

École Doctorale Sciences Pour l'Ingénieur

ULP – ENSAIS – ENGEES - URS

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Louis Pasteur – Strasbourg I
Discipline : Science de l'ingénieur
(Spécialité : Physique des semi-conducteurs)

par

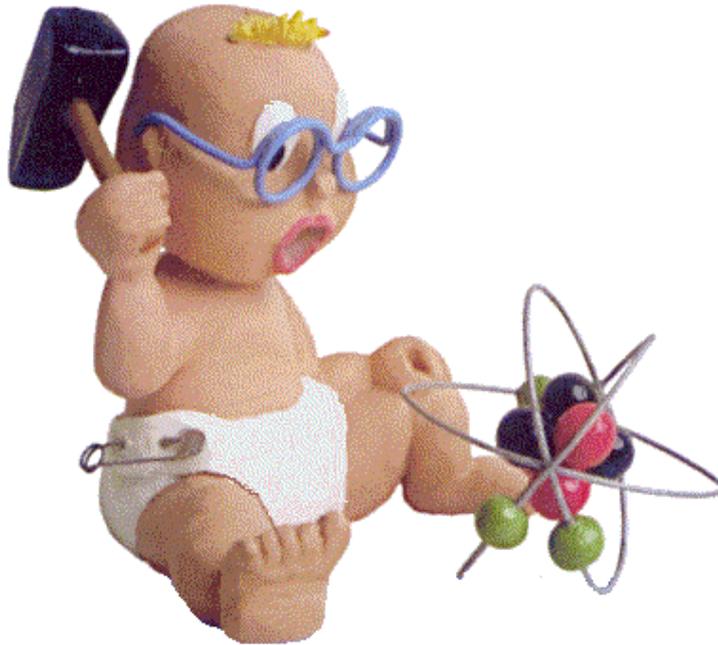
Assia BELAYACHI-FARID

**Contribution à l'étude du cuivre dans le silicium et
d'une technique de caractérisation associée**

Soutenue le 28 novembre 2003

Membres du jury

Directeur de thèse : Thomas HEISER, Professeur, ULP Strasbourg
Rapporteur interne : Daniel MATHIOT, Professeur, ULP Strasbourg
Rapporteur externe : Bernard PICHAUD, Professeur, Université Aix-Marseille III
Rapporteur externe : Daniel BARBIER, Professeur, INSA, Lyon
Examineur : Bachir SEMMACHE, Docteur, JIPELEC, Montpellier



« Tout ce long tâtonnement, c'est la science. La science est l'asymptote de la vérité. Elle approche sans cesse et ne se touche jamais. »

Victor Hugo (William Shakespeare)

*A mon cher époux
A mes parents
A mes frères et sœurs
A tous ceux qui me sont chers*

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire de PHysique et Application des SEMi-conducteurs (PHASE) au Centre National de la Recherche Scientifique de Strasbourg. Je tiens à remercier Monsieur Daniel Mathiot, Directeur de PHASE et Professeur à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, de m'avoir bien accueilli dans son laboratoire.

J'exprime ma profonde gratitude à l'ensemble des membres de jury qui ont bien accepté d'en faire partie. Leurs remarques ont été tout à fait enrichissantes.

Je tiens à remercier tout particulièrement Thomas Heiser, Professeur à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, qui a dirigé activement ce travail et a su me guider et me communiquer une partie de son savoir et de sa passion pour la recherche.

Ce travail n'aurait pu aboutir sans la collaboration de la société WACKER (Burghausen, Allemagne) et la société JIPELEC (Montpellier) qui nous ont fournis respectivement les échantillons et l'équipement de travail (four rapide pour les recuits thermiques appareils électronique pour la méthode de mesure) nécessaires. Je tiens à remercier Messieurs A. Kempf, B. Semmache et S. Bourdais pour leur disponibilité et leurs conseils durant ce travail.

Je voudrai exprimer ma reconnaissance à l'ensemble du personnel du laboratoire PHASE pour sa disponibilité et les nombreux services rendus : M. Hage-Ali, A. Saloui, A. Mesli, J-C. Muller, J. Morel, J-P. Schunk, S. Barthe, J-M. Koebel, A. Focsa, Ch. Weymann, G. Westermann, M. Brutt, F. Dietrich, C. Eckert et N. Blanchetière, ...

Je remercie également tous mes amis thésard et docteurs pour l'excellente ambiance et avec qui j'ai passé mes trois années de travail : M. Ayoub, A. Benatmane, E. Pihan, M. Ley, J. Boudaden, F. Lmai, A. Zerga ...

Ce travail a été financé par la société WACKER (Burghausen, Allemagne) et l'ADEME.

Finalement, j'adresse mes sincères remerciements pour mon cher époux B. FARID pour son aide, son encouragement et pour les nombreuses heures consacrées à la correction de ce manuscrit.

Table des matières

<u>Remerciements</u>	5
<u>Table des matières</u>	9
<u>Introduction générale</u>	15
<u>Chapitre I : Contexte scientifique</u>	21
<u>I.1 Impuretés dans le silicium</u>	23
I.1.1 Enjeu technologique	23
I.1.2 Gestion de la contamination du cuivre	25
i Détection du cuivre à l'état de trace	26
ii Barrière de diffusion	28
iii Technique de piégeage (Gettering)	30
<u>I.2 Solubilité et diffusion du cuivre dans le silicium</u>	31
I.2.1 Solubilité du cuivre	31
I.2.2 Diffusion du cuivre dans le silicium	33
<u>I.3 Activité électrique</u>	36
I.3.1 Cuivre interstitiel	36
I.3.2 Cuivre substitutionnel et complexes associés	37
I.3.3 Autres complexes	39
I.3.4 Précipités de cuivre	40
<u>I.4 L'évolution du cuivre dans le silicium à température ambiante</u>	42
I.4.1 Précipitation du cuivre dans le silicium	43
I.4.2 Influence du niveau de Fermi et modèle électrostatique	45
I.4.3 Exo-diffusion du cuivre	46
I.4.4 Influence de la lumière	48
<u>I.5 Conclusion</u>	52
<u>Chapitre II : Techniques expérimentales</u>	58
<u>II.1 Introduction</u>	60
<u>II.2 Technique de drainage ionique (TID)</u>	60
II.2.1 Principe de la technique TID	61

II.2.2	Modèle théorique de la technique TID	63
II.2.3	Calcul de la concentration	70
II.3	Procédure expérimentale pour la mesure TID	71
II.3.1	Dispositif expérimental	71
II.3.2	Identification du signal	74
II.4	Recuit thermique rapide (RTP)	76
II.4.1	Description des fours	76
II.4.2	JETFIRST 100	77
II.4.3	Four FAV4	78
II.4.4	Procédé thermique	79
II.5	Conclusion	80
Chapitre III :	Cinétiques d'activation	83
III.1	Introduction	85
III.2	Vitesse de refroidissement	87
III.2.1	Mesure de la vitesse moyenne de refroidissement	88
III.2.2	Préparation des échantillons	91
III.2.3	Efficacité de la vitesse de refroidissement	92
III.2.4	Comparaison TID – TXRF : étude annexe	95
III.2.5	Influence du substrat	96
III.3	Cinétique de diffusion	100
III.3.1	Echantillons contaminés à 10^{13} cm⁻²	100
i	Recuit isotherme / isochrone	100
ii	Interprétation et simulation	102
III.3.2	Echantillons contaminés à 10^{12} cm⁻²	103
III.3.3	Influence du type de four	105
i	Résultats expérimentaux	105
ii	Effet de la radiation UV	106
iii	Effet de la rampe	107
III.4	Contamination en volume	111
III.4.1	Etude de la cinétique	111
III.4.2	Mécanisme de réaction dominant	113

<u>III.5 Conclusion</u>	114
<u>Chapitre IV : Stabilité du cuivre en site interstitiel</u>	118
<u>IV.1 Introduction</u>	120
<u>IV.2 Stabilité du cuivre interstitiel sous obscurité</u>	121
<u>IV.2.1 Résultats expérimentaux</u>	121
<u>IV.2.2 Discussion</u>	123
<u>IV.3 Stabilité du cuivre interstitiel sous l'effet de la lumière</u>	124
<u>IV.3.1 Notre approche TID</u>	124
<u>IV.3.2 Evolution du Cu_i sous faible intensité</u>	126
i <u>Mesure TID</u>	126
ii <u>Modèle théorique</u>	129
<u>IV.3.3 Evolution du Cu_i sous grandes intensités</u>	133
i <u>Influence de l'intensité de la lumière</u>	133
ii <u>Effet du niveau de Fermi</u>	136
<u>IV.4 Stabilité des complexes formés</u>	140
<u>IV.4.1 Cinétique de dissolution</u>	140
<u>IV.4.2 Modèle de dissolution</u>	143
i <u>Interaction cuivre – précipité</u>	143
ii <u>Application du modèle</u>	143
<u>IV.5 Conclusion</u>	148
<u>Chapitre V : Comportement du cuivre dans le matériau FZ</u>	152
<u>V.1 Introduction</u>	154
<u>V.2 Influence des paramètres du recuit</u>	154
<u>V.2.1 Démarche scientifique</u>	154
<u>V.2.2 Effet de la température du recuit</u>	155
<u>V.2.3 Effet de la durée du recuit</u>	159
<u>V.2.4 Influence de la vitesse de refroidissement</u>	161
<u>V.2.5 Discussion</u>	163
<u>V.3 Etude DLTS</u>	165
<u>V.4 Stabilité du cuivre interstitiel</u>	166

<u>V.5 Conclusion</u>	168
<u>Conclusion Générale</u>	170

Introduction générale

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. Ces avancées technologiques vont de paires avec une maîtrise quasi-parfaite de la qualité du matériau semiconducteur en terme de défauts et d'impuretés chimiques. 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 contaminations et risquent ainsi de dégrader les dispositifs intégrés. Les métaux de transition (Fe, Cu, Co, Ni) se classent parmi les impuretés les plus fréquemment observées en raison de leur mobilité et solubilité élevées dans le silicium. De nombreuses études ont été réalisées pour évaluer l'effet de la présence des impuretés métalliques dans les dispositifs microélectroniques. Il en ressort en particulier que la tolérance des dispositifs à une contamination métallique diminue sensiblement avec leur taille jusqu'à atteindre des valeurs aussi faible que 10^{10} at/cm² (dans le cas du fer par exemple).

Les progrès de la microélectronique ont amené les industriels à développer les premières puces utilisant le cuivre comme élément d'interconnexion électrique. Le choix du cuivre est lié à ses conductivités électrique et thermique élevées, qui permettent à terme de diminuer la dissipation thermique par effet joule. Le cuivre engendre cependant un risque supplémentaire de contamination métallique qui doit être maîtrisé. Ce constat est à l'origine d'un regain d'intérêt pour l'étude du cuivre dans le silicium et les techniques de caractérisation associées. Le comportement du cuivre dans le silicium est complexe. Il a tendance à interagir avec les différents défauts présents dans la matrice pour former des défauts électriquement actifs. La réactivité du cuivre dans le silicium dépend de plusieurs paramètres tels que l'influence de l'état de surface et la qualité cristalline du matériau, la position du niveau de Fermi ou encore la présence de porteurs libres photo-générés.

L'objectif principal de cette thèse est d'étudier les propriétés physiques du cuivre dans le silicium en utilisant la technique de drainage ionique transitoire (TID pour Transient Ion Drift) comme outil de détection. En particulier, nous avons étudié à la fois la durée de vie du cuivre en site interstitiel en sursaturation, les cinétiques de formation et de dissolution de précipités de cuivre ainsi que l'influence de porteurs minoritaires photo-générés. Le travail

effectué est présenté en cinq chapitres. Dans le premier chapitre, nous exposerons le comportement des impuretés métalliques dans le silicium, et en particulier le cuivre. Nous discuterons ensuite les enjeux technologiques quant à la détection du cuivre à l'état de trace dans le silicium. Nous aborderons enfin le comportement complexe du cuivre dans le silicium.

Le second chapitre, s'articule sur le principe de la technique TID ainsi que sur le modèle théorique décrivant les mécanismes physiques mis en jeu lors des mesures. Un premier travail d'automatisation de la technique TID a été nécessaire pour une utilisation optimale et surtout pour améliorer la détection limite de la technique. Une sonde à mercure a été utilisée pour établir le contact métal – semiconducteur, le but étant de minimiser la durée de préparation des échantillons. Une méthode de double impulsion a été introduite pour différencier le signal TID des autres signaux qui peuvent interférer avec le signal d'origine.

L'utilisation de la technique TID pour la détection du cuivre sous toutes ses formes (surface, complexes, précipité, ...) nécessite un traitement thermique adapté (activation) qui permet de transférer le cuivre dans l'état interstitiel. Le troisième chapitre sera consacré à l'optimisation de la cinétique d'activation qui permettra de minimiser le bilan thermique et de maintenir le risque de contamination supplémentaire associé au pré-traitement thermique à un niveau acceptable.

Des études récentes ont montré que l'activité de recombinaison du cuivre est modifiée par la présence de porteurs minoritaires photo-générés. Cette caractéristique a été utilisée pour développer une nouvelle méthode électrique pour la détection du cuivre à l'état de trace. Le mécanisme physique mis en jeu reste toutefois controversé ce qui nous amène à étudier l'évolution du cuivre interstitiel par TID sous illumination. Cette étude fera l'objet du quatrième chapitre.

La dernière partie du manuscrit sera consacrée à l'étude du comportement du cuivre dans le silicium de type FZ (Fusion de Zone). L'utilisation de la sonde à mercure nous a permis de mettre en évidence l'existence d'une interaction entre le cuivre interstitiel et les défauts de nature lacunaire. Cet aspect complique la détection quantitative du cuivre par la TID ce qui a nécessité une étude de la cinétique d'activation.

Enfin, nous donnerons une conclusion générale sur ce travail et des perspectives de travaux qui pourraient être poursuivis dans l'avenir.

Chapitre I : Contexte scientifique

I.1 Impuretés dans le silicium

I.1.1 Enjeu technologique

L'industrie des semi-conducteurs a connu une évolution constante 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. Ce constat exige une très faible densité de défauts dans les zones électriquement actives. Les méthodes de croissance du silicium sont actuellement suffisamment bien maîtrisées pour assurer la qualité cristalline et la pureté chimique requise. Cependant, la réalisation de ces composants nécessite une succession de procédés mécaniques, chimiques et thermiques qui sont des sources potentielles de contaminations [1]. Les métaux de transition (Fe, Cu, Co, Ni) se classent parmi les impuretés les plus fréquemment observées dans le silicium en raison de leur mobilité et solubilité élevées dans le silicium.

De nombreuses études ont été réalisées pour évaluer l'effet de la présence des impuretés métalliques dans les dispositifs microélectroniques. L'impact de ces défauts sur les performances et le rendement dépend fortement du type du dispositif (composants bipolaires, MOS, cellule solaire photovoltaïque, ...) et de la nature du défaut. Selon que les impuretés des métaux de transition sont dissoutes ou sous forme de précipités et / ou de complexes dans le silicium, leur présence peut être à l'origine de courant de fuite (jonction PN) ou de faible tension de claquage (oxyde : MOS) [1]. Les métaux de transition dissous dans le silicium introduisent généralement des niveaux d'énergie profonds dans la bande interdite du matériau. Selon les sections efficaces de capture des porteurs libres et de la position énergétique, les impuretés peuvent agir comme centre de recombinaison - génération ou comme centre de piégeage. Il en résulte une réduction notable de la durée de vie des porteurs minoritaires, qui dans les composants photovoltaïques, engendre une baisse du rendement. La réduction de la tension de claquage est souvent observée lorsque les impuretés s'accumulent à l'interface Si / SiO₂ [2, 3].

Les progrès de la microélectronique ont amené les industriels à développer les premières puces utilisant le cuivre comme élément d'interconnexion électrique. Le choix du cuivre est

lié à sa conductivité électrique et thermique élevées, qui permettent à terme de diminuer la dissipation thermique par effet joule. Le cuivre engendre cependant un risque supplémentaire de contamination métallique qui doit être maîtrisé. Ce constat est à l'origine d'un regain d'intérêt pour l'étude du cuivre dans le silicium et les techniques de caractérisation associées.

Avant son introduction comme élément d'interconnexion dans l'industrie microélectronique, environ 30 % des défaillances observées au cours du procédé de fabrication ont été attribuées à une contamination accidentelle en cuivre [4]. L'impact de cette contamination varie d'un composant à un autre et dépend du procédé de fabrication (histoire thermique, nature du substrat, ...).

Le cuivre peut s'accumuler à l'interface Si/SiO₂ ou diffuser à travers l'oxyde en entraînant un abaissement de la rigidité diélectrique [5, 6]. Cette baisse dépend de la dimension du dispositif et de l'épaisseur de l'oxyde. Alors que Ramappa *et al.* [7] ont montré qu'une contamination en surface de l'ordre de 10¹¹ à 10¹³ at./cm², pour des épaisseurs d'oxyde respectives de 4,5 nm et 7,5 nm, peut être tolérée, Hiramoto *et al.* [8] ont constaté une dégradation de l'oxyde, de 25 nm d'épaisseur, dès 5 × 10¹² at./cm². D'autres travaux de Burte *et al.* [9] ont montré que pour une épaisseur d'oxyde analogue, une concentration du cuivre en surface aussi faible que 10¹⁰ at./cm² affecte la qualité électrique de l'oxyde. Cette dispersion du seuil de tolérance du dispositif, face à la contamination du cuivre, est liée aux conditions expérimentales qui diffèrent selon les auteurs et au comportement complexe du cuivre dans le silicium.

Le cuivre peut également être à l'origine d'une augmentation du courant de fuite dans les jonctions PN [10]. Cette augmentation est favorisée par la présence de précipités de cuivre au niveau des interfaces. Les précipités de petites tailles introduisent des niveaux profonds dans la bande interdite du silicium [11, 12] créant ainsi des centres de recombinaison - génération pour les porteurs minoritaires.

