peut se faire par la méthode des différences finies.

3.3.1 Le maillage

On considère un maillage dans le plan xy avec un pas Δx et Δt suivant ces deux directions :

$$x_i = i \cdot \Delta x \quad (i=1, \dots, k).$$

$$t_j = j \cdot \Delta t \quad (j=1, \dots, h).$$

Où k et h représentent respectivement le nombre de tranches et le nombre d'itérations (Figure 3.1).

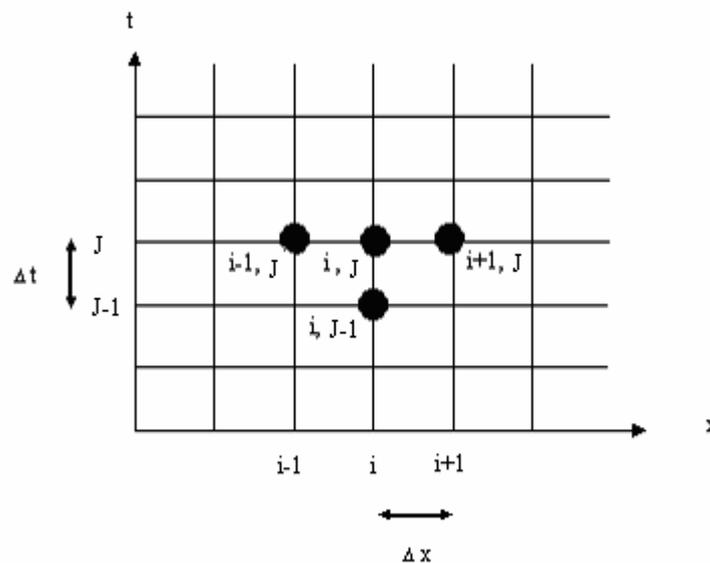


Figure 3.1 : Grille de maillage [49].

La première loi de Fick s'exprime par :

$$F = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \quad (3.7)$$

Dans notre cas le coefficient de diffusion D est donné par :

$$D = C_{SI_{int}}^{eq} C_M^{eq} D_{SI_{int}} / C_M^2$$

En discrétisant, ce flux devient :

$$F(i, j) = -D(i, j) \frac{C(i, j) - C(i, j-1)}{\Delta x}$$

Il représente le flux passant par la couche i-1 à la couche i pendant un temps compris entre (j-1) Δt et jΔt .

Donc, en discrétisant l'équation (3.5), on aura :

$$\frac{C(i, j) - C(i, j-1)}{\Delta t} = \frac{D(i+1, j)(C(i+1, j) - C(i, j)) - D(i, j)(C(i, j) - C(i-1, j))}{\Delta x^2} - kC(i, j)C_p(j) \quad (3.8)$$

On pose $\beta(i, j) = \frac{\Delta t}{\Delta x^2} D(i, j)$, $\alpha(i, j) = 4\pi R \Delta x^2 C_p(j)$. Puis en exprimant la concentration au temps j en fonction des concentration au temps j-1, on obtient :

$$C(i, j-1) = -\beta(i, j)C(i-1, j) + C(i, j)(1 + \beta(i, j)(1 + \alpha(i, j)) + \beta(i+1, j)) - C(i+1, j)\beta(i+1, j) \quad (3.9)$$

La discrétisation de l'équation (3.6) donne :

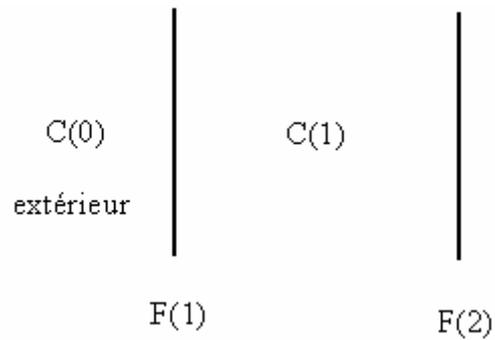
$$\frac{C_p(j) - C_p(j-1)}{\Delta t} = -4\pi R \Delta x^2 C_p(j) D(i, j) C(i, j) \quad (3.10)$$

$$D'où \quad C_p(j) = \frac{C_p(j-1)}{1 + 4\pi R \Delta x^2 b(i, j) C(i, j)} \quad (3.11)$$