Pour les cellules photovoltaïques à base de silicium monocristallin, une concentration d'impuretés de cuivre relativement élevée, de l'ordre de 10¹⁴ à 10¹⁶ at./cm³, peut être tolérée [13, 14]. Ce comportement est lié aux dimensions macroscopiques des cellules ; ainsi une présence dispersée de précipités de cuivre ne devrait pas avoir de répercussion notable sur la

collecte des porteurs photo-générés. D'autre part, les impuretés de cuivre dissoutes ne constituent généralement pas un centre de recombinaison efficace et n'affectent donc que faiblement la durée de vie des porteurs. Dans le silicium multicristallin, le comportement du cuivre est influencé par les différents défauts ou impuretés résiduels. Son activité électrique dépend, dans ce cas, très fortement des complexes formés, eux-mêmes dépendent de l'histoire thermique du matériau. La tolérance dans le silicium monocristallin ne peut donc être extrapolée au matériau multicristallin.

En règle générale, la contamination métallique constitue une menace coûteuse pour l'industrie des dispositifs. En raison de la miniaturisation des composants microélectroniques et de l'introduction du cuivre dans la chaîne de fabrication, la tolérance en terme de contamination ne cesse de décroître. Ce constat nécessite une gestion efficace de la contamination métallique afin de minimiser leur effet néfaste dans les dispositifs.

1.1.2 Gestion de la contamination du cuivre

Trois voies de gestion sont utilisées pour minimiser l'effet de la contamination due au cuivre dans les dispositifs :

- Le contrôle systématique de la contamination du cuivre, sur des plaquettes témoins subissant les différentes étapes critiques du processus de fabrication, par des méthodes de détection suffisamment sensible.
- Le recours à des barrières de diffusion (couche mince de matériau réfractaire) pour éviter la diffusion du cuivre vers les zones actives du dispositif,
- Le piégeage sélectif (Gettering) qui permet de réduire la nocivité des impuretés encore présentes dans le matériau.

i Détection du cuivre à l'état de trace

Le besoin de contrôler la contamination du cuivre dans le silicium et l'oxyde a amené les chercheurs à développer des outils expérimentaux d'analyse et de caractérisation très sensibles. Nous citerons, ci-dessous, les techniques les plus utilisées en se limitant à indiquer leurs avantages et leurs inconvénients pour la détection du cuivre dans le silicium. Nous distinguerons entre les techniques courantes et celles qui sont en voie de développement et de recherche.

- Techniques courantes

L'analyse par la spectrométrie de fluorescence X à réflexion totale (TXRF pour Total X-Ray Fluorescence) est une technique utilisée principalement pour contrôler la contamination en surface et / ou proche de la surface (épaisseur <10 nm). Elle se caractérise par une irradiation sous incidence rasante et par une profondeur de pénétration n'excédant pas quelques nanomètres. Il s'agit d'une technique très attractive, largement utilisée dans l'industrie car elle fournit simultanément la concentration surfacique de différentes impuretés. Elle est donc non exclusive au cuivre. Une détection limite de l'ordre de 10^9 at./cm² a été récemment atteinte par Yamada *et al.* [15]. La concentration du cuivre en volume peut être estimée par TXRF après diffusion vers la surface lors d'un stockage à température ambiante ou après un recuit à basse température [16, 17]. Néanmoins, les impuretés piégées en volume échappent à cette mesure.

La contamination du cuivre peut être également détectée par des méthodes spectroscopiques telles que la spectroscopie de masse (ICPMS pour Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometer) ou la spectroscopie d'absorption atomique en four à graphite (GF-AAS pour Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy) [16, 18]. Ces méthodes sont généralement associées à une dissolution et à une collecte de l'oxyde du silicium ou des premières couches du silicium ; elles sont donc de nature destructives. Les techniques spectroscopiques peuvent atteindre une détection limite de l'ordre de 10^{10} at./cm², par contre elles n'ont pas de résolution latérale et sont coûteuses en temps. Des techniques telles que la spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS pour Secondary Ion Mass Spectroscopy) et

la spectroscopie Auger (AES pour Auger Electron Spectroscopy) ne sont pas bien adaptées pour la détection de cuivre à l'état de trace à cause de leur limite de détection qui est supérieure à la détection limite requise.

- Techniques électriques et en voie de développement

Les techniques de caractérisation électriques basées sur la dynamique des porteurs libres telles que la décroissance de la photoconductivité (μ -PCD pour microwave Photoconductivity Decay) ou la photo-tension de surface (SPV pour Surface PhotoVoltage) sont des techniques connues pour leur détection limite très faible. Cette particularité est liée à la longueur de diffusion et à la durée de vie des porteurs minoritaires qui sont très sensibles à la présence de certaines impuretés métalliques (électriquement actives) [19]. Il s'agit de techniques d'analyses autorisant une plus grande flexibilité par rapport aux autres techniques analytiques standards (non destructives, mesures cartographiques, ne nécessitant pas une préparation des échantillons). Le cas du fer est particulièrement significatif. En effet, des techniques commerciales basées sur la longueur de diffusion sont capables de détecter des concentrations volumiques en fer sur des plaquettes de silicium, de l'ordre de 10^9 at./cm³ et ceci avec une résolution spatiale millimétrique. Une compréhension avancée du comportement du fer dans le silicium a autorisé une telle percée. Dans ce cas particulier, l'interaction entre le fer interstitiel et le dopant accepteur est utilisée pour identifier la part du signal électrique (due à la réduction de la durée de vie) induite par la présence du fer [20]. Le comportement complexe du cuivre entrave le développement de méthodes analogues. Une détection quantitative de la contamination du cuivre présente dans le matériau est très difficile. Cette difficulté est liée à une présence probable, dans le silicium, de multiples défauts électriquement actifs dus au cuivre. Récemment, une nouvelle méthode, rapportée par Ramappa *et al.*[21], basée sur une réaction activée optiquement impliquant la présence du cuivre dans le silicium, constitue une opportunité pour la détection du cuivre par des moyens électriques. Avec cette méthode, l'activité de recombinaison du cuivre est modifiée par la présence de porteurs minoritaires photo-générés, ce qui permet, en principe, de distinguer la présence du cuivre des autres défauts recombinants. Nous allons aborder, plus en détail, cet aspect dans la dernière partie de ce chapitre.

La spectroscopie des niveaux profonds (DLTS pour Deep Level Transient Spectroscopy) est une technique électrique reposant sur la mesure des taux d'émission et de capture des porteurs de charge par des défauts en fonction de la température. Elle permet de déterminer la position énergétique et la section efficace de capture des défauts. La concentration de l'impureté peut être établie avec une détection limite inférieure à 10^{11} at./cm³ à condition que la nature chimique du défaut liée à la position énergétique soit identifiée. Le comportement complexe du cuivre empêche encore l'utilisation de cette technique pour la détection. Tous les niveaux profonds attribués au cuivre dans le silicium dépendent de l'histoire thermique de l'échantillon, et ne sont donc pas représentatifs de la concentration totale du cuivre.

Récemment, une technique dite de drainage ionique transitoire (TID pour Transient Ion Drift), qui dérive de la technique DLTS, a été développée par Heiser *et al.* [22]. Elle a été utilisée pour étudier le comportement du cuivre dans le silicium. La technique TID exploite les signaux capacitifs induits par le déplacement des ions de cuivre sous l'influence d'un champ électrique interne. Cette méthode n'exige pas une bonne compréhension de l'activité électrique des défauts de cuivre. Il faut néanmoins que la totalité du cuivre soit sous forme interstitielle. Un traitement thermique préliminaire est nécessaire pour effectuer cette transformation et pour utiliser cette technique comme un outil de détection du cuivre. La grande sensibilité des mesures capacitives devrait permettre à cette technique d'atteindre une détection limite analogue à celle de la méthode DLTS. La technique TID constitue l'outil principal de notre thèse où un travail d'automatisation a été réalisé. Une description plus détaillée de la méthode sera présentée au deuxième chapitre.

ii Barrière de diffusion

Les barrières de diffusion, introduites en technologie microélectronique, sont constituées de couches minces d'un matériau réfractaire, entre le silicium et les interconnexions, empêchant toute diffusion du cuivre vers les zones actives du dispositif (Figure I-1). L'épaisseur de ces couches ne doit pas dépasser quelques dizaines de nanomètres afin de garder les avantages potentiels de la nouvelle technologie. Ces couches doivent être totalement intégrées dans la fabrication du composant, il faut qu'elles maintiennent donc leurs caractéristiques tout au long du procédé de fabrication et du fonctionnement du circuit. Une

barrière de diffusion efficace devrait, en principe, résister aux différents traitements thermiques associés à la fabrication du composant (aux alentours de 500°C selon la technologie employée).

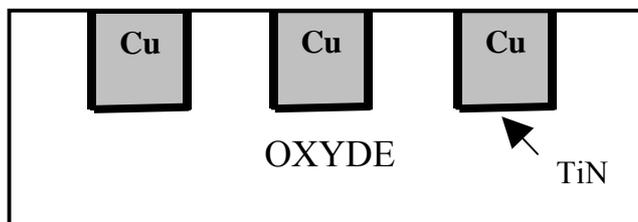


Figure I-1 : Exemple schématique d'une barrière de diffusion.

Les nombreuses études réalisées sur les barrières de diffusion ont porté sur la nature chimique du matériau réfractaire approprié (W, Ta-Si, Ta-N, Ta-Si-N, Ti-N, ...), sur l'épaisseur de la couche minimum, sur la morphologie et enfin sur l'imperméabilité de ces métaux réfractaires face à la diffusion du cuivre au cours des procédés de fabrication. En effet, les barrières de diffusion subissent différents traitements thermiques et chimiques qui peuvent modifier leur structure microscopique et donc dégrader leur imperméabilité au cuivre.

Pour évaluer la qualité d'une barrière, il est nécessaire de savoir quantifier le flux d'atomes de cuivre qui diffusent à travers la barrière vers le volume. A défaut de méthodes standard appropriées pour la détection du cuivre à l'état de trace dans le silicium, les chercheurs ont recours à des méthodes indirectes et qualitatives (dégradation de dispositif, apparition de courant de fuite, variation de la résistivité, ...). L'utilisation de la technique TID, comme outil de détection, peut constituer une autre approche non destructive pouvant fournir des informations quantitatives sur la contamination du cuivre à l'état de trace [23].

Les barrières de diffusion ne rentrent pas dans le cadre de notre travail. Cependant, pour côtoyer les progrès de la nouvelle technologie (miniaturisation), une minimisation de l'épaisseur des barrières sera nécessaire. Ce constat nécessite donc une bonne maîtrise des propriétés physiques du cuivre

iii Technique de piégeage (Gettering)

En dépit de la présence de barrière de diffusion, le risque d'une présence accidentelle des impuretés dans les composants n'est pas négligeable. Pour limiter leurs effets néfastes, les industriels font usage de techniques dites de piégeage ou « Gettering ». Ces techniques utilisent des zones de piégeage pour y ramener les impuretés et réduire leur présence dans les zones actives. Il s'agit d'un procédé thermique où le relâchement (ou dissociation) de l'impureté métallique de son état initial, sa diffusion à travers le cristal vers une zone appropriée, et enfin sa capture et sa stabilisation par des sites de piégeage préalablement formés constituent les trois étapes indispensables de toute procédure de gettinging (Figure I-2). Il y a différentes techniques de gettinging ; elles se distinguent par la nature de la zone de piégeage et le mécanisme physique mis en jeu.

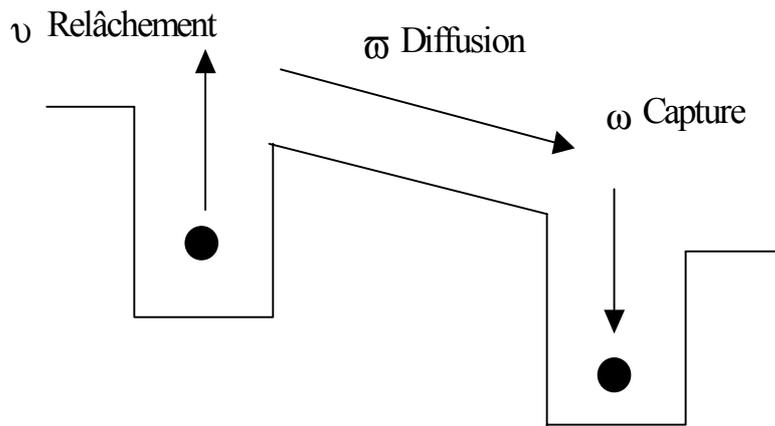


Figure I-2 : Principe du gettinging

On distingue le gettinging par ségrégation lorsque la redistribution des impuretés métalliques est contrôlée par un gradient de solubilité. Lorsque les zones de piégeage sont caractérisées par une solubilité limite de l'impureté supérieure à celle du silicium, une ségrégation de la zone active vers la zone de piégeage a lieu. Le recuit thermique est nécessaire pour dissocier les impuretés métalliques en impuretés mobiles et permettre leur diffusion vers les sites de piégeage. Le gettinging par relaxation se différencie par

l'introduction de zones de piégeage qui favorisent la formation de complexes stables ou de siliciures. En présence d'une sursaturation en impuretés, produite lors de la phase du refroidissement du matériau, un gradient de concentration s'établit entre la zone active et la zone de piégeage qui constitue le moteur du processus du gettering. Notons que les deux mécanismes de gettering (ségrégation et relaxation) peuvent, dans de nombreux cas, intervenir simultanément. L'optimisation et l'efficacité de ces techniques s'appuient nécessairement sur les connaissances en matière de propriétés physiques des impuretés métalliques à éliminer : leur diffusion, leur solubilité en équilibre avec les différentes phases externes et leur mécanisme de réaction avec les différents défauts présents dans le matériau. Notre travail sera limité au cas du cuivre pour lequel nous allons étudier les propriétés physiques.

I.2 Solubilité et diffusion du cuivre dans le silicium

I.2.1 Solubilité du cuivre

La solubilité des métaux de transition dans le silicium est définie comme étant la concentration du métal dissous en équilibre avec du siliciure du métal. La composition du siliciure des métaux de transition est de type MSi_2 ($M = Ti, Fe, \dots Ni$) à l'exception du cuivre qui est sous la forme Cu_3Si . La solubilité du cuivre dans le silicium a été étudiée par Hall et Racette en 1964 [24]. Ils ont mesuré la concentration du cuivre radioactif en utilisant un radio traceur. D'après leurs résultats, la concentration à l'équilibre C_0 du cuivre dans le silicium intrinsèque à des températures comprises entre $400^\circ C$ et $854^\circ C$, en présence du siliciure, peut être décrite par l'expression suivante :

$$C_0 = 5,10^{22} \times \exp\left(2,4 - \frac{1,49}{kT}\right) \text{ (cm}^{-3}\text{)} \quad \text{Eq. I-1}$$

où k est la constante de Boltzmann et T la température absolue. Notons que la solubilité du cuivre extrapolée à température ambiante, est de moins d'un atome par cm^3 . Weber [25] a confirmé ces résultats dans la gamme de température comprise entre $500^\circ C$ et $1300^\circ C$. Il a montré que le cuivre présente la solubilité la plus élevée parmi tous les métaux de transition, dans le silicium (Figure I-3). En outre, il a développé un modèle décrivant quantitativement la

solubilité des métaux de transition dans le silicium prenant en considération les différentes phases formées avant et après la température de l'eutectique du système binaire respectif. Il en a conclu que la solubilité des métaux de transition pourrait être classée en deux groupes distincts selon l'énergie de formation du métal $\Delta H_{\text{métal}}^s$. Le premier groupe inclut le Cr, Mn, Fe et le Co avec une énergie de formation égale à $\Delta H_{\text{métal}}^s = 2,1 \text{ eV}$; le second groupe inclut le Ni et le Cu avec $\Delta H_{\text{métal}}^s = 1,5 \text{ eV}$.

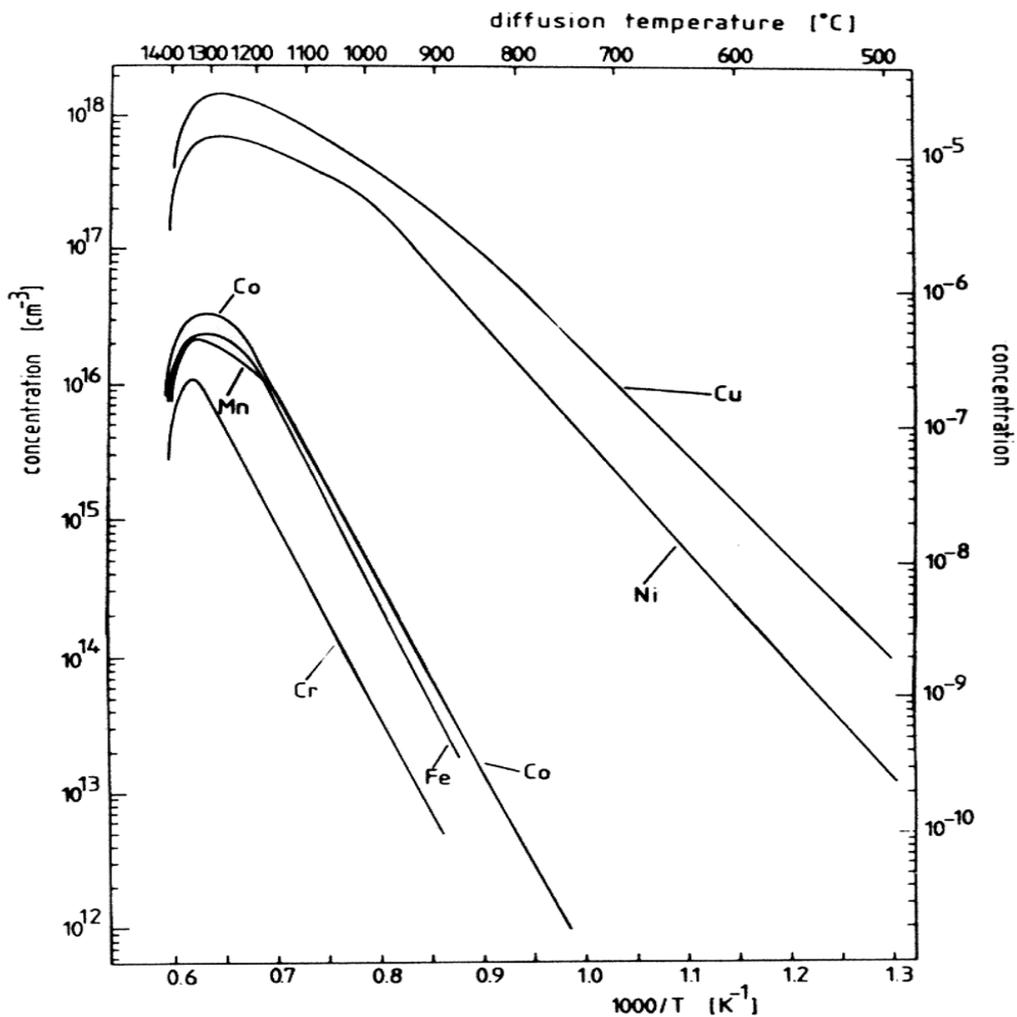


Figure I-3 : Solubilité limite des métaux de transition 3d donnée par Weber [25].

En se basant sur des mesures de la résistivité et sur la dépendance du niveau de Fermi de la solubilité à l'équilibre, Hall et Racette [24] ont montré que, dans la gamme de température étudiée, la majorité des atomes du Cu sont chargés positivement. La grande mobilité de ces

atomes leur a permis de déduire qu'il s'agit d'atomes de Cu en sites interstitiels. A haute température, tous les atomes sont en sites interstitiels. La fraction du cuivre substitutionnel Cu_s ne devient importante, que pour des matériaux très fortement dopés ($>10^{19}$ at./cm³) de type n. En raison de la diminution de la solubilité en fonction de la température, le cuivre interstitiel se place, à température ambiante, dans une situation hors équilibre caractérisée par un degré de sursaturation élevé. Pour atteindre l'état d'équilibre, il aura tendance soit à précipiter ou à former des complexes stables en volume soit à diffuser vers la surface. Ce comportement du cuivre à température ambiante va à l'encontre du principe d'analyse de la méthode TID, qui nécessite la présence du cuivre sous sa forme interstitielle (chapitre 2). L'utilisation de cette technique, comme un outil de détection, nécessite une vitesse de refroidissement capable de figer la totalité du cuivre présent en volume. Elle définit la fraction interstitielle du cuivre par rapport à la concentration totale en volume.

1.2.2 Diffusion du cuivre dans le silicium

Le terme diffusion est relatif aux déplacements individuels des atomes, sous l'action de la température, à l'intérieur du réseau cristallin, qui aboutit à un transfert de matière. Les principaux mécanismes de diffusion sont la diffusion interstitielle et substitutionnelle. Les métaux de transition 3d diffusent via le mécanisme interstitiel [1, 25, 26] au cours duquel l'impureté "saute" de proche en proche de site interstitiel en site interstitiel. Ce mécanisme conduit à des coefficients de diffusion élevés. La diffusion interstitielle est souvent ralentie par des interactions de l'espèce diffusante avec les autres impuretés présentes (en particulier les dopants) conduisant ainsi à la formation de complexes plus ou moins stables et à une réduction importante du coefficient de diffusion effectif. En allant vers les éléments lourds, la fraction substitutionnelle des métaux 3d devient significative (ceci a été observé dans le cas du Mn, Co, Ni, et Zn). Dans ce cas, nous avons un mécanisme de diffusion substitutionnel qui met en jeu des défauts ponctuels. Ces défauts sont soit des lacunes (sites vacants dans le réseau), soit des auto-interstitiels (atomes de silicium en surnombre dans le réseau). Conformément aux mécanismes de diffusion interstitiel, les impuretés métalliques diffusent beaucoup plus vite que les impuretés dopantes tels que le Bore et le Phosphore, qui elles diffusent par mécanisme substitutionnel.

Le coefficient de diffusion du Cu dans le silicium de type-p fortement dopé au bore (5×10^{20} at./cm³), a été mesuré, à des températures comprises entre 400°C et 680°C, par Hall et Racette en 1964 [24]. Une énergie d'activation de 0,43 eV a été obtenue. Sa faible valeur leur a permis de conclure qu'elle est caractéristique d'une diffusion interstitielle du Cu. Pendant plus de 25 ans, la diffusion du cuivre décrite par l'enthalpie de migration de 0,43 eV a été couramment utilisée pour des besoins de modélisation concernant la diffusion du cuivre dans le silicium. Cependant, cette valeur a été remise en question suite à des expériences plus récentes [27, 28, 29]. Il convient de noter que Hall et Racette ont sous-estimé l'interaction entre les ions de Cu positivement chargés et les accepteurs. La formation de paires Cu-dopant a pour conséquence de freiner la mobilité du cuivre dans le silicium. En fait, seulement une fraction de la concentration totale du cuivre est mobile, le reste est temporairement piégé par les accepteurs.

Différents auteurs ont observé sur des échantillons de silicium contaminés au cuivre, ayant subi un traitement thermique à haute température suivi d'une trempe rapide, un défaut corrélé au cuivre dont le coefficient de diffusion est supérieur de plusieurs ordres de grandeur à celui extrapolé à température ambiante [30, 31]. En 1998, en se basant sur un modèle purement coulombien et en prenant en compte l'effet du couplage dans un matériau faiblement dopé, des mesures du coefficient intrinsèque de diffusion, par la méthode TID, ont abouti à une énergie d'activation de 0,18 eV [32]. Cette valeur est compatible avec celle du défaut observé et avec les résultats obtenus par Struthers [33] à haute température (Figure I-4). Elle est également en bon accord avec la valeur 0,24 eV estimée par des calculs d'ab-initio Hartree-Fock [34]. Le coefficient effectif de diffusion obtenu par Istratov *et al.* [32] est donné par l'expression suivante :

$$D_{eff} = \frac{3,0 \times 10^{-4} \times \exp(-0,18 / k_B T)}{1 + 2,584 \times 10^{-20} \times \exp(4990 / T) \times (N_a / T)} \quad (cm^2 s^{-1}) \quad \text{Eq. I-2}$$

où N_a est la concentration du dopant. Nous remarquons d'après l'expression (I-2), que le cuivre interstitiel reste très mobile à température ambiante. Il peut donc diffuser rapidement (au bout de quelques heures) à travers un échantillon de silicium, faiblement dopé au bore, de quelques centaines de microns d'épaisseur.

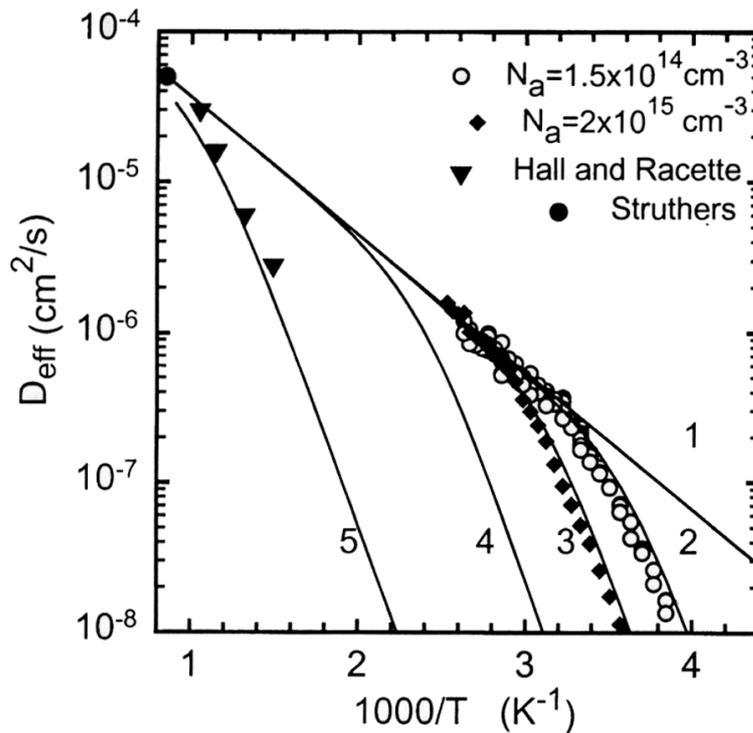


Figure I-4 : Coefficient effectif de diffusion du cuivre dans le silicium calculé pour différentes concentrations du dopant (droite) et celui mesuré par Istratov *et al.* ($N_a=1,5 \cdot 10^{14}$ at./cm³ et $N_a=2 \cdot 10^{15}$ at./cm³) [32], par Hall et Racette ($N_a=5 \cdot 10^{20}$ at./cm³) [3] et par Struthers [33]. La ligne (1) représente le coefficient intrinsèque de diffusion.

Notons que le coefficient intrinsèque de diffusion du cuivre dans le silicium à température ambiante est de l'ordre de $2,8 \times 10^{-7}$ cm²s⁻¹, supérieur de trois ordres de grandeur, au coefficient obtenu par Hall et Racette. Tout de même, malgré cette différence entre les deux coefficients, les valeurs de Hall et Racette restent valables pour des échantillons fortement dopés (Figure I-4) et dans la gamme de températures étudiées. En outre, le coefficient de diffusion intrinsèque défini par Istratov *et al.* a été obtenu dans le cas d'un silicium à faible concentration d'oxygène et de carbone. L'impact de ces deux éléments sur la diffusion du cuivre n'est pas encore clair, mais Mesli *et al.* [35] indiquent que cet impact reste très faible.

La grande diffusivité du cuivre interstitiel dans le silicium et sa configuration électronique peuvent favoriser son interaction avec les différents défauts présents en volume [36] donnant ainsi naissance à d'autres défauts ou à des complexes et à une activité électrique très complexe.

I.3 Activité électrique

Les données expérimentales, publiées ces dernières décennies sur les défauts électriquement actifs liés à la présence du cuivre, montrent une dispersion importante. De nombreux niveaux d'énergie profonds, corrélés à la présence du cuivre, ont été observés dans des matériaux contaminés [1, 11, 22]. Plusieurs d'entre eux sont probablement dus à des complexes contenant le cuivre, d'autres impuretés et/ou des défauts intrinsèques. La présence de ces défauts dépend considérablement de la qualité chimique et cristalline de l'échantillon, de son histoire thermique et des procédures de préparation. Néanmoins, quelques niveaux profonds ont été étudiés en détail et ont abouti à une identification structurale que nous allons détailler ci-dessous.

I.3.1 Cuivre interstitiel

Hall et Racette [24] ont montré, en mesurant la solubilité limite du cuivre dans du silicium fortement dopé, que le cuivre interstitiel est positivement chargé à haute température. Heiser *et al.* [22] ont confirmé, par la suite, ce résultat en mesurant la concentration du cuivre interstitiel dans le silicium de type-p par la technique TID. Une bonne corrélation entre leurs résultats et la solubilité limite du cuivre obtenue par Hall et Racette a été constatée (Figure I-5).

Les premières mesures de DLTS n'ont révélé aucun niveau reproductible lié à la présence du cuivre interstitiel [25, 37]. D'autre part, la variation du niveau de Fermi ne permet pas de changer l'état de charge du cuivre interstitiel [38]. Ce comportement indique que le cuivre interstitiel peut introduire un niveau très proche de la bande de conduction. Istratov *et al.* [39] ont observé récemment un niveau donneur proche de la bande de conduction, localisé à $E_C - 0,15$ eV, qu'ils ont attribué au cuivre interstitiel ou à un complexe incluant un atome de cuivre interstitiel. En conséquence, le cuivre interstitiel devrait réagir faiblement avec les porteurs minoritaires. Par ailleurs, la durée de vie élevée des porteurs minoritaires, observée généralement dans le silicium de type-p contaminé au cuivre, est en accord avec l'absence des centres de recombinaison associés au cuivre interstitiel.

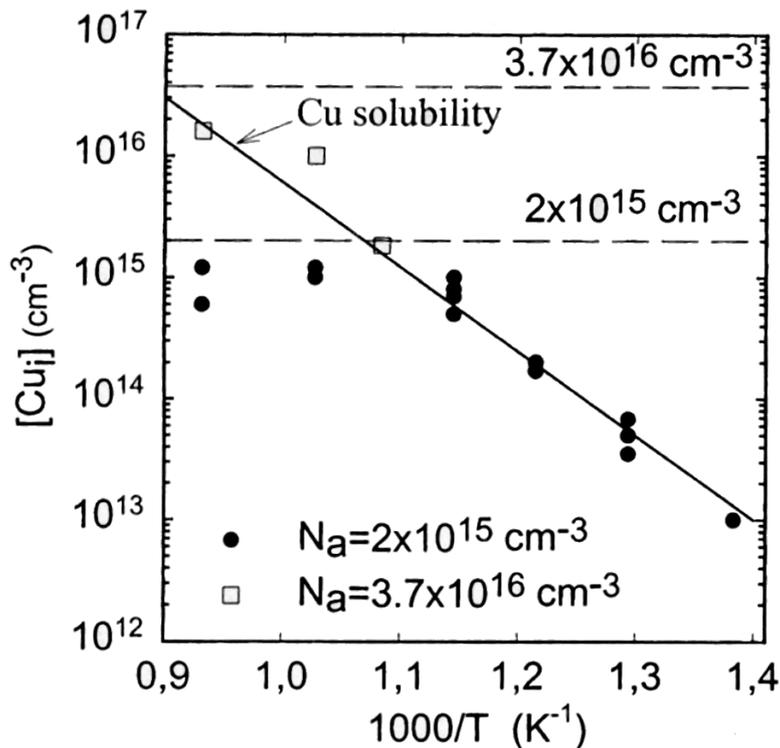


Figure I-5 : Concentration du cuivre mesurée en fonction de la température du recuit. La ligne droite représente la solubilité limite du cuivre dans le silicium [22].

I.3.2 Cuivre substitutionnel et complexes associés

Le cuivre substitutionnel Cu_s ne représente qu'une faible fraction d'atomes de cuivre, généralement moins de 0,1 % de la concentration à l'équilibre dans le silicium. Des calculs théoriques prévoient que le cuivre substitutionnel pourrait introduire plusieurs niveaux dans la bande interdite [40], ce qui a été confirmé par la suite par des mesures de DLTS. En effet, le Cu_s existe sous forme de quatre états de charge introduisant trois niveaux d'énergies dans la bande interdite du silicium [1, 41, 42]. Ces niveaux sont localisés à $E_V + 0,22$ eV ($Cu_s^{+/0}$), à $E_V + 0,46$ eV ($Cu_s^{0/-}$) puis à $E_C - 0,16$ eV ($Cu_s^{-/-}$) (Figure I-6).

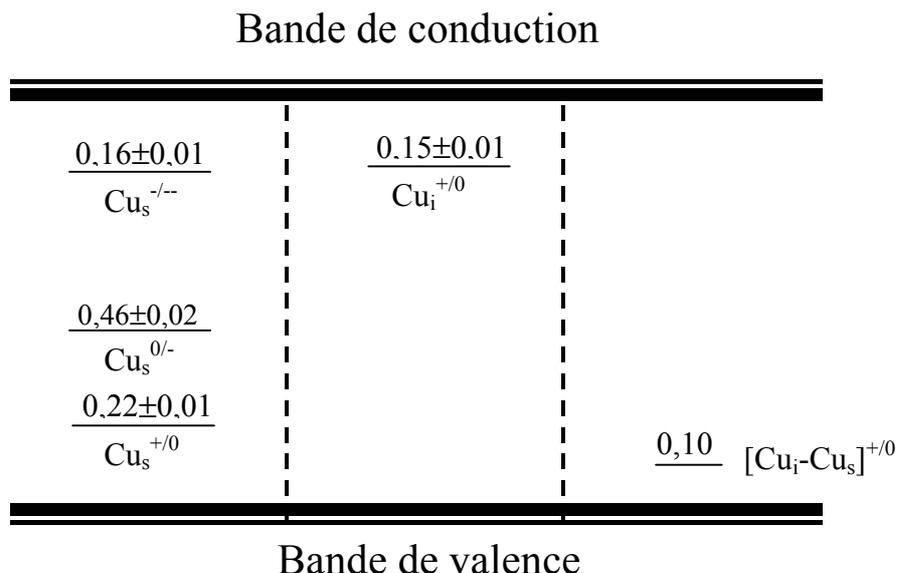


Figure I-6 : Diagramme de niveaux d'énergies (en eV) du cuivre dans le silicium, associés à des défauts reproductibles.

Le cuivre substitutionnel chargé négativement a aussi tendance à se lier au cuivre interstitiel chargé positivement pour former une paire $\text{Cu}_s\text{-Cu}_i$. La formation de ces paires introduit un niveau profond localisé à $E_V + 0,10$ eV [43]. Ce niveau a été corrélé à un pic de photoluminescence (PL), obtenu par Weber *et al.* [44] et par Nakamura *et al.* [45], situé à 1,014 eV.

Le cuivre substitutionnel Cu_s peut également former des complexes contenant un ou plusieurs atomes d'hydrogène (Cu-H et Cu-H_2) qui peuvent être introduits lors des différents traitements chimiques de la surface [46]. Les complexes formés introduisent quatre autres niveaux profonds (Figure I-7). Le défaut Cu-H est assigné à deux niveaux localisés à $E_C - 0,36$ eV et à $E_V + 0,54$ eV, alors que deux niveaux d'énergie $E_C - 0,25$ eV et $E_V + 0,27$ eV ont été attribués à la présence du défaut Cu-H_2 .

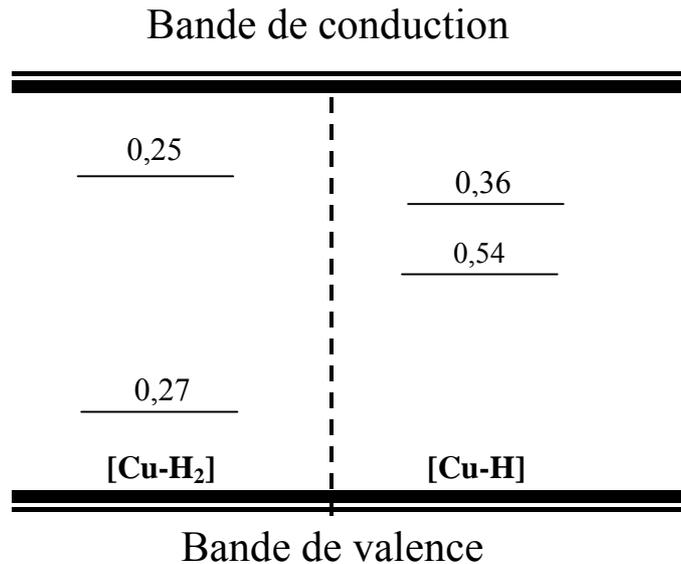


Figure I-7 : Diagramme de niveaux d'énergie (en eV) de complexes de cuivre, dans le silicium, associés à des atomes d'Hydrogène.