En tenant compte des conditions aux limites, à savoir :

1) Le flux entre la couche extérieure et la première couche est nulle, c'est-à-dire :

$$C(0,j)=C(1,j).$$



2) il existe une concentration initiale uniforme du métal à l'intérieur du substrat :

$$C(x, t=0)=C_0. \quad (3.12)$$

3) Pas de perte d'atomes d'impuretés à la face avant : $\frac{\partial C_M(x=xw, t)}{\partial t} = 0$ (3.13)

Avec ces conditions, on obtient un système d'équations de la forme suivante :

$$\begin{bmatrix} C(1, j-1) \\ C(2, j-1) \\ \cdot \\ \cdot \\ C(i, j-1) \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ C(k, j-1) \end{bmatrix} = M^* \begin{bmatrix} C(1, j) \\ C(2, j) \\ \cdot \\ \cdot \\ C(i, j) \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ C(k, j) \end{bmatrix}$$

Où l'expression de M est donnée par :

En faisant $i=1$ dans l'équation (3.17) et en comparant avec (3.15) on voit que :

$$\begin{cases} L_0 = 0 \\ H_0 = 0 \end{cases} \quad (3.18)$$

Les équations (3.17) et (3.18) nous permettent de calculer aisément les couples (L_0, H_0) , $(L_1, H_1), \dots, (L_i, H_i), \dots$

Le calcul des coefficients L_i et H_i est donc possible en utilisant un premier balayage $i=1$ à n .

Un second balayage de $i=n$ à 1 va permettre de calculer les inconnues. En effet, la dernière équation de (3.15) s'écrit :

$$a_n x_{n-1} + b_n x_n = y_n$$

Ce qui s'écrit, en remplaçant x_{n-1} par ça valeur tirée de (3.17) :

$$a_n (L_{n-1} x_n + H_{n-1}) + b_n x_n = y_n$$

$$\text{D'où : } x_n = \frac{y_n a_n + H_n}{a_n L_{n-1} + b_n}$$

$$\text{C'est-à-dire : } x_n = H_n \quad (3.19)$$

On a ainsi obtenu la valeur de x_n . En on déduit :

$$x_{n-1} = L_{n-1} x_n + H_{n-1} \text{ Puis } x_{n-2}, \text{ jusqu'à } x_1.$$

Dans notre cas, nous avons :

$$a(1)=0,$$

$$b(1)= 1 + b(1, j)a(1, j) + b(2, j)$$

$$c(1)=- b(2, j)$$

Pour i variant 2 à $k-1$, on a:

$$a(i)= - b(i, j)$$

$$b(i) = 1 + b(i, j)(1 + a(i, j)) + b(i + 1, j)$$

$$c(i) = - b(i + 1, j)$$

pour $i=k$, on a :

$$a(k) = c(k) = 0 \text{ et } b(k) = 1.$$

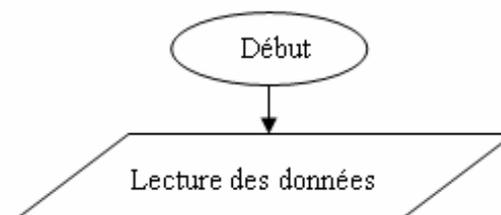
Solution :

Pour $i=k$: $C(k, j) = H(k)$

Pour $i=k-1$ à 1 :

$$C(i-1, j) = L_{i-1}C(i, j) + H_{i-1}.$$

3.4 ORGANIGRAMME



3.5 CONCLUSION

Ce chapitre a décrit l'algorithme (avec l'organigramme) d'un modèle numérique capable de simuler le gettering par grattage mécanique d'une impureté métallique telle que l'or. Ce modèle consiste à résoudre les équations du mécanisme de kick out en ajoutant le rôle des pièges. L'utilisation de la méthode implicite (pour assurer la convergence) des différences finies nous a conduit à un système d'équations linéaires à matrice tridiagonale dont la résolution est obtenue par la méthode du double balayage de Cholesky.

4.1 INTRODUCTION

Le chapitre précédent décrit le modèle que nous avons mis au point. Notre premier souci était de s'assurer de la convergence de notre programme basé sur la méthode implicite des différences finies. Nous allons, au cours de ce chapitre, confronter le modèle élaboré à différents résultats expérimentaux de deux types de gettering, à savoir, le gettering par grattage mécanique et celui par implantation d'argon.