I.3.3 Autres complexes

D'autres niveaux profonds ont été observés dans le silicium de type-p ou n contaminé au cuivre. La plupart de ces niveaux sont instables au cours d'un recuit à une température moyennement élevée (50 - 300°C) [47]. Ceci indique la formation de complexes électriquement actifs comprenant des atomes de cuivre et d'autres impuretés. Nous pouvons citer la formation de paires Cuivre - Accepteur telles que Cu_i-B, Cu_i-Al et Cu_i-Ga électriquement neutres qui ont été déterminées par Prescha *et al.* [48]. Des calculs théoriques sur l'énergie d'interaction entre le cuivre interstitiel et les accepteurs (Al et Ga) ont confirmé la tendance du cuivre interstitiel à former des paires avec les accepteurs [36]. La formation d'autres paires Cuivre - Métaux de transition (Cu-MT) a été également identifiée, nous citerons le cas des complexes Cu_i-Pt, Cu_i-Au et Cu_i-Pd qui introduisent des niveaux profonds localisés à $E_V + 0,56$ eV, à $E_V + 0,42$ eV puis à $E_V + 0,32$ eV respectivement [49]. Aucune interaction n'a été observée, par contre, entre le cuivre interstitiel et le Ti ou le Fe.

1.3.4 Précipités de cuivre

Le cuivre interstitiel en sursaturation a tendance à précipiter en volume dans le silicium et à former du siliciure de cuivre Cu_3Si (Figure I-8). Cette précipitation est généralement plus rapide dans du silicium de type-n que du type-p [50, 51].

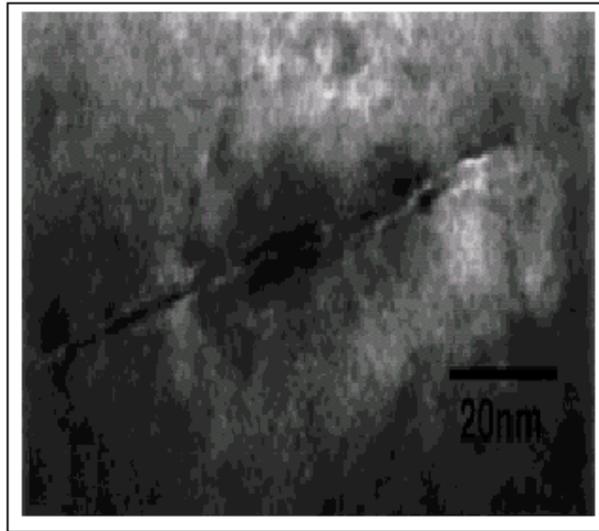


Figure I-8 : Images de la siliciure Cu_3Si obtenue par la microscopie électronique à transmission (MET) [52].

Les mesures de DLTS, sur des échantillons de silicium contenant des précipités de cuivre, montrent l'apparition d'un large pic dont la position et la largeur varient en fonction d'une part, du traitement thermique et de la vitesse de refroidissement [53] et d'autre part de la taille et de la structure des précipités du cuivre [37]. Wilshaw *et al.* [54] ont lié la forme des spectres DLTS observés à une présence probable d'une bande de niveaux d'énergie proche de la bande de conduction, générée par les précipités de cuivre. En se basant sur cette hypothèse, des simulations numériques ont été réalisées par Seibt *et al.* [55] en considérant la présence d'une bande d'énergie comprise entre $E_C - 0,15$ eV et $E_C - 0,45$ eV dans le gap, et en variant à la fois le taux d'émission et le taux de remplissage. Les résultats ont été comparés ensuite avec des mesures expérimentales effectuées sur des échantillons de silicium de type-n contenant de petits précipités ayant des épaisseurs et des diamètres compris respectivement entre 0,6 et 5 nm et 50 et 500 nm (Figure I-9). Les spectres simulés sont qualitativement en bon accord avec les résultats expérimentaux.

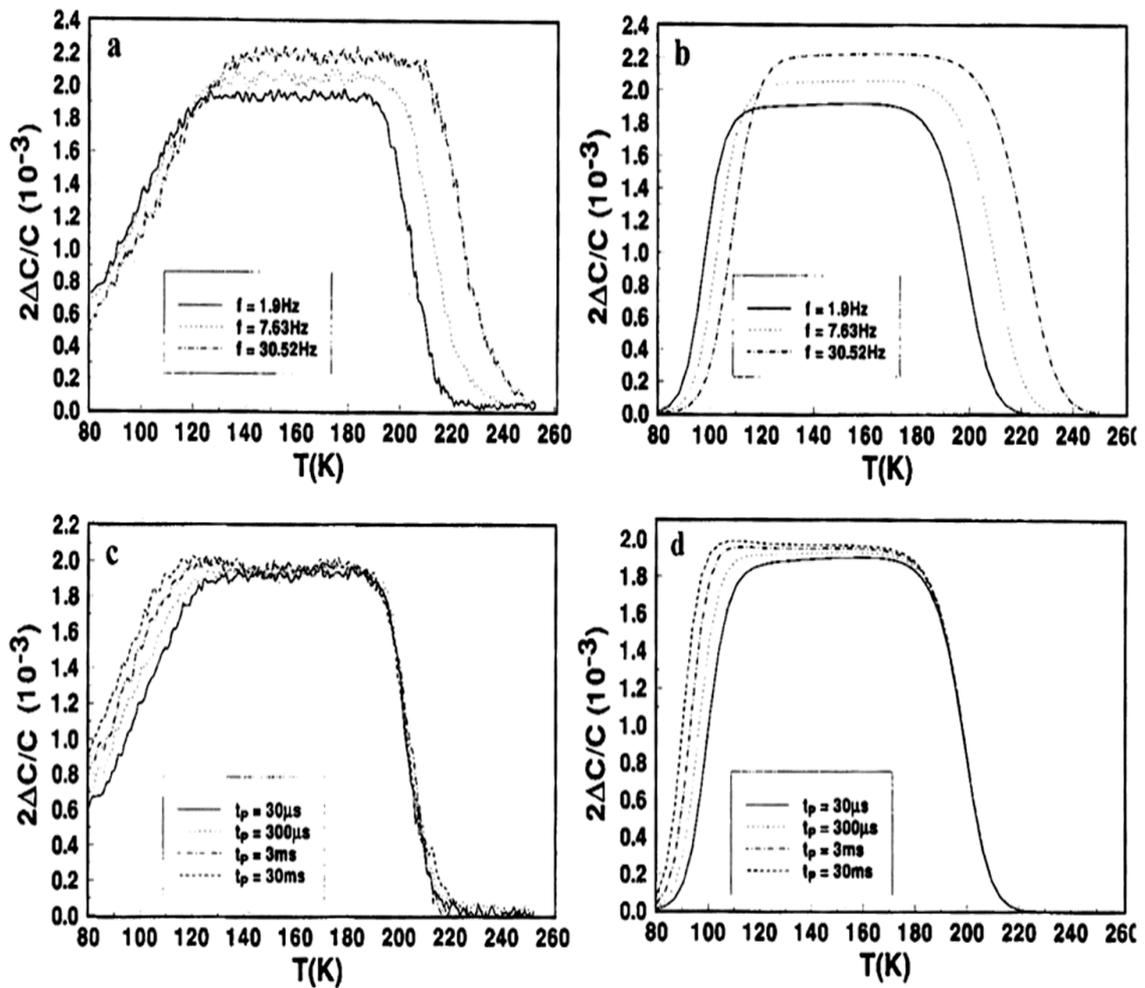


Figure I-9 : Spectre de DLTS de précipités de cuivre. (a) et (b) mesure et simulation obtenues pour différents taux d'émission. (c) et (d) mesure et simulation obtenues pour différents taux de remplissage [55].

Istratov *et al.* [11] ont confirmé ces résultats en localisant cette bande d'énergie proche du mi-gap, plus précisément entre $E_C - 0,40$ eV et $E_C - 0,15$ eV (Figure I-10). Ils ont montré également le caractère amphotère des précipités du cuivre avec un niveau de neutralité situé à $E_C - 0,20$ eV. En conséquence, dans le silicium de type-p ou faiblement type-n, les précipités de cuivre sont positivement chargés (niveau de Fermi est au-dessous du niveau de neutralité). Les précipités deviennent neutres ou négativement chargés si le niveau de Fermi est au-dessus du niveau de neutralité (type-n).

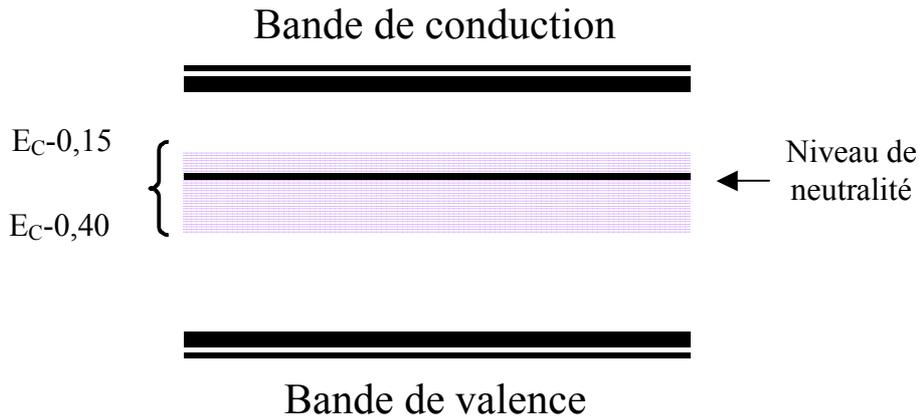


Figure I-10 : Une représentation schématique d'une bande de niveaux dans la bande interdite, introduite par la présence de précipités de cuivre de petites tailles.

En guise de conclusion préliminaire, la présence du cuivre dans le silicium est à l'origine de l'apparition de multitudes de défauts électriquement actifs. Le cuivre interagit avec différents défauts et impuretés présents dans le matériau formant ainsi des complexes ou agrégats (composés d'un ou de plusieurs atomes de cuivre). D'autre part, le cuivre interstitiel est faiblement actif, sa grande mobilité et sa solubilité élevée déterminent son évolution à température ambiante : précipitation en volume ou diffusion vers la surface (exo-diffusion).

I.4 L'évolution du cuivre dans le silicium à température ambiante

A température ambiante, les métaux de transition dissous en solution sont généralement en sursaturation et donc à priori métastables (solubilité limite négligeable à température ambiante). Pour établir l'état d'équilibre thermodynamique, les impuretés peuvent soit diffuser vers la surface et ainsi réduire leur concentration volumique, soit précipiter en volume en formant une phase plus stable. Une telle situation de sursaturation est souvent atteinte pendant le refroidissement suite à un traitement thermique. La vitesse de refroidissement et la présence éventuelle de défauts cristallographiques (tels que les dislocations où la précipitation est plus favorable) déterminent l'état d'équilibre final des impuretés. Dans le cas du cuivre, l'évolution à température ambiante dépend de plusieurs facteurs tels que la concentration totale du cuivre présent dans le volume, la qualité cristalline

du matériau et son état de surface. Dans la suite de ce chapitre, nous allons exposer le bilan des différents mécanismes proposés pour expliquer l'évolution du cuivre à température ambiante.

1.4.1 Précipitation du cuivre dans le silicium

La précipitation des métaux de transition dans le silicium est observée lorsque les trois conditions suivantes sont remplies [1] :

- une sursaturation de l'impureté,
- un coefficient de diffusion de l'impureté dans le silicium élevé,
- une faible vitesse de refroidissement,

Dans le cas d'un mécanisme de nucléation hétérogène, une présence de défauts cristallographiques est requise pour la formation de précipités de cuivre (siliciure Cu_3Si) dans le volume [56]. Cette formation du siliciure est accompagnée d'une expansion de volume de 150 %, une contrainte qui ne peut être relaxée que par l'émission d'un atome de Si interstitiel pour deux atomes de cuivre précipités. L'éjection des auto-interstitiels de silicium génèrent, à leur tour, des dislocations qui sont des sites de nucléation pour le cuivre [1, 55]. Un mécanisme répétitif de nucléation et de croissance des précipités de Cu s'établit alors dans le silicium.

La structure des précipités de cuivre dépend de la concentration totale de ce dernier, de la vitesse de refroidissement et de l'orientation cristallographique de l'échantillon [1]. En présence d'une concentration du cuivre élevée (de l'ordre de 10^{17} cm^{-3}) et pour une faible vitesse de refroidissement, il y a formation de précipités de taille microscopique distribués en ligne proche de la surface. Cette précipitation se fait au niveau des dislocations [57] qui peuvent être créées au cours des différents traitements de surface ou des recuits thermiques [58]. Ces défauts sont facilement observables par une méthode d'attaque chimique préférentielle (apparition d'un voile sur une surface polie : Haze test) [1]. Dans le cas d'une trempe rapide, il y a formation de précipités sous forme d'étoiles, ayant 30 à 200 nm de diamètre, entourés de dislocations (Figure I-11) et distribués de manière homogène en volume

[1, 52]. Des observations par microscopie électronique à transmission ont confirmé ces études en montrant qu'une trempe rapide donne effectivement naissance à une grande densité de petits précipités et qu'une trempe lente donne naissance à une faible densité de précipités de plus grande taille [11].

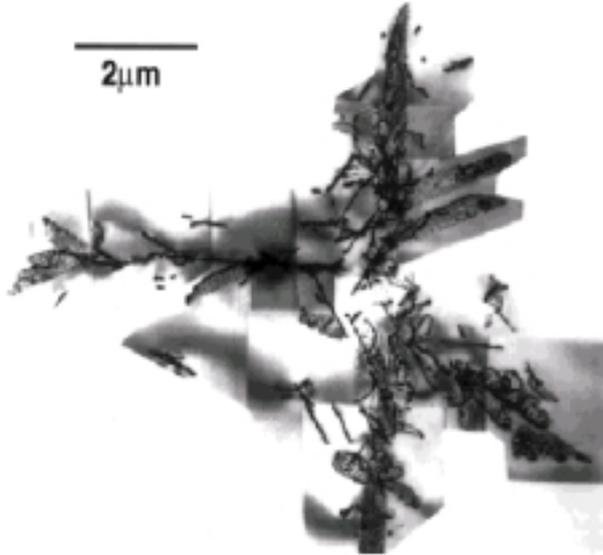


Figure I-11 : Images de colonnes de précipités de cuivre sous forme d'étoiles entourées par des dislocations obtenues par microscopie électronique à transmission (MET) [1, 52].

Heiser *et al.* [59] ont montré que, contrairement aux présuppositions acquises jusqu'à présent, la précipitation du cuivre n'est pas immédiate après ou au cours de la trempe, mais le cuivre peut rester en site interstitiel pendant au moins quelques heures à température ambiante. D'autres résultats de Shabani *et al.* [16] ont montré l'absence de ces précipités, pour des faibles concentrations de cuivre (de l'ordre de $10^{14} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), même après une longue durée de stockage à température ambiante. Dans ce cas, le cuivre est soit en volume sous forme interstitielle, soit accumulé en surface sans former pour autant des précipités. Ce comportement est lié à la position du niveau de Fermi et peut être décrit par un modèle électrostatique.

1.4.2 Influence du niveau de Fermi et modèle électrostatique

Heiser *et al.* [22] ont montré que la fraction de cuivre interstitiel, dans le cas d'un silicium de type-p fortement contaminé, ne dépasse jamais la concentration du dopant (Figure I-5). L'excédent en cuivre forme des complexes ou des précipités en volume au cours ou à la fin de la trempe. D'autres études sur la position du niveau de Fermi en fonction de la concentration de cuivre ont montré que la précipitation du cuivre a lieu si le niveau de Fermi est au-dessus d'un niveau de neutralité localisé à $E_C - 0,2$ eV (Figure I-12) [50, 51]. Remarquablement, cette valeur coïncide avec le niveau de neutralité des précipités de cuivre dans le silicium de type-n.

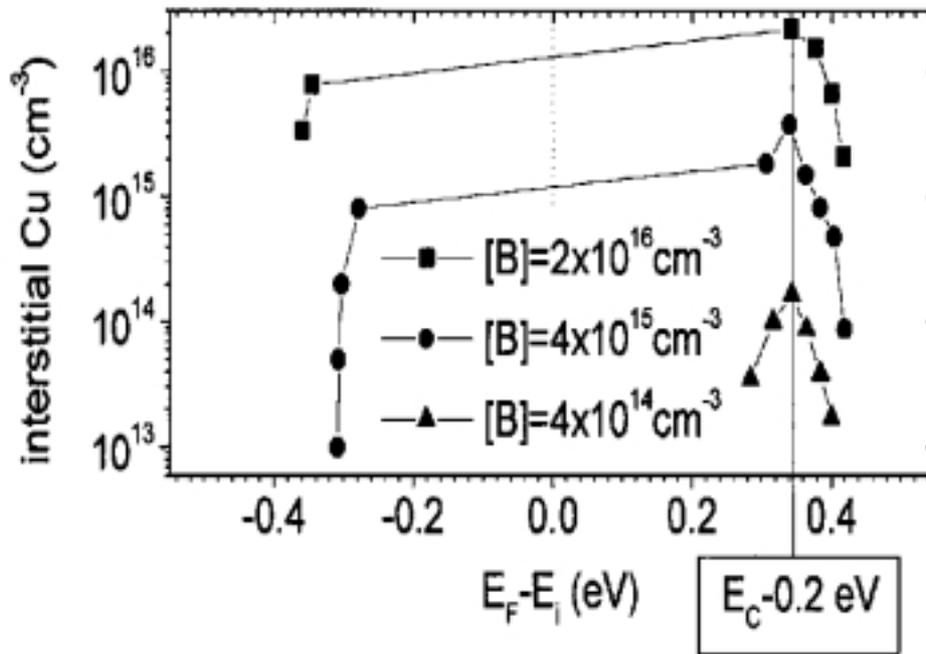


Figure I-12 : Concentration du cuivre interstitiel mesurée par TID, en fonction du niveau de Fermi, immédiatement après trempe. Le niveau de Fermi est calculé à partir de la concentration du dopant et celle du cuivre initialement introduit en volume [50].

Pour expliquer ce comportement, Flink *et al.* [50, 51] ont proposé un modèle nommé « modèle électrostatique » où l'évolution du cuivre en site interstitiel, à température ambiante, dans le silicium est contrôlée par l'interaction coulombienne entre le cuivre interstitiel chargé positivement et les précipités de cuivre en formation (Figure I-13). Lorsque le niveau de

Fermi est au-dessous du niveau de neutralité ($[Cu_i^+] < Na$), les précipités sont chargés positivement ce qui ralentit la cinétique de précipitation. Par contre, si le niveau de Fermi est au-dessus du niveau de neutralité ($[Cu_i^+] > Na$), les précipités deviennent neutres ou de charge négative, interagissant ainsi favorablement avec le cuivre interstitiel pour former des complexes. Ce modèle permet d'expliquer le comportement du cuivre dans le silicium de type-p et de type-n. La précipitation du cuivre est rapide dans le silicium de type-n et ceci indépendamment de la position du niveau de Fermi. Dans le cas du silicium de type-p, la précipitation est freinée tant que la concentration du cuivre interstitiel reste inférieure à celle du dopant. Notons que les précipités observés dans le silicium de type-p ou dans de type-n ont la même morphologie et révèlent la présence des mêmes bandes d'énergie dans le bande interdite [60].

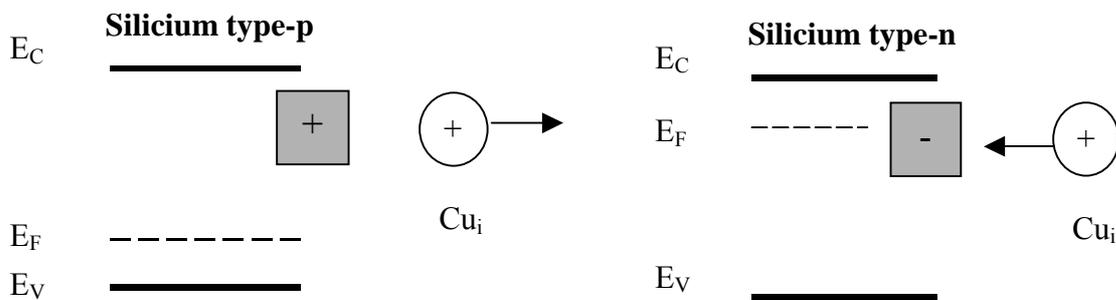


Figure I-13 : Illustration schématique du modèle électrostatique de la précipitation du cuivre dans le silicium [50]. Dans le silicium de type-p : les précipités sont chargés positivement. Dans le silicium de type-n, les précipités sont chargés négativement.

1.4.3 Exo-diffusion du cuivre

Lors d'une faible contamination en cuivre, la précipitation se ralentit et dans ce cas le cuivre finit par s'accumuler en surface (exo-diffusion). Shabani *et al.* [16] ont montré par des mesures de TXRF l'absence de formation de siliciure et de précipités de cuivre et ceci pour des concentrations volumiques autour de 10^{14} - 10^{15} at./cm³. Une exo-diffusion complète du cuivre, dans le silicium de type-p, à température ambiante est atteinte au bout d'une dizaine de jours. La cinétique de l'exo-diffusion du cuivre à différentes températures et à différentes

concentrations de dopants a été étudiée [61]. Les résultats montrent que la cinétique de l'exo-diffusion du cuivre dépend de l'état de surface et de la concentration du dopant [61, 62]. La variation du coefficient de diffusion avec la concentration du dopant (l'équation I-2) permet d'expliquer l'influence du dopage. Quant à l'influence de l'état de surface sur l'exo-diffusion du cuivre, elle fera l'objet d'un sous-chapitre à part.

Dans le silicium de type-n, il n'y a pas d'accumulation de cuivre en surface à température ambiante. Le modèle électrostatique précédemment décrit peut expliquer cette observation (absence de répulsion coulombienne et donc facilité de précipitation). Cependant, un traitement thermique à une température supérieure à 400°C favorise l'exo-diffusion du cuivre [16]. En effet, la température critique 400°C est proche de la température de dissolution des précipités estimée si le processus est limité uniquement par la diffusion du cuivre [63].

- *Effet de l'état de surface sur l'exo-diffusion du cuivre*

La durée requise pour atteindre une exo-diffusion complète du cuivre (dizaine de jours) est bien plus longue que la durée que mettent les atomes de cuivre pour diffuser à travers tout l'échantillon (quelques heures). Shabani *et al.* [16, 61, 62] et Flink *et al.* [50, 51] expliquent cet écart par l'existence d'une courbure de bande en surface (champ électrique) qui est typiquement de 100 – 300 mV. L'exo-diffusion est ainsi ralentie en présence d'une couche d'oxyde en surface qui joue le rôle de barrière de diffusion. D'autre part, Kitagawara *et al.* [64] ont montré, par des mesures de TXRF, qu'un dépôt de charge négative (corona charge) en surface du silicium de type-p, favorise la diffusion du cuivre vers la surface. Yli-Koski *et al.* [65] ont confirmé ces résultats en montrant que, selon le signe de la charge du dépôt, il est possible de freiner ou d'accélérer l'exo-diffusion du cuivre interstitiel lorsque la courbure de bande est de l'ordre de 0,8 eV et le champ électrique est orienté vers le volume. Ce résultat implique que les ions du cuivre ne forment pas de liaisons stables à l'interface Si/SiO₂ à température ambiante, car ils re-diffusent aisément de la surface vers le volume.

Il est intéressant de constater que lors d'un polissage mécano-chimique avec une solution cuivrée, le phénomène inverse peut avoir lieu (diffusion de la surface vers le volume) [1]. La courbure de bande peut d'un côté empêcher l'exo-diffusion en repoussant les ions du cuivre vers le volume ; et d'autre part favoriser l'introduction du cuivre lors du polissage mécano-

chimique. Nakahara *et al.* [66] ont rapporté effectivement que la diffusion du cuivre vers le volume est plus favorable en absence d'oxyde de la surface.

1.4.4 Influence de la lumière

L'effet de la lumière blanche sur le comportement du cuivre dans le silicium a été étudié par Henley *et al.* [67]. Ils ont suivi l'évolution de la longueur de diffusion suite à une « activation optique » et ceci en exposant un échantillon de silicium, contaminé au cuivre, à la lumière blanche. Les résultats montrent que contrairement au matériau de type-n où la variation de la longueur de diffusion est insensible à l'éclairement, elle est influencé significativement dans le silicium de type-p (Figure I-14).

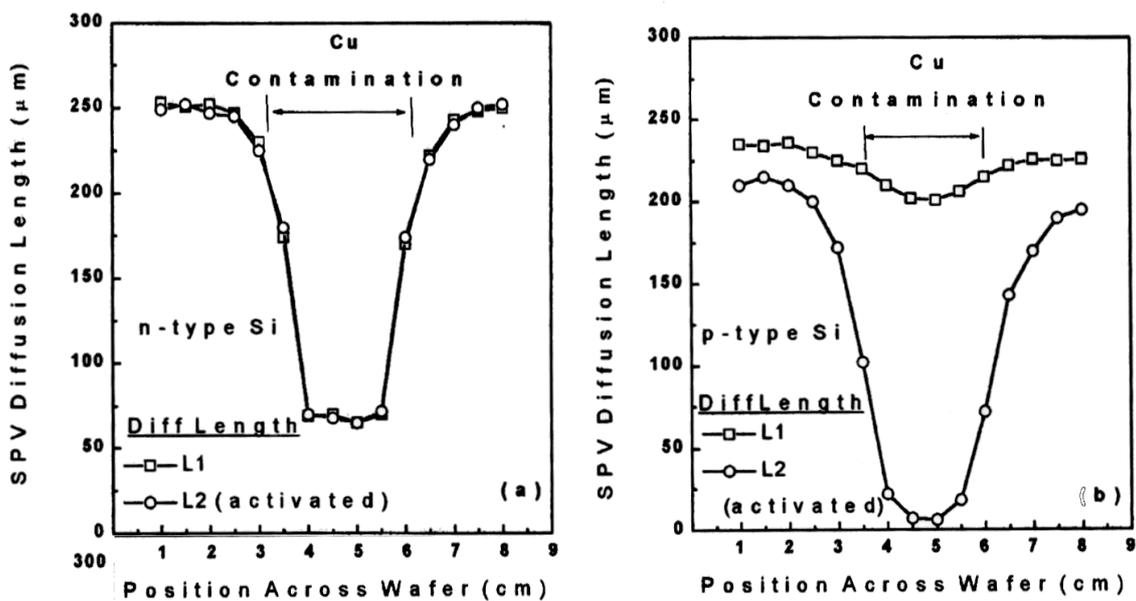


Figure I-14 : Effet de la contamination du cuivre sur la longueur de diffusion dans le silicium de type n (a) et dans le silicium de type-p (b) avant et après activation optique [67].

Ramappa *et al.* [68] ont appuyé ces résultats en montrant que la variation de la longueur de diffusion dépend de l'intensité de lumière (Figure I-15), et que cette variation devient plus prononcée en allant vers les hautes intensités ($7,5 \text{ W.cm}^{-2}$). Des études similaires, sur l'effet de la lumière sur le cuivre, ont été réalisées mais cette fois-ci en mesurant la durée de vie des

porteurs minoritaires sur des échantillons faiblement contaminés au cuivre et contenant des précipités d'oxygène par Ylikoski et al. [65, 69]. Les résultats montrent une chute de la durée de vie de 5 ms à 150 μ s dans un matériau de type-p après activation optique (grande intensité de lumière : 29 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$).

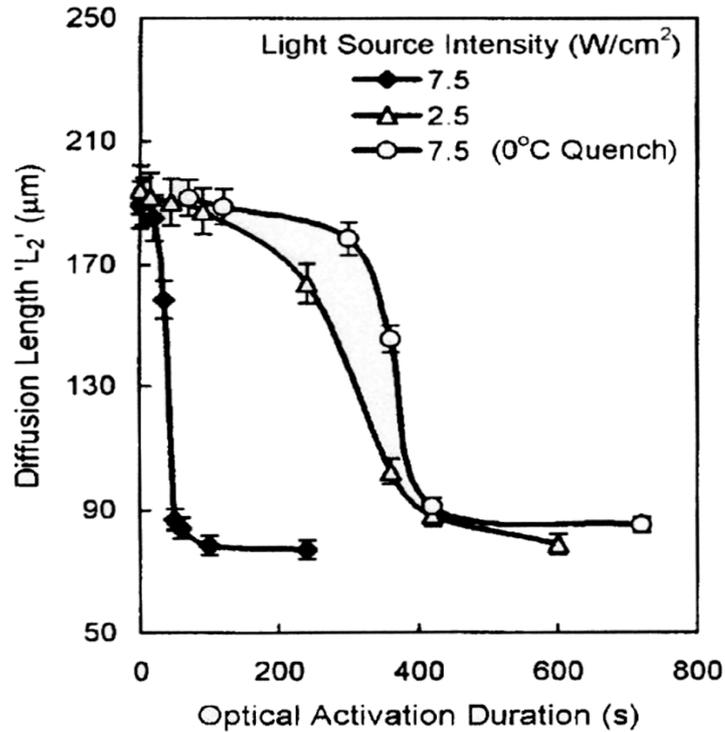


Figure I-15 : Effet de l'activation optique sur la longueur de diffusion des porteurs minoritaires pour différentes intensités de lumière dans du silicium de type-p contaminé au cuivre, [71].

Différentes interprétations ont été proposées pour expliquer ce comportement. La formation ou l'apparition de nouveaux défauts peuvent être responsables de la recombinaison des porteurs minoritaires (électrons) dans le silicium de type-p [70]. En effet, le cuivre, présent dans le silicium sous forme interstitielle, peut former au cours de l'activation optique des précipités ou des complexes électriquement actifs dégradant ainsi la longueur de diffusion. Le même phénomène a été observé après un traitement thermique à basse température (50 – 300°C) (Figure I-16) [71]. Ce résultat suppose que lors de l'activation optique et le traitement thermique à basse température, il y a formation du même défaut

responsable de la recombinaison des porteurs minoritaires dans le silicium de type-p contaminé au cuivre.

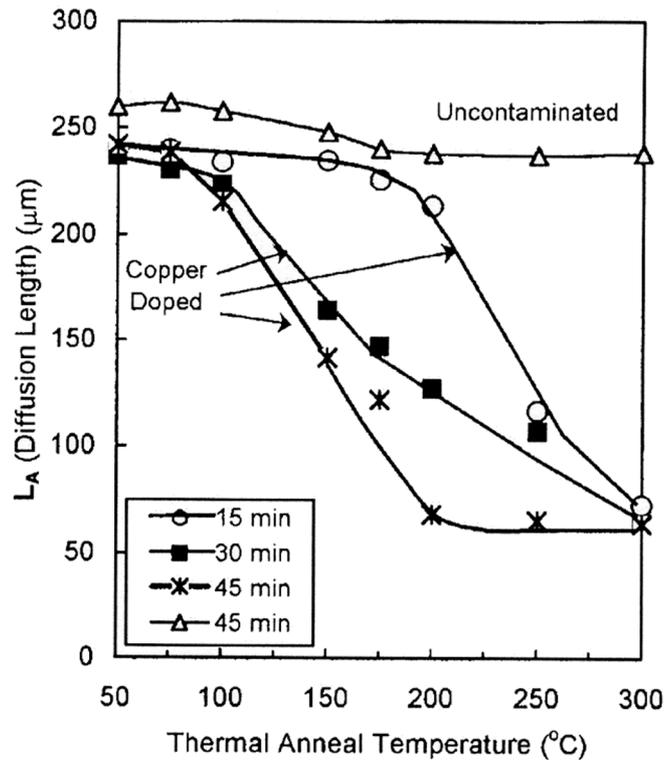


Figure I-16 : Effet du recuit à basse température sur la longueur de diffusion des porteurs minoritaires dans le silicium de type-p [71].

Yli-Koski *et al.* [65] soupçonnent une interaction coulombienne entre les précipités d'oxygène et les atomes du cuivre positivement chargés dans leurs échantillons. Les précipités d'oxygène ont le même état de charge positive que le cuivre interstitiel [72, 73], ce qui s'oppose à toute précipitation du cuivre en absence de source de lumière. Par contre, sous illumination, le cuivre interstitiel ou les précipités d'oxygène peuvent changer leur état de charge du positif vers le neutre et donc faciliter la formation de précipités. L'interaction entre les deux éléments pourrait bien expliquer la non efficacité des précipités d'oxygène comme sites de piégeage en absence de lumière [65, 69]. D'autre part, la grande intensité de la lumière pourrait aussi diminuer la barrière de précipitation du cuivre facilitant ainsi sa précipitation selon le modèle électrostatique.

Ramappa *et al.* [71] suspectent la dissociation des paires $\text{Cu}_i\text{-Cu}_s$ lors de l'activation optique. La lumière peut, en effet, fournir assez d'énergie pour dissocier les paires $\text{Cu}_i\text{-Cu}_s$ qui ont une énergie de dissociation estimée à 1,0 eV [74]. La dissociation de la paire $\text{Cu}_i\text{-Cu}_s$ peut libérer d'une part le cuivre interstitiel qui peut changer ses propriétés électriques, et d'autre part le cuivre substitutionnel dans la matrice. Le cuivre substitutionnel ou les défauts associés au cuivre sont responsables de la recombinaison des électrons. Cependant, garder l'échantillon à une température de 0°C, sous une intensité de $7,5 \text{ W.cm}^{-2}$, ralentit toute dissociation ou précipitation (Figure I-15). Ils ont remarqué également que le processus de dissociation ou de précipitation dépend de la température et de la durée du recuit (Figure I-16).

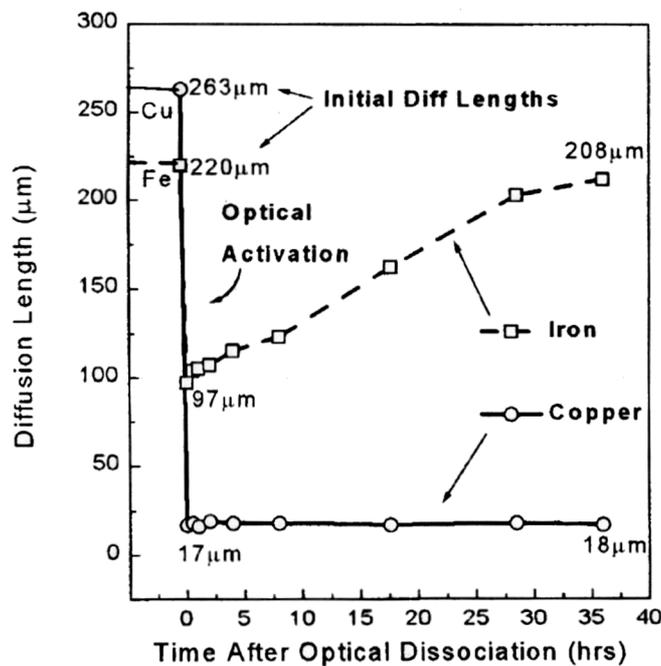


Figure I-17 : L'évolution de la longueur de diffusion après activation optique pour des échantillons de silicium contaminés au cuivre et au fer [67].

Il est important de noter que l'activation optique dissocie également les paires Fe-B dans le silicium de type-p [67]. Donc, une distinction entre les défauts engendrés par le cuivre et ceux engendrés par le fer responsable de la dégradation de la longueur de diffusion, devient nécessaire. Pour ce faire, Henley *et al.* [67] ont suivi l'évolution de la longueur de diffusion en fonction du temps après activation optique sur deux échantillons contaminés séparément en

cuivre et en fer (Figure I-17). Nous remarquons que la dégradation de la longueur de diffusion est plus prononcée dans l'échantillon contaminé au cuivre après activation optique, et qu'elle garde une valeur constante et très faible même après 35 heures de stockage à température ambiante alors qu'elle retrouve sa valeur initiale dans le cas du fer. Ce résultat montre la possibilité de distinguer l'effet du cuivre et du fer en terme de longueur de diffusion dans le silicium de type-p.