4.2 RESULTATS ET INTERPRETATIONS

Pour valider notre modèle, nous avons considéré un substrat à base de silicium d'épaisseur 100 μ m dont la concentration initiale de l'impureté métallique est 6.10¹⁴ cm⁻³. Cette concentration est légèrement inférieure à la concentration initiale des pièges ($C_p=10^{15}$ cm⁻²) (figure 4.1).

D'autre part, Les valeurs de $C_{Si_{int}}^{eq}$, $D_{Si_{int}}$ et C_M^{eq} utilisées sont données par [47,48] :

$$C_{Si_{int}}^{eq} = 5 \times 10^{22} \exp(-2.36eV / kT) \text{ cm}^{-3},$$

$$D_{Si_{int}} = 600 \exp(-2.44eV / kT) \text{ cm}^2/\text{s},$$

$$C_M^{eq} = 3.28 \times 10^{23} \exp(-1.86eV / kT) \text{ cm}^{-3}.$$

La zone endommagée a été estimée à 10 μ m.

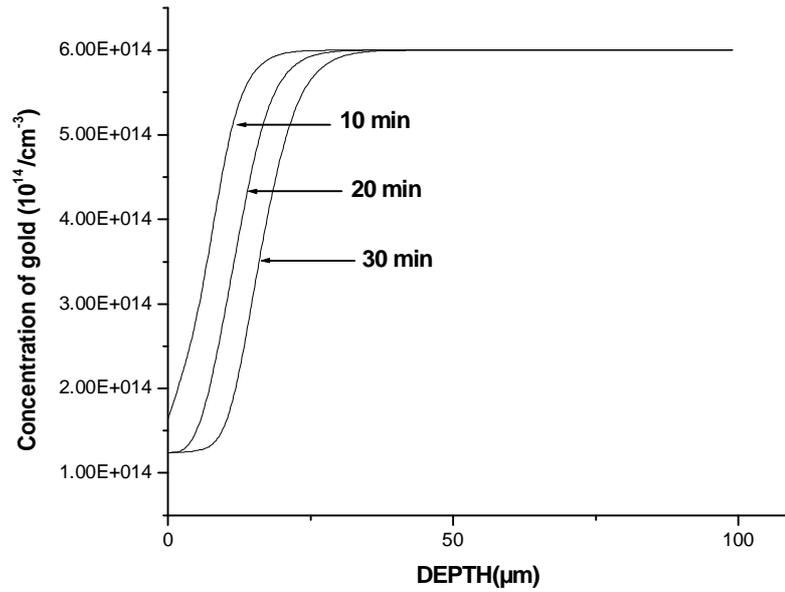


Figure 4.1 : Profils simulés du gettering de l'or par grattage mécanique à 900°C en fonction du temps.

Les profils de la simulation de la figure 4.1 ont été comparés aux profils des résultats expérimentaux de la figure 4.2.

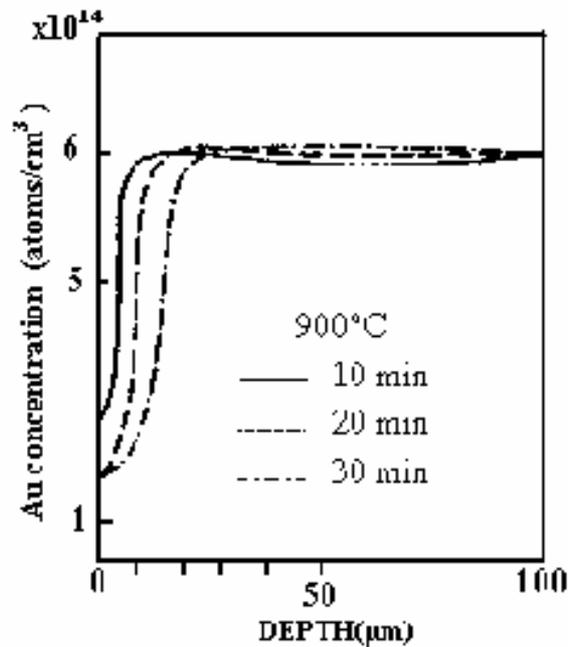


Figure 4.2 : Résultats expérimentaux du gettering de l'or par grattage mécanique à 900°C en fonction du temps [50].

Cette figure représente un substrat de Silicium <100> avec une résistivité de 20-30 Ω .cm de type p lequel a subi un recuit pour avoir une concentration uniforme de l'Au puis a été endommagé par un crayon menu d'une pointe en diamant. Ensuite l'échantillon a subi le gettering à 900°C pendant 10,20 et 30min.

Sur la figure 4.3, nous avons superposé les profils de l'expérimental et de simulation à 900°C pendant 10,20 et 30 min.

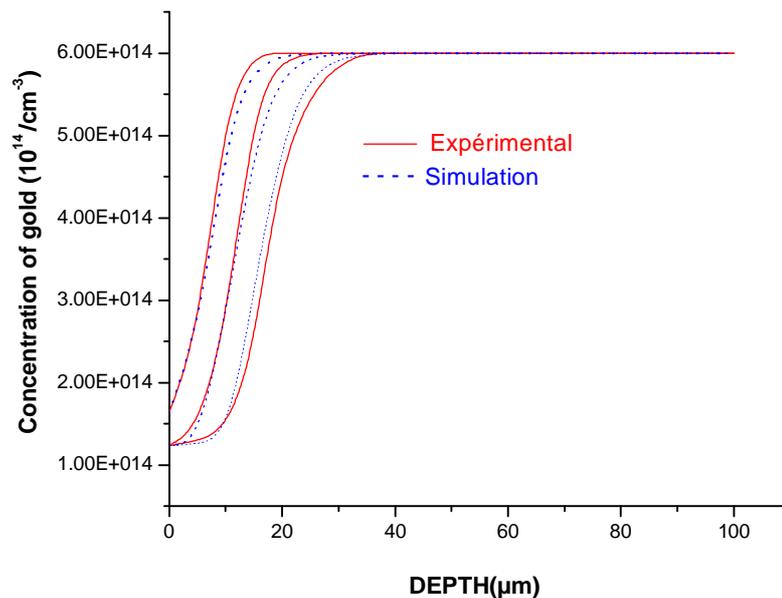


Figure 4.3 : Comparaison entre les données expérimentales [50] et de simulation du gettering de l'Au par grattage mécanique à 900°C en fonction du temps.

Nous pouvons clairement constater un bon accord entre les deux profils. Ainsi, le gettering d'une impureté métallique telle que l'Au peut être décrit par les équations du mécanisme de kick out en incluant le rôle des pièges dont la concentration initiale doit être légèrement supérieure à la concentration initiale de l'impureté. En effet, une concentration de pièges beaucoup plus grande va provoquer un décalage à droite de nos profils par rapport à ceux de l'expérimental, ce qui signifie que notre modèle est plus rapide (figure 4.4). D'autre part, une concentration des pièges beaucoup plus faible causerait un décalage à gauche, indiquant que notre modèle est plus lent (figure 4.5).

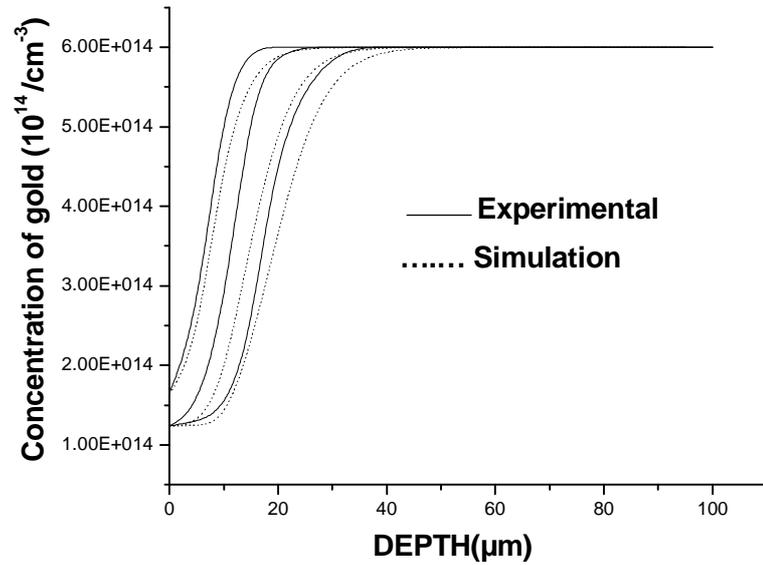


Figure 4.4 : Comparaison entre les données expérimentales [50] et de simulation du gettering de l'Au par grattage mécanique à 900°C en fonction du temps ($C_P=10^{17} \text{ cm}^{-2}$).