Même si le mécanisme physique responsable de l'évolution du cuivre sous l'effet de la lumière reste controversé, son utilisation en tant que signature du cuivre lors de la détection du cuivre par des méthodes électriques a été proposée. Ceci nous a amené à étudier l'évolution du cuivre interstitiel par TID dans le silicium sous illumination.

I.5 Conclusion

Limiter les effets néfastes de la contamination du cuivre constitue un enjeu très important pour poursuivre le progrès technologique. Cependant, les travaux présentés dans ce chapitre montrent que le comportement du cuivre dans le silicium est complexe. Il a tendance à interagir avec les différents défauts présents dans la matrice pour former d'autres défauts. D'autre part, la stabilité du cuivre dans le silicium dépend de plusieurs paramètres. Nous pouvons citer l'influence de la qualité cristalline des échantillons et l'effet de l'état de surface et du niveau de Fermi sur l'exo-diffusion du cuivre. Le comportement du cuivre est également influencé par la lumière blanche où celle-ci contribue à la dégradation de la longueur de diffusion ou de la durée de vie des porteurs minoritaires en formant des défauts électriquement actifs.

L'étude des propriétés physiques du cuivre constitue l'objectif principal de cette thèse. Dans notre travail, nous allons utiliser la technique TID ; un outil bien adapté pour suivre l'évolution du cuivre interstitiel en volume. Cependant, cette technique nécessite un travail d'optimisation pour qu'elle devienne simple, systématique et rapide. Ce travail nous permettra également d'améliorer la détection limite et de la rendre analogue à celle de la technique DLTS.

REFERENCE :

- [1] K. Graff, Metal impurity in Silicon-Device Fabrication, Springer Series in Material Science, Second, Revised Edition
- [2] B. Vermeire, L. Lee, H. G. Parks, IEEE Transaction On Semiconductor Manufacturing, **11** (1998) 232
- [3] M. Inohara, H. Sakurai, T. Yamaguchi, H. Tomita, T. Lijima, H. Oyamatsu, T. Nakayama, H. Yoshimura, Y. Toyoshima, 2000 Sym. on VLSI Tech., (2000) 26
- [4] F. Tardif, communication privée
- [5] K. Hozawa, T. Itoga, E. Isomae, J. Yugami, M. Ohkura, 2000 Sym. On VLSI, (2000) 24
- [6] J. D'Amico, L. Jastrzebski, M. Wilson, A. Savtchouk, SPIE conference on In-Line Methods and Monitors for Process and Yield Improvement, Santa Clara, California, **3884** (1999) 124
- [7] D. A. Ramappa, and W. B. Henley, J. Electrochem. Soc., **146** (1999) 2258
- [8] K. Hiramoto, M. Sano, S. Sadamitsu, N. Fujino, Jpn. J. Appl. Phys. Lett, **28** (1989) L2109
- [9] E. P. Burte, W. Aderhold, Solid-State Electronics, **41** (1997) 1021
- [10] P. J. Polkela, C. K. Kwok, E. Kolawa, S. Raund, M. A. Nicolet, Appl. Surf. Sci., **53** (1991) 364
- [11] A. A. Istratov, H. Hedemann, M. Seibt, O. F. Vyvenko, W. Schröter, T. Heiser, C. Flink, H. Hieslmair, E. R. weber, J. Electrochem. Soc., **145** (1998) 3889
- [12] R. Sachdeva, Appl. Phys. Lett., **79** (2001) 2937
- [13] R.H. Hopkins, A. Rohatgi, J. Cryst. Growth, **75** (1986) 67
- [14] J.R. Davis, A. Rohatgi, R.H. Hopkins, P.D. Blais, P. Rai-Choudhury, J.R. McCormic, H.C. Mollenkopf: IEEE Trans. Electron. Dev. ED-**27**, (1980) 677
- [15] T. Yamada, M. Matsuo, H. Kohno, Y. Mori, Spectrochem. Acta **B-Atom. Spec.** **56** (2001) 2307
- [16] M. B. Shabani, T. Yoshimi, et H. Abe, J. Electrochem. Soc. Soc.**143**, 2025 (1996)

- [17] Y. Kitagawara, H. Takeno, S. Tobe, Y. Hayamizu, T. Koide, T. Takenada, *MAT. Res. Soc. Symp. Proc.* **510**, 3 (1998)
- [18] R. Holtz, PhD thesis, University of Regensburg, (1999)
- [19] L. Kronik, Y. Shapira, *Surf. Sci, Rep.* **37**, 1 (1999)
- [20] G. Zoth, W. Bergholz, *J. Appl. Phys.* **67**, (1990) 6764.
- [21] D. A. Ramappa, W.B. Henley, *Appl. Phys. Lett.* **72**, (1998) 2298.
- [22] T. Heiser, A. A. Istratov, C. Flink, E. R. Weber, *Mat. Sci. Eng. B*, **58** (1999) 149
- [23] A. A. Istratov, C. Flink, E. R. Weber, *Phys. Stat.Sol. (b)*, **222** (2000) 261
- [24] R. H. Hall, J. H. Racette, *J. Appl. Phys*, **35** (1964) 379
- [25] E. R. Weber, *Appl. Phys. A*, **30** (1983) 1
- [26] D. Gilles, W. Bergholz, W. Schröter, *J. Appl. Phys.* **59** (1986) 3590
- [27] T. Zundel, J. Weber, B. Benson, P. O. Hahn, A. Schnegg, H. Prigge, *Appl. Phys. Lette*, **53** (1988) 1426
- [28] J. Reichel, *Krist. Tech*, **13** (1978) 721
- [29] P. Wagner, H. Hage, H. Prigge, TH. Presha, J. Weber, in: *Semiconductor Silicon*, edited by H. R. Huff, K. G. Barraclough, J. Chikawa, Electrochemical Society, Pennington, NL, (1990) 675
- [30] J. Riechel, S. Sevcik, *Phys. Status Solidi. A*, **103** (1987) 413
- [31] Th. Presha, J Weber, *Mat. Sci. Forum* **83-87**, (1992) 167
- [32] A. A. Istratov, C. Flink, H. Hieslmair, E. R. Weber, T. Heiser, *Phys. Rev. Lett.*, **81** (1998) 1243
- [33] J. D. Struthers, *J. Appl. Phys.*, **27** (1956) 379
- [34] D. E. Woon, D. S. Marynick, S. K. Estreicher, *Phys. Rev. B*, **45** (1992) 13383
- [35] A. Mesli, T. Heiser, E. Mulheim, *Mater. Sci. Eng. B*, **25** (1994) 141
- [36] S. K. Estreicher, J. L. Hastings, *Mater. Sci. Eng. B*, **58** (1999) 155

- [37] A. A. Istratov, E. R. Weber, Appl. Phys. A, **66** (1998) 123
- [38] R. Keller, M. Deicher, W. Pfeiffer, H. Skudlik, M. Steiner, Th. Wichert, Phys. Rev. Lett., **65** (1990) 2023
- [39] A. A. Istratov, H. Hieslmair, C. Flink; T. Heiser, E. R. Weber, Appl. Phys. Lett, **71** (1997) 2349
- [40] F. Beeler, O. K. Anderson, Phys. Rev. B, **41** (1990) 1603
- [41] A. Mesli, T. Heiser, Appl. Phys. A: Solid Surf, **57** (1993) 325
- [42] H. Lemke, Phys. Stat. Sol. A, **95** (1986) 665
- [43] S. Knack, J. Weber, H. Lemke, H. Riemann, Phys. Rev. B, **65** (2002) 165203
- [44] J. Weber, H. Bauch, R. Sauer, Phys. Rev. B, **25** (1982) 7688
- [45] M. Nakamura, Appl. Phys. Lett, **73** (1998) 3896
- [46] S. Knack, J. Weber, H. Lemke, Physica B, **273-274** (1999) 387
- [47] S. D. Brotherton, J. R. Ayres, A. Gill, J. Appl. Phys, **62** (1987) 1826
- [48] Th. Prescha, and J. Weber, Mat. Sci. Forum, **83-87** (1992) 167
- [49] T. Prescha, T. Zundel, J. Weber, H. Prigge, and P. Gerlach, Mater. Sci. Eng. B, **4** (1989) 79
- [50] C. Flink, H. Feick, S. A. McHugo, A. Mohammed, W. Seifert, H. Hieslmair, T. Heiser, A. A. Istratov, E. R. Weber, Physica B, **273-274** (1999) 437
- [51] C. Flink, H. Feick, S. A. McHugo, W. Siefert, H. Hieslmair, T. Heiser, A. A. Istratov, E. R. Weber, Phys. Rev. Lett, **85** (2000) 4900
- [52] M. Seibt, M. Griess, A. A. Istratov, H. Hedemann, A. Sattler, W. Schröter, Phys. Stat; Sol. (a), **166** (1998) 171
- [53] J. F. Hamet, R. Abdelaoui, G. Nouet, J. Appl. Phys., **68** (1990) 638
- [54] P. R. Wilshaw, T. S. Fell, In Semiconductor Silicon-1994, ed. by H. R. Huff, W. Bergloz, K. Sumino (Electrochemical Soc., Pennington, NJ 1994), series Electrochem. Soc. Proc, **94-10**, p647

- [55] M. Seibt, H. Hedemann, A. A. Istratov, F. Riedel, A. Sattler, W. Schroter, *phys. stat. sol. (a)*, **171** (1999) 301
- [56] L. Stolt, F. M. D'Hieurle, *Thin Solid Films*, **189** (1990) 269
- [57] E. Nes, J. Washburn, *J. Appl. Phys.* **42** (1971) 3562
- [58] W. C. Dash, *J. Appl. Phys.*, **27** (1956) 1193
- [59] T. Heiser, A. Mesli, *Appl. Phys. Rev. A*, **57** (1993) 325
- [60] C. Flink, Ph.D. thesis, Cologne, Germany, 2000.
- [61] M. B. Shabani, S. Okuuchi, Y. Shimanuki, in *Analytical and Diagnostic Techniques for Semiconductor Materials, Devices and Processes*, B. O. Kolbesen, C. Claets, P. Stallhofer, F. Tardif, J. Benton, T. Shaffner, D. Shroder, S. Kishimo, and P. Rai-Choudhury, Editors, PV **99-16** p.510, The Electrochemical Society Proceeding Series, Pennington, NJ (1999).
- [62] M. B. Shabani, S. Okuuchi, T. Yoshimi, T. Shingyoji, F. G. Kirscht, C. L. Claeys, P. Rai-Choudhury, M. Watanbabe, P. Stallhoffer, and H. J. Dawson, in *High Purity, Silicon V*, C. Claeys, P. Rai-Choudhury, M. Watanbabe, P. Stallhoffer, and H. J. Dawson, Editors, PV **98-13**, p. 313, The Electrochemical Society Proceeding Series, Pennington, NJ (1989).
- [63] S. A. McHugo, C. Flink, *Appl. Phys. Lett*, **77** (2000) 3598
- [64] Y. Kitagawara, H. Takeno, S. Tobe, Y. Hayamizu, T. Koide, T. Takenaka, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 510*, 3 (1998).
- [65] M Yli-Koski, M. Palokangas, A. Haarahiltunen, H. Väinölä, J. Storgårds, H. Holmberg and J. Sinkkonen, *J. Phys. : Conden. Matter.*, **14** (2002) 13119-13125
- [66] T. Nakahara, S. Ohkura, F. Shoji, T. Hanawa, K. Oura, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **45** (1990) 467
- [67] W. B. Henley, D. A. Ramappa, *Appl. Phys. Lett*, **74** (1999) 278
- [68] D. A. Ramappa, *Appl. Phys. Lett*, **76** (2000) 3756
- [69] H. Väinölä, M. Yli-Koski, A. Haarahiltunen, J. Sinkkonen, in the *Proc. of 202d Electrochem. Soc. Meeting, Salt-Lake City, USA* (2002).
- [70] H. Lemke, *Electrochem. Soc. Proc*, **96** (1996) 272
- [71] D. A. Ramappa, *Appl. Phys. Lett*, **76** (2000) 3756

[72] M. Porrini, P. Tessariol, *Mat. Sci. Eng. B*, **73** (2000) 244–249

[73] J. M. Hwang, D. K. Schorder, *J. Appl. Phys.*, **59** (1986) 2476

[74] A. A. Istratov, H. Heislmaier, C. Flink, T. Heiser, E. R. Weber, *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 474

*Chapitre II : Techniques
expérimentales*

II.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons exposer le principe de la méthode TID qui représente l'outil principal de notre travail qui est l'étude des propriétés physiques du cuivre dans le silicium. Un modèle théorique décrivant les mécanismes physiques mis en jeu lors d'une mesure TID sera présenté. Pour une utilisation optimale, un travail d'automatisation du dispositif expérimental a été réalisé. D'autre part, pour pouvoir identifier le signal TID des autres signaux électriques, une méthode dite de double impulsion a été introduite. La description des procédures expérimentales de la méthode TID sera également exposée.

Cependant, la détection du cuivre par TID sous toute ses formes (surface, précipités, complexes, ...) nécessite un traitement thermique adapté qui permet de transférer le cuivre dans l'état interstitiel. De ce fait, la dernière partie de ce chapitre sera consacrée à une description des deux fours rapides, à lampes halogènes, utilisés dans ce travail. Nous clôturons par une description du procédé thermique.

II.2 Technique de drainage ionique (TID)

Le déplacement des impuretés mobiles (telles que l'hydrogène), sous l'effet d'un champ électrique, a été observé par des méthodes statiques (mesures C-V : mesure de la capacité en fonction de la tension) par différents auteurs [1, 2, 3, 4]. Un signal capacitif en fonction du temps, produit lors de ce déplacement (drainage), a été rapporté par Johnson *et al.* [5] dans le silicium hydrogéné. Le signal obtenu a permis de fournir des informations sur l'état de charge de l'atome d'hydrogène et des niveaux profonds correspondants dans le silicium.

Le cuivre interstitiel Cu_i a une mobilité élevée dans le silicium, et se comporte comme un donneur [6]. Prescha *et al.* [7] ont observé le drainage des ions de cuivre en utilisant des mesures C-V. La variation de la capacité transitoire induite, à température ambiante, par le drainage du Cu_i dans le silicium de type p a été rapportée par Heiser *et al.* [8]. Cette observation constitue un point de départ du développement de la technique TID.

II.2.1 Principe de la technique TID

La technique de drainage ionique, développée par Heiser *et al.* [9], est une technique électrique dérivant de la technique DLTS, capable de déceler le cuivre interstitiel en volume dans le silicium de type-p. Elle est basée sur le déplacement du cuivre interstitiel dans la zone de déplétion d'une diode Schottky lors de l'application d'une tension inverse. Sous tension inverse, le champ électrique déplace les ions du cuivre de la zone de charge d'espace vers le volume modifiant ainsi la valeur de la capacité dynamique. L'annulation du champ électrique engendre une redistribution des ions du cuivre par diffusion thermique (étape de relaxation) (Figure II-1).

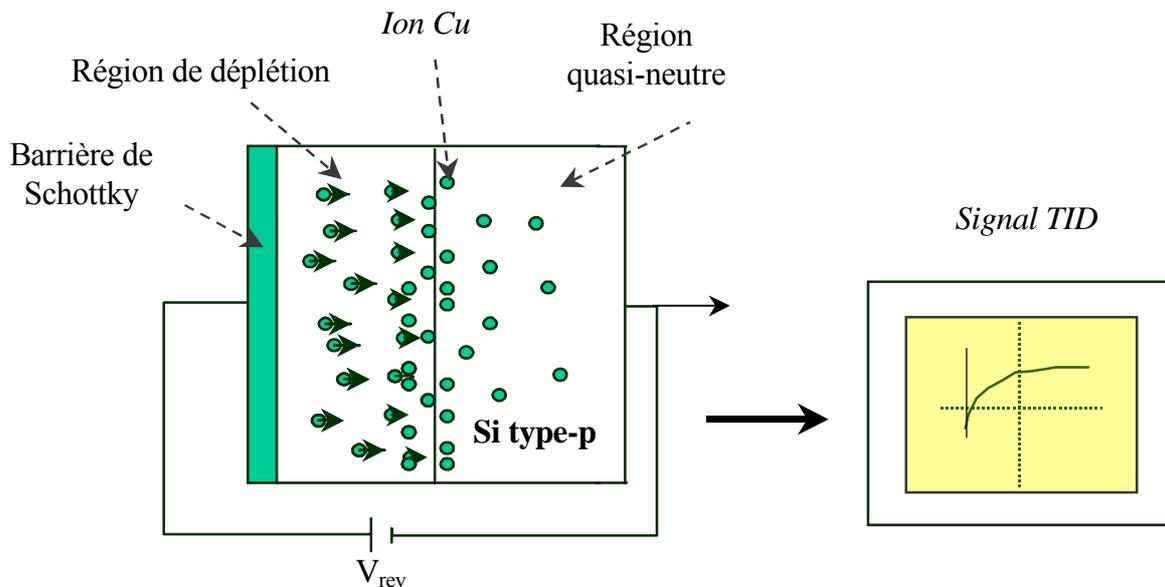


Figure II-1 : Schéma illustrant le principe de la technique TID.

Sous un cycle adéquat, les ions de cuivre engendrent un mouvement périodique qui induit une capacité transitoire répétitive et mesurable. Pour ce faire, nous appliquons, aux bornes de la diode, une impulsion de quelques centaines de millisecondes sous polarisation inverse qui permet d'évacuer les atomes vers la zone neutre. Une période de « relaxation » de quelques dizaines de secondes est nécessaire pour une redistribution uniforme des ions en volume (Figure II-2).

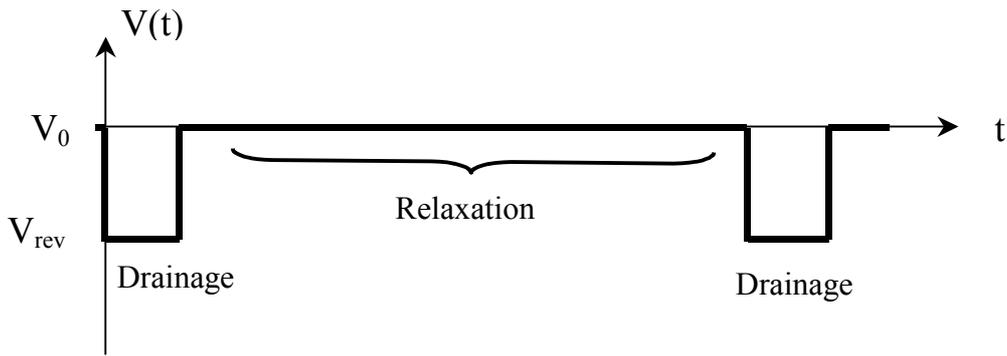


Figure II-2 : Impulsion électrique utilisée lors d'une mesure TID.