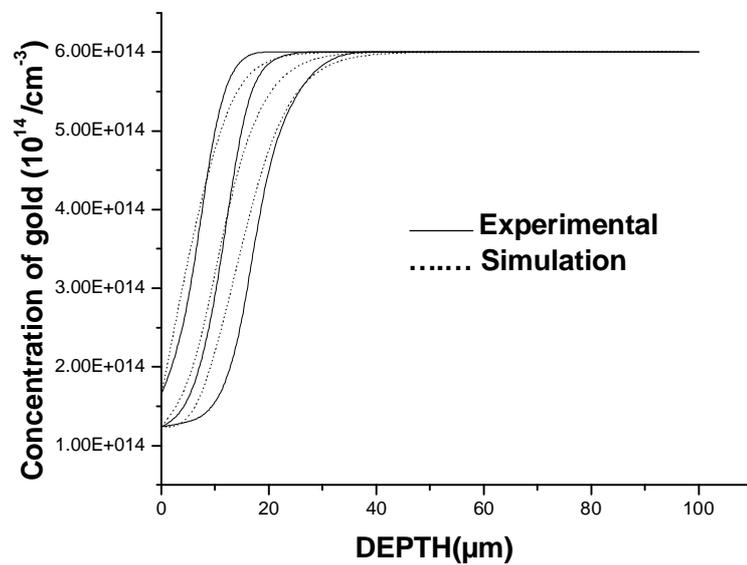


Figure 4.5 : Comparaison entre les données expérimentales [50] et de simulation du gettering de l'Au par grattage mécanique à 900°C en fonction du temps ($C_P=10^{13} \text{ cm}^{-2}$).

De plus, et dans le but de tester ce modèle à d'autres types de gettering, nous l'avons appliqué au gettering par implantation d'argon. Ainsi, les figures 4.6 et 4.7 représentent un substrat de Silicium <111> dont la face arrière a été implantée par des atomes d'Argon ($10^{15}/\text{cm}^2$, 500 Kev).

L'échantillon de la figure 4.6 a été soumis au de gettering pendant 30mn et pour une température variant de 600 à 1000 ° C. Tandis que l'échantillon de la figure 4.7 a été soumis au gettering avec une température de 800 ° C et un temps variant de 10mn à 10h.

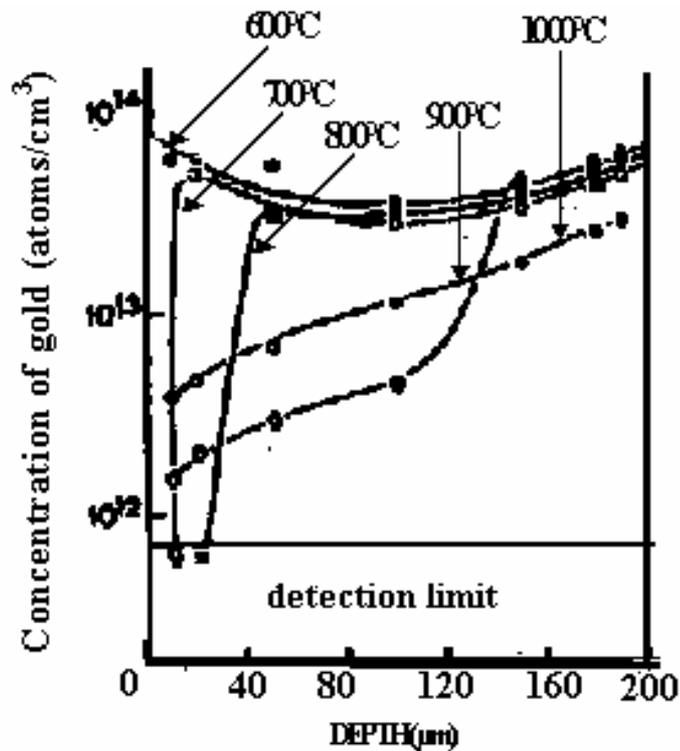


Figure 4.6 : Résultats expérimentaux du gettering de l'or par implantation d'argon pendant 30min en fonction de la température [51].