Le signal TID correspond à la variation de la capacité, engendrée par la distribution des ions du cuivre interstitiel dans le volume, sous polarisation inverse de la diode. La variation de cette capacité transitoire fournit des informations sur les propriétés physiques du défaut telles que sa concentrations et son coefficient de diffusion [9, 10]. La Figure II-3 illustre un signal typique TID, pour une concentration de dopant de $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, mesuré à $V = -5 \text{ Volts}$. La variation de la capacité transitoire se traduit par une croissance quasi-exponentielle du signal représentant à peu près 80 % de l'amplitude suivie d'une augmentation plus lente pour enfin se stabiliser.

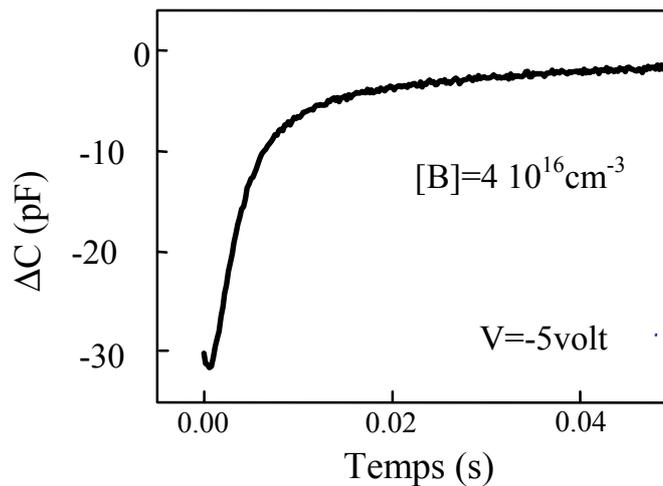


Figure II-3 : Un signal TID expérimental obtenu à température ambiante.

Avant de valider cette technique comme outil de détection volumique du cuivre interstitiel dans le silicium, il a été nécessaire de modéliser la forme du signal en fonction des différents paramètres tels que le dopage, la température et le coefficient de diffusion. Dans ce qui suit, nous allons présenter le modèle théorique proposé par Heiser *et al.* [8, 11] qui permet de décrire les mécanismes physiques mis en jeu lors d'une mesure TID.

II.2.2 Modèle théorique de la technique TID

Dans un premier temps, Heiser *et al.* [8, 11] ont élaboré un modèle semi-empirique selon lequel la durée du drainage à travers la zone de déplétion est le seul facteur limitatif du processus de drainage. Le modèle a permis de fournir une relation entre la constante de temps de la capacité transitoire et le coefficient de diffusion [8]. Ce modèle reste cependant insuffisant pour reproduire la forme exacte du signal TID obtenu expérimentalement.

En 1998, un modèle numérique complet a été développé qui décrit, cette fois-ci, le signal TID en résolvant simultanément l'équation de Poisson et l'équation de diffusion en prenant en considération la formation des paires cuivre-accepteur (effet de couplage) [11]. Pour ce faire, les auteurs ont considéré différentes hypothèses :

- le coefficient de diffusion intrinsèque D du cuivre est constant,
- la formation des paires cuivre-accepteur est un processus limité par la diffusion du cuivre interstitiel et caractérisé par une section efficace de type coulombien,
- la dissociation des paires cuivre-accepteur est thermique,
- les ions mobiles ont la même charge électrique que les porteurs majoritaires,
- la distribution du dopant en volume est uniforme,
- la mobilité μ et le coefficient de diffusion sont liés par la relation d'Einstein.

La concentration des ions de cuivre $[Cu](x, t)$ est donnée par :

$$[Cu](x, t) = [Cu_i](x, t) + [Cu - Ac](x, t), \quad \text{Eq. II-1}$$

avec:

$$\frac{\partial[Cu_i](x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left[D \frac{\partial[Cu_i](x,t)}{\partial t} + s\mu[Cu_i](x,t) \frac{\partial V(x,t)}{\partial x} \right] - \frac{\partial[Cu - Ac](x,t)}{\partial t} \quad \text{Eq. II-2}$$

$$\frac{\partial[Cu - Ac](x,t)}{\partial t} = 4\pi R_c D[Cu_i](x,t)[A_{tot} - [Cu - Ac](x,t)] - v[Cu - Ac](x,t) \quad \text{Eq. II-3}$$

$$\frac{\partial^2 V(x,t)}{\partial x^2} = -\frac{q}{\epsilon_s} \left\{ [Cu](x,t) - A_{tot} + [A_{tot} - [Cu](L)] e^{-q[V(x,t)-V(L)]/kT} \right\} \quad \text{Eq. II-4}$$

où $[Cu_i](x,t)$ et $[Cu-Ac](x,t)$ sont les concentrations respectives des atomes de cuivre interstitiel et des paires cuivre-accepteur, A_{tot} est la densité totale des dopants, $V(x,t)$ est la distribution du potentiel électrique, R_c est le rayon de capture, v est le taux de dissociation, q est la charge de l'ion, ϵ_s est la constante diélectrique du semi-conducteur, L est l'épaisseur de l'échantillon, k est la constante de Boltzmann, s est le signe de l'état de charge des ions et T la température absolue. La densité de cuivre $[Cu](L)$ est considérée indépendante du temps. L'équation (II-2) est l'équation de diffusion ayant un terme de diffusion thermique, un terme de drainage sous l'effet du champ électrique, et un dernier terme qui prend en considération l'effet du couplage. L'équation (II-3) définit l'interaction cuivre-accepteur ; le taux de capture est limité uniquement par la diffusion. L'équation (II-4) est l'équation de Poisson qui exprime la variation, suivant la direction x , du champ électrique dû à une densité locale de charges.

Le résultat du modèle est illustré sur la Figure II-4. Elle représente la distribution des ions calculée, en fonction du temps, sous tension inverse. Les paramètres utilisés lors de la simulation sont regroupés dans le tableau II-1. Le terme V_{bi} est la tension interne de la diode Schottky.

V_{bias} (volt)	V_{bi} (volt)	V_{rev} (volt)	A_{tot} (cm^{-3})	R_c (nm)	D ($cm^2.s^{-1}$)	v (s^{-1})	$[Cu](L)$ (cm^{-3})	T (K)
0	0.6	5	2×10^{15}	5	3×10^{-8}	1700	10^{14}	300

Tableau II-1 : Les paramètres utilisés dans les calculs numériques

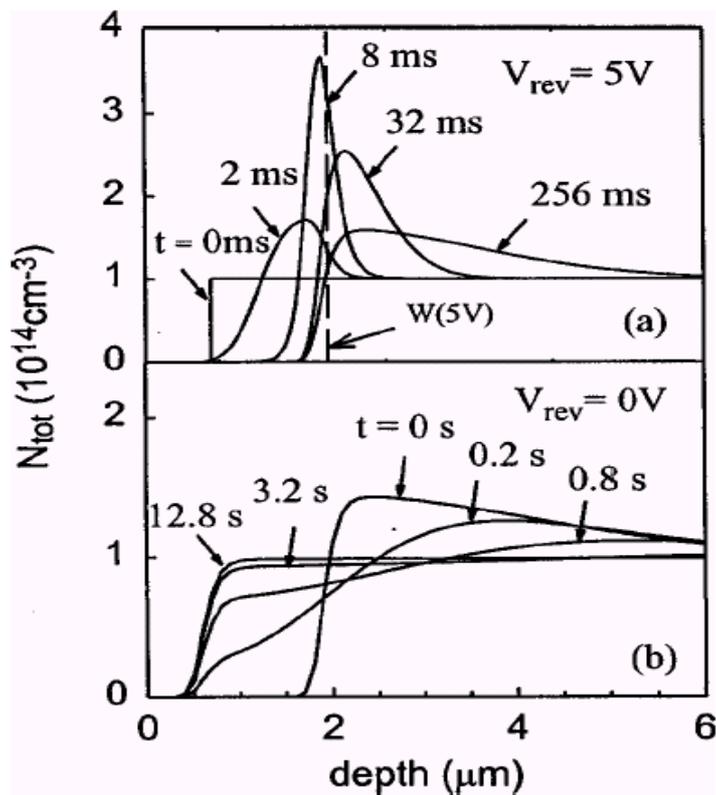


Figure II-4 : Profil de la distribution en profondeur des ions de cuivre interstitiel calculé pour différentes durées de drainage (a) sous l'effet du champ électrique à partir d'une distribution initiale uniforme, (b) en absence du champ électrique [11].

La Figure II-4 (a) montre le profil de la distribution des ions de cuivre en fonction de l'épaisseur pour différentes durées de drainage. La distribution initiale est considérée uniforme en volume. Le résultat affiche une accumulation des ions de cuivre, après quelques millisecondes, à la limite de la zone de déplétion. La Figure II-4 (b) illustre le profil de la distribution des ions de cuivre en absence du champ électrique en considérant cette fois-ci la distribution initiale celle obtenue après 256 ms. Nous remarquons qu'en absence du champ électrique, la distribution initiale est établie par diffusion thermique au bout d'une dizaine de secondes. Il faut noter que la durée de relaxation nécessaire pour rétablir la distribution initiale est très grande par rapport à la durée d'accumulation des ions dans la zone neutre. De ce fait, pour obtenir un transitoire capacitif répétitif lors des mesures TID, il est nécessaire que la durée de l'impulsion soit plus grande que la durée de mesure de la capacité transitoire (Figure II-2).

Pour reproduire le signal TID expérimental, Heiser *et al.* [11] ont effectué des résolutions numériques de la capacité transitoire $C(t)$ en fonction du temps (Figure II-5). Dans une mesure TID, l'acquisition du signal commence lorsque la tension appliquée, aux bornes de la diode, passe de V_0 à V_{rev} (Figure II-2). Ils considèrent cet instant comme étant l'origine du temps. Donc à $t=0$, le nombre des ions présents dans la zone de charge d'espace à V_0 est considéré négligeable alors que dans la zone neutre, les auteurs supposent une distribution uniforme en équilibre avec la réaction cuivre-accepteur. La distribution initiale du cuivre pourrait s'écrire sous la forme :

$$\begin{cases} [Cu] (x \leq W_0, 0) = 0, \\ [Cu] (x > W_0, 0) = \overline{[Cu]} \end{cases} \quad \text{Eq. II-5}$$

où W_0 est l'épaisseur de la zone de charge d'espace sous la tension V_0 . Dans le cas d'un équilibre thermique avec la réaction cuivre-accepteur, $\overline{[Cu]}$ est la densité moyenne du cuivre en volume. Elle est égale à $[Cu](L)$ et inférieure à la concentration du dopant.

La capacité transitoire de la diode dépend de l'épaisseur de la zone de charge d'espace. Afin de calculer le signal capacitif TID pour un profil de cuivre arbitraire, les auteurs ont utilisé le modèle analytique de Bacarrani *et al.* [12]. Ce modèle suppose une charge d'espace abrupte à la frontière de la zone de charge d'espace et ne nécessite pas une connaissance préalable du profil des porteurs libres et du dopant dans la zone quasi-neutre. Une grande accumulation des ions au bord de la zone de charge d'espace peut entraîner un écart important entre les deux distributions (entre la zone de charge d'espace et la zone quasi-neutre). La capacité de déplétion par unité de surface, $C(t)$, est liée à la densité du cuivre par :

$$\Delta V = -\frac{1}{\epsilon_s} \int_0^{W(t)} x \rho(x, t) dx + \frac{kT}{q} \left\{ \ln \left[\frac{\rho(W_0, t)}{\rho(L, t)} \right] - \frac{W(t)}{\rho(W_0, t)} \frac{d\rho}{dx} \Big|_{W(t)} - 1 \right\} \quad \text{Eq. II-6}$$

avec

$$\rho(x, t) = q[[Cu](x, t) - A_{tot}] \quad \text{Eq. II-7}$$

et

$$C(t) = \frac{\epsilon_s}{W(t)} \quad \text{Eq. II-8}$$

où $\rho(x,t)$ représente la densité de charge d'espace, et $W(t)$ l'épaisseur de la zone de déplétion. Le terme compris entre les deux crochets dans l'équation (II-5) prend en considération la différence entre la distribution des porteurs libres et celle de la charge d'espace. Le résultat obtenu montre un signal ayant une forme de double exponentielle (Figure II-5).

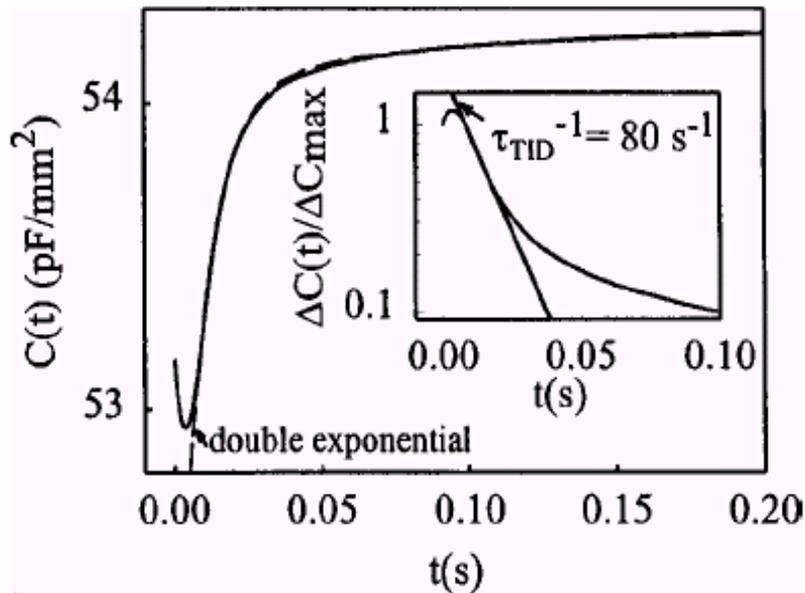


Figure II-5 : calcul numérique de la capacité transitoire, calculée numériquement, induite par le drainage ionique du cuivre en fonction du temps. La figure insérée représente la normalisation en amplitude de la courbe en échelle semi-logarithmique[11].

La figure insérée, en échelle semi-logarithmique, est définie par :

$$\Delta C(t)/\Delta C_{\max} = [C(t) - C(t \rightarrow \infty)]/[C(0) - C(t \rightarrow 0)] \quad \text{Eq. II-9}$$

où le terme $C(t \rightarrow \infty)$ désigne la capacité obtenue après une durée $t = 5$ s [11]. Le paramètre τ_{TID} , représenté dans la figure, indique la constante de temps du signal. Au début, le signal

présente une faible décroissance suivie d'une croissance exponentielle, représentant 80% de l'amplitude du signal, puis atteint une valeur stable. Le résultat théorique montre un bon accord avec les mesures expérimentales (Figure II-3). La décroissance initiale du signal dépend de la tension inverse appliquée. Elle est attribuée à la redistribution de la charge à l'intérieur de la zone de charge d'espace [13]. Elle permet de différencier le signal TID des autres signaux capacitifs (tels que ceux induits par l'émission de trous à partir d'un niveau profond).

Notons que la constante de temps du signal TID dépend de la nature chimique du dopant. En effet, une impulsion d'une seconde est suffisante pour obtenir 95 % du signal [14] dans le cas du silicium dopé bore. Alors que pour le silicium dopé Ga ou Al, une impulsion d'une minute est nécessaire pour récupérer 95 % du signal. Cette différence est attribuée à l'énergie de liaison des paires cuivre-accepteurs qui est plus grande dans le cas des paires Al-Cu et Ga-Cu [8, 15].

La durée de relaxation représente une autre caractéristique qui permet d'identifier le signal TID. En effet, la durée nécessaire pour une redistribution complète du cuivre dans le volume, augmente avec la tension inverse appliquée. La relaxation des ions de cuivre se fait par diffusion thermique pour rétablir la distribution initiale. La durée requise pour atteindre la distribution finale est de l'ordre de W^2/D (autour de 200 secondes), W étant l'épaisseur de la zone de charge d'espace. Cette durée est considérablement plus grande que la constante de temps du TID (de l'ordre de 10 millisecondes), et elle augmente linéairement avec la tension inverse appliquée. La Figure II-6 illustre les résultats obtenus, théoriquement et expérimentalement, pour différentes tensions inverses appliquées. Elle représente l'amplitude normalisée du signal TID en fonction de la durée de l'impulsion. La figure insérée indique le temps de relaxation (ou la durée nécessaire pour atteindre la moitié de l'amplitude maximale) en fonction de la tension inverse. On remarque que la redistribution initiale est plus rapidement atteinte pour les faibles tensions et que le temps de relaxation croît linéairement avec la tension appliquée. Les résultats expérimentaux effectués sur des échantillons de silicium de type-p (dopés au bore) sont en très bon accord avec les résultats théoriques.