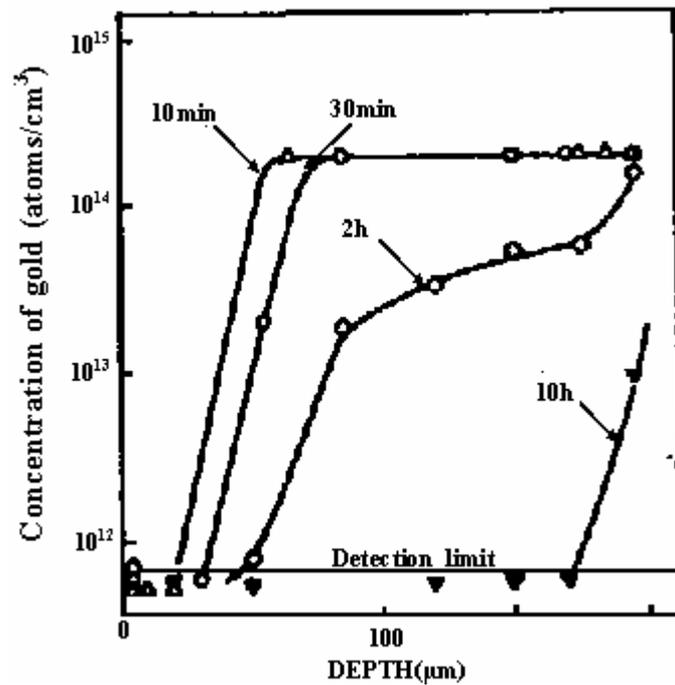


Figure 4.7 Résultats expérimentaux du gettering de l'or par implantation d'argon à 800°C en fonction du temps [51].

Les figures 4.8 et 4.9 illustrent les résultats obtenus par simulation pour les mêmes paramètres de gettering, à savoir, les durées et les températures. Comme nous pouvons le constater et bien que notre modèle s'adapte parfaitement avec le gettering par endommagement mécanique, ce n'est pas le cas pour le gettering par implantation d'argon. Nous pensons que cela est dû à la distribution de la concentration des pièges laquelle est uniforme dans le premier cas (par grattage mécanique) et une gaussienne dans le second cas (par implantation d'argon).

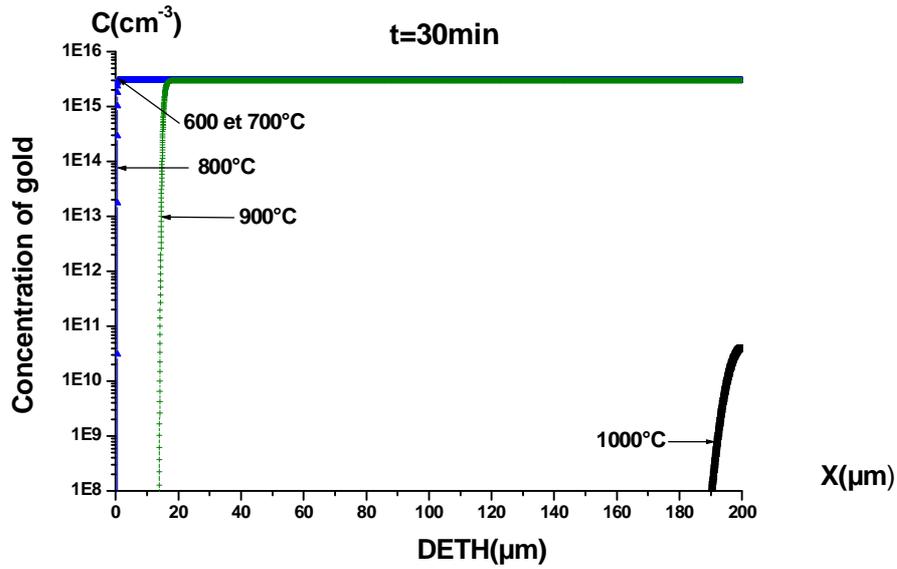


Figure 4.8 : Profiles de simulation du gettering de l'or par implantation d'argon pendant 30min en fonction de la température.

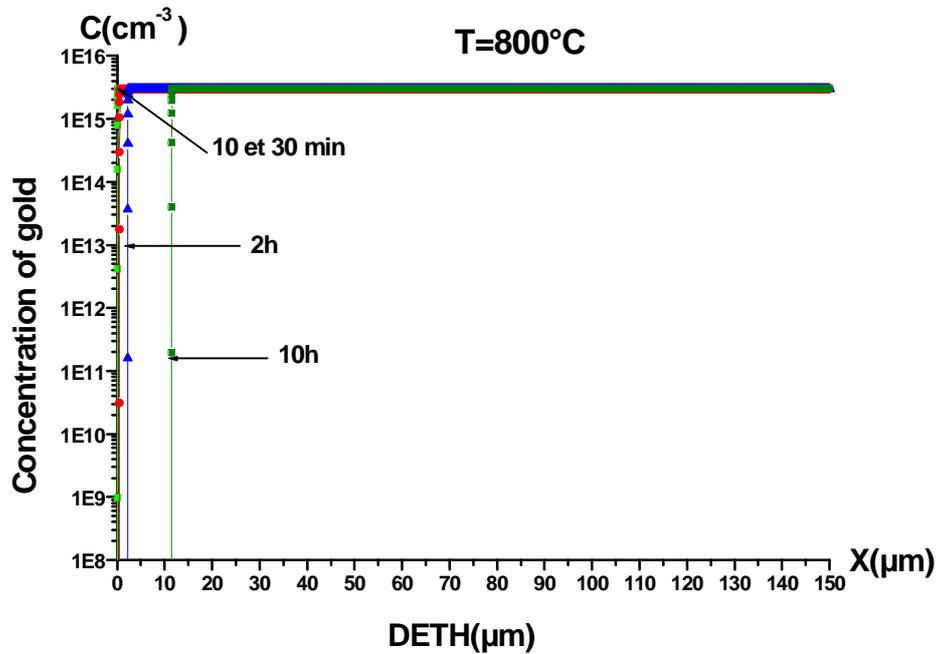


Fig. 4.9 : Profiles de simulation du gettering de l'or par implantation d'argon à 800°C en fonction du temps.

D'après ce qui précède, les résultats peuvent être interprétés comme suite :

Le gettering par endommagement mécanique d'une impureté métallique telle que l'or, peut être bien décrit par les équations du mécanisme de kick-out en incluant le rôle des pièges dont la concentration doit être légèrement supérieure à la concentration initiale de l'or. En effet, à l'équilibre, la plupart de la concentration de l'Au est sous la forme substitutionnelle.

La surface ayant subi le gettering agit comme une source d'auto-interstitiels, lesquels vont diffuser dans le substrat. Le métal substitutionnel change de forme et devient interstitiel selon le mécanisme de kick-out. Comme le coefficient de diffusion du métal interstitiel est beaucoup plus grand que celui du métal substitutionnel, le métal interstitiel diffuse rapidement vers la surface endommagée et sera piégé.

4.3 CONCLUSION

La comparaison entre les données expérimentaux et de simulation a dévoilé un léger décalage entre les deux profils, précisément pour le cas du gettering par grattage mécanique, cela confirme la conformité de ce modèle pour ce type de gettering. De plus ce modèle peut être utilisé pour simuler d'autres techniques de gettering et ce en utilisant des conditions appropriées telles que par exemple une distribution gaussienne des pièges pour le cas du gettering par implantation d'argon.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail rentre dans le cadre de l'étude des défauts ponctuels dans le silicium, on occurrence, les impuretés métalliques et particulièrement les métaux de transitions qui peuvent être introduits lors des différents étapes de fabrications des composants électroniques et peuvent influencer les propriétés électriques de ces derniers.

Le gettering est une technique parmi plusieurs procédés qui ont été élaborés afin de neutraliser ces impuretés métalliques. Cette technique utilise les zones de piègeages pour y amener les impuretés et réduire leur présence dans les zones actives. Il s'agit d'un procédé thermique où le relâchement de l'impureté métallique de son état initial, sa diffusion à travers le cristal, et enfin sa capture et sa stabilisation par des sites de piègeages préalablement formés constituent les trois étapes indispensables de toute procédure de gettering.

Au cours de ces dernières années, le gettering est devenu une partie très importante du processus de production des composants électroniques.

D'autre part, la course à la miniaturisation de plus en plus rapide des composants nécessite obligatoirement une compréhension approfondie et une maîtrise parfaite de l'ensemble des étapes de production.

Ainsi, notre but était d'élaborer un modèle de gettering des impuretés métallique présentes dans le substrat à base de silicium. Ce modèle est basé sur la résolution d'un système d'équations différentielles du mécanisme de kick-out, en ajoutant le rôle des pièges dont la concentration initiale doit être légèrement supérieure à la concentration initiale du métal. Un très léger décalage entre les résultats obtenus par ce modèle et les données expérimentales a été observé. Cela confirme la conformité de ce modèle pour ce type de gettering. L'application de ce simulateur peut fournir une aide précieuse pour optimiser les paramètres essentiels du gettering, à savoir, le temps et la température. De plus ce simulateur s'avère un outil effectif pour déterminer les paramètres du matériau lesquels ne sont pas bien connus en ajustant les données expérimentales.

Perspectives

La continuation directe de ce travail passe par :

- la simulation d'autres types de gettering tels que par exemple le gettering par implantation d'ion, en utilisant dans ce cas une gaussienne.
- la combinaison de plusieurs techniques de gettering peut optimiser la neutralisation des impuretés métalliques, c'est pourquoi une élaboration d'un modèle pourrait être d'une grande importance.

Finalement, le modèle numérique simple que nous avons élaboré dans le cas du gettering est un exemple de ce qu'il convient maintenant de développer pour optimiser la production des dispositifs microélectroniques.

Summary

Transition metals present in silicon affect the electronic properties of the components. Indeed, they form deep levels that act as traps or as centers of recombination for the electric carriers.

Several works were devoted to the study of the influence of the metal impurities on the electronic performances of the components. Those showed that the degradation of the reverse currents of junctions PN is directly related to the presence of the metal impurities. This presence during the various stages of manufacture of the electronic components is almost inevitable.

The getter effect is a thermal process which allows the neutralization of the metal impurities in the active regions of the electronic devices. These impurities migrate towards sites called sites of "getter", which were beforehand prepared in order to ensure the capture of those.

Thus, the goal of this thesis is to present a model of gettering. This model is based on the resolution of a system of differential equations of the mechanism of kick out, by including the role of the traps.

Résumé

Les métaux de transitions présents dans le silicium affectent les propriétés électroniques des composants. En effet, ils introduisent des niveaux profonds qui peuvent agir comme des pièges ou des centres de recombinaisons pour les porteurs électriques.

Plusieurs travaux ont été consacrés à l'étude de l'influence des impuretés métalliques sur les performances électroniques des composants. Celles-ci ont montré que la dégradation des courants inverses des jonctions PN est directement liée à la présence des impuretés métalliques. Cette présence lors des différentes étapes de fabrications des composants électroniques est presque inévitable.

L'effet getter est un procédé thermique qui permet la neutralisation des impuretés métalliques dans les régions actives des dispositifs électroniques. Ces impuretés migrent vers des sites appelés sites de "getter", lesquels ont été préalablement préparés afin d'assurer la capture de ceux-ci.

Ainsi, le but de cette thèse est présenter un modèle de gettering. Ce modèle est basé sur la résolution d'un système d'équations différentielles du mécanisme de kick out, en incluant le rôle des pièges.

ملخص

تؤثر المعادن الانتقالية الموجودة في السليسيوم على الخواص الإلكترونية للمركبات. فهي تشكل مستويات عميقة تنصرف إما كأفخاخ أو كمراكز التحام لحاملات الشحنة. كرسب العديد من الأعمال لدراسة تأثير الشوائب المعدنية على الأداء الإلكتروني للمركبات. برهنت هذه الأعمال أن تدهور التيار العكسي للوصلة pn مرتبط مباشرة بوجود الشوائب المعدنية. هذا التواجد خلال مختلف مراحل تحضير المركبات الإلكترونية لا يمكن تفاديه. التفخيخ هو آلية حرارية تسمح بتعديل الشوائب المعدنية في المناطق الفعالة للمركبات الإلكترونية. تهاجر هذه الشوائب باتجاه المواقع المسماة "getter" التي تم تحضيرها مسبقاً لضمان أسر هذه الشوائب. و من ثم فإن هدف هذه الأطروحة هو تقديم نموذج للتفخيخ يركز على حل جملة معادلات تفاضلية لآلية الارتداد إلى الخارج (kick-out) بالأخذ في الحسبان دور الأفخاخ.