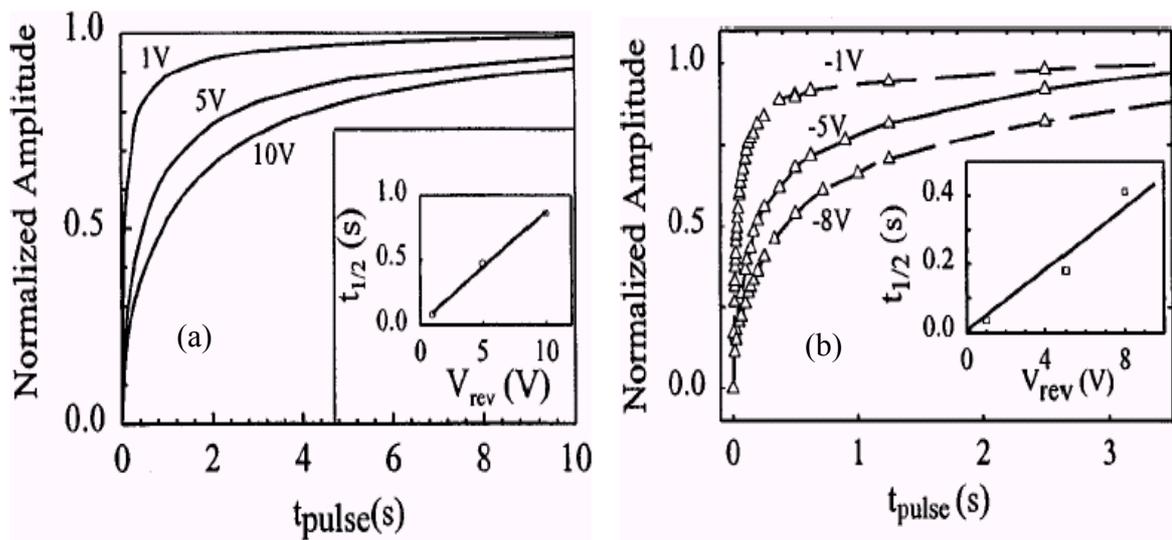


Figure II-6 : L'amplitude normalisée du signal TID, pour différentes tensions inverses, en fonction de la durée de l'impulsion. La figure insérée montre le temps $t_{1/2}$, correspondant à la durée à laquelle on atteint la moitié de l'amplitude du signal, en fonction de la tension inverse. (a) résultats théoriques, (b) résultats expérimentaux.

Il convient de préciser que le principe de la méthode TID n'est pas lié à la nature chimique des ions mobiles ou au semiconducteur. Son utilisation dépend uniquement de la mobilité du défaut, qui doit être suffisamment élevée, et de sa charge électrique. Zamouche et al. [15] ont effectué des mesures TID dans le cas du lithium pour tester l'approche TID. Ils ont mesuré le coefficient de diffusion du lithium qui était déjà bien établi par Fuller et al. [16, 17] et par Pell [18, 19]. Les résultats montrent que les valeurs extraites des signaux TID sont en bon accord avec les valeurs données par la littérature ; confirmant ainsi la validité de l'approche TID. La méthode TID n'est donc pas exclusive au cuivre mais elle peut être utilisée pour détecter d'autres défauts tels que le lithium. Effectivement, la technique TID a été utilisée pour analyser diverses impuretés mobiles (Cu, Ag) dans des matériaux composés CdTe et CdHgTe [20, 21].

II.2.3 Calcul de la concentration

La concentration des ions de cuivre peut être obtenue à partir de l'amplitude du signal TID. Elle est définie par $\Delta C = C(t \rightarrow +\infty, V = V_{rev}) - C(t = 0, V = V_{rev})$. Pour une concentration de cuivre $\overline{[Cu]}$ inférieure à la concentration du dopant A_{tot} , une relation approximative peut s'obtenir analytiquement en résolvant l'équation de Poisson des deux distributions suivantes :

$$[Cu](x) = \begin{cases} 0 & \text{pour } x < W_0 \\ \overline{[Cu]} & \text{pour } x \geq W_0 \end{cases} \quad \text{Eq. II-10}$$

et

$$[Cu](x) = \begin{cases} 0 & \text{pour } x < W_{rev} \\ \overline{[Cu]} & \text{pour } x \geq W_{rev} \end{cases} \quad \text{Eq. II-11}$$

avec W_0 et W_{rev} les épaisseurs de la zone de charge d'espace sous les tensions respectives V_0 et V_{rev} . La variation de la concentration moyenne du cuivre dans la zone neutre, lors du processus du drainage, est supposée négligeable si l'épaisseur L de l'échantillon est très grande par rapport à W_{rev} . Finalement, on obtient :

$$\frac{\overline{[Cu]}}{A_{tot}} = \frac{C_{\Delta}^{-2} - C_h^{-2}}{C_{\Delta}^{-2} - C_l^{-2}} \quad \text{Eq. II-12}$$

où $C_h = C(t \rightarrow \infty)$, C_l est la capacité stationnaire sous V_0 et $C_{\Delta} = C_h - \Delta C$. Dans le cas où la concentration du cuivre \overline{N}_{sol} est négligeable devant la concentration du dopant A_{tot} et que la zone de charge d'espace à V_0 est négligeable, l'expression (II-10) se réduit à :

$$\frac{\overline{[Cu]}}{A_{tot}} = 2 \times \frac{\Delta C}{C_h} \quad \text{Eq. II-13}$$

II.3 Procédure expérimentale pour la mesure TID

II.3.1 Dispositif expérimental

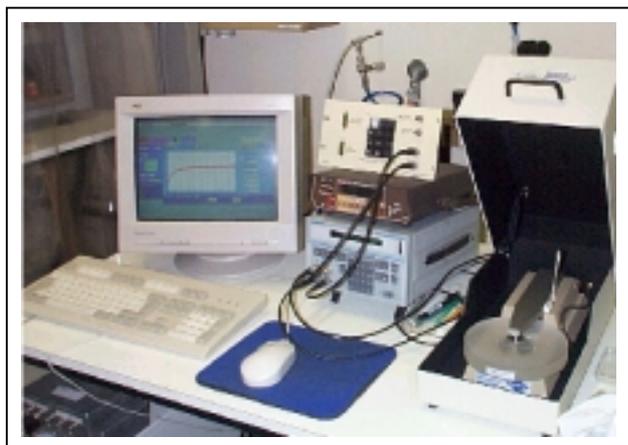
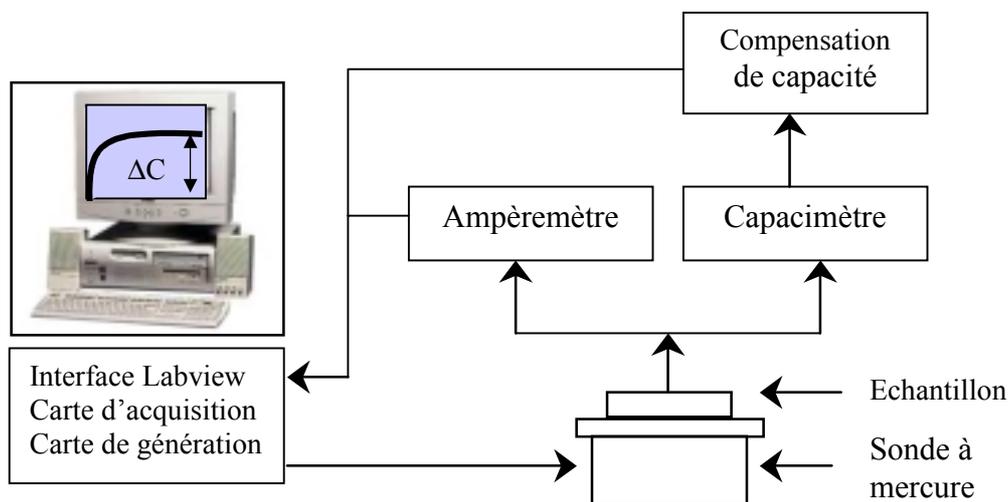


Figure II-7 : Schéma du dispositif expérimental de la technique TID.

Le montage expérimental de la technique TID est illustré dans la Figure II-7. Un premier travail d'automatisation de la chaîne de mesure TID a été possible en utilisant une interface graphique Labview. Le premier programme génère une tension de polarisation, qui peut varier entre -10 et 10 volts, via une carte de génération. Il nous permet également de réaliser le test de la double impulsion (voir plus loin). Le signal TID est ensuite détecté par un capacimètre Boonton et récupéré via une carte d'acquisition. Le deuxième programme réalise une

acquisition rapide du signal et une moyenne par accumulation sur une série donnée de mesures. Il calcule également la concentration du cuivre de l'échantillon selon les deux différentes formules (équations II-10 et II-11).

Une mesure TID nécessite la réalisation d'un contact métal – semiconducteur pour établir un champ électrique interne. Dans notre travail, nous avons utilisé la sonde à mercure ; elle réalise un contact Hg / Si en soulevant une goutte de mercure, par pression d'air, à travers un tube qui définira la surface de contact (Figure II-8). Cette surface de contact est suffisante pour mesurer le profil de la capacité. L'utilisation de la sonde à mercure réduit considérablement la durée de préparation des échantillons. Auparavant, la réalisation de diode Schottky nécessitait un long processus d'évaporation sous vide, d'une couche mince d'aluminium sur le substrat, au cours duquel la durée de vie du cuivre interstitiel diminuait. La sonde à mercure permet de réaliser des mesures immédiatement après activation. Cependant, un traitement chimique, dans une solution d'acide fluorhydrique HF, pour éliminer l'oxyde natif, est nécessaire avant toute mesure TID pour des résultats reproductibles.

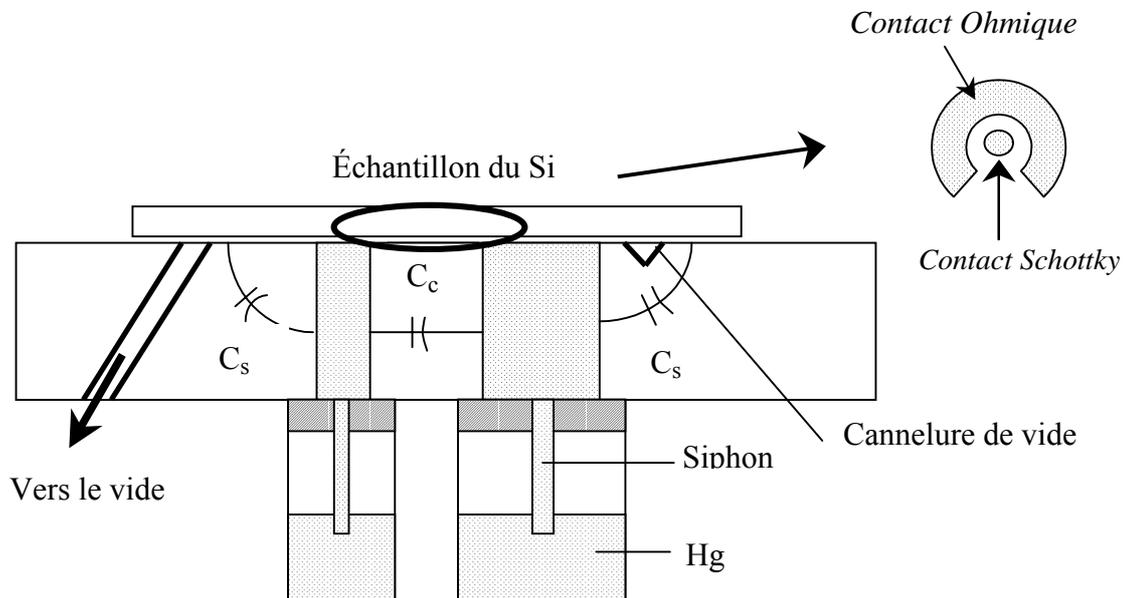


Figure II-8 : Schéma de la Sonde à mercure. Le contact se fait par deux gouttes de mercure définissant une surface ; la petite goutte représente un contact Schottky et la grande un contact ohmique.

Il convient de noter que l'utilisation de la sonde à mercure pour des mesures TID ne modifie pas la forme du signal. En effet, le signal TID ne dépend pas du métal utilisé pour la formation du contact Schottky. En outre, la sonde à mercure nous permet de réaliser une cartographie latérale de la concentration du cuivre interstitiel (qui a été utile pour l'étude de la distribution latérale du cuivre). Néanmoins, il y a un risque de contamination en mercure de la surface rendant ainsi son utilisation impossible dans le domaine microélectronique.

L'automatisation de la chaîne de mesure inclut également un traitement du signal, par filtrage, qui permet de diminuer le rapport signal / bruit dans le cas de faibles signaux. Pareillement à la méthode DLTS, la détection limite d'une mesure TID dépend de la concentration du dopant N_a . Une détection limite de l'ordre de 10^{10} cm^{-3} a été atteinte pour une concentration de dopant $N_a = 4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Nous montrons ci-dessous, à titre de comparaison, deux exemples de signaux TID obtenus pour des concentrations de cuivre de l'ordre de 10^{14} et 10^{11} cm^{-3} .

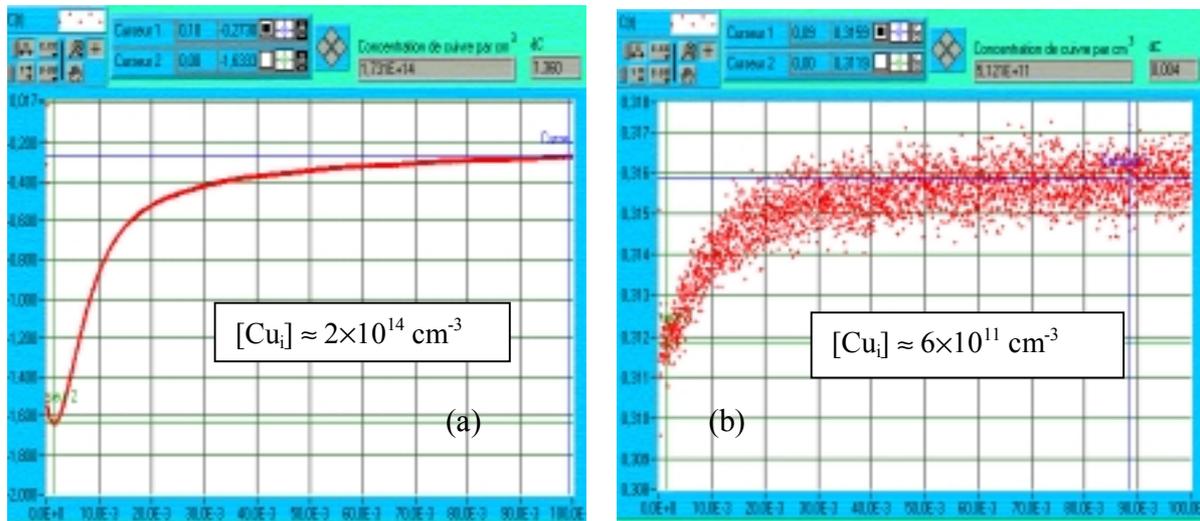


Figure II-9 : Exemples de signaux TID mesurés pour un échantillon de silicium type-p, (a) $[Cu_i] \approx 2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, (b) $[Cu_i] \approx 6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$.

Le signal électrique TID peut interférer avec d'autres signaux électriques, induits par exemple par l'émission des porteurs libres, faussant ainsi les mesures TID. Dans ce cas, il faut pouvoir identifier la réponse capacitive due uniquement au drainage des ions de cuivre. Une

méthode dite de double impulsion a été utilisée, elle permet d'identifier le signal TID des autres signaux.

II.3.2 Identification du signal

La modélisation de la méthode a mis en évidence deux caractéristiques du signal TID :

1. La constante de temps liée à la nature chimique du défaut à analyser.
2. La décroissance initiale de la capacité transitoire, observée pour les grandes tensions, qui est caractéristique du drainage ionique.

Cependant, d'autres signaux capacitifs, tels que ceux induits par l'émission des trous par des niveaux profonds, peuvent interférer avec le signal TID. En outre, les paramètres caractéristiques du signal TID ne permettent pas une identification formelle lors d'un faible rapport signal/bruit. Dans ce cadre, Heiser [22] a introduit une méthode nommée double impulsion (Figure II-10) pour une identification de la capacité transitoire due aux ions de cuivre.

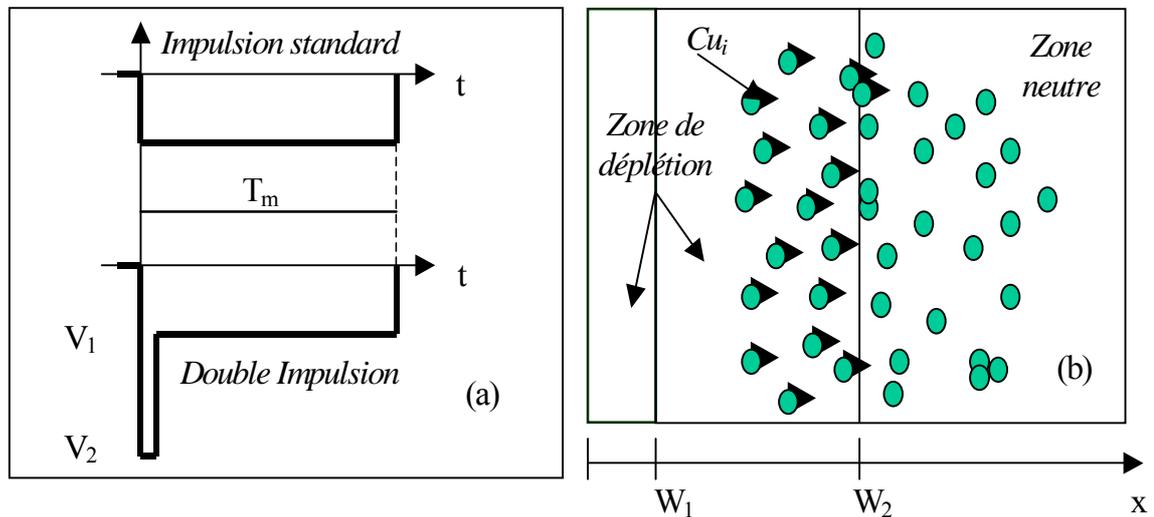


Figure II-10 : : Méthode de la double impulsion (a). La forme du signal appliqué, (b) la distribution des atomes de cuivre dans le volume au cours de la tension V_2 .

La méthode de double impulsion consiste à relever la réponse capacitive du contact Hg/Si consécutivement à deux impulsions de formes différentes et à comparer le résultat au comportement attendu pour un déplacement ionique. En effet, nous appliquons aux bornes de l'échantillon un signal bien adapté (Figure II-10 a). Une première impulsion très rapide (de quelques millisecondes), avec une grande tension inverse V_2 , permet d'évacuer les atomes de cuivre de la zone de charge d'espace W_2 . Comme la durée de relaxation du cuivre interstitiel est très grande par rapport à celle du drainage, les atomes du cuivre seront déjà évacués de la zone de charge d'espace W_1 , sous la seconde impulsion V_1 , lors de la mesure TID (Figure II-10 b). Dans ce cas, la réponse capacitive va dépendre du mécanisme physique mis en jeu. Dans le cas d'un drainage ionique, l'augmentation de la tension inverse va accélérer la diffusion des atomes de cuivre vers la zone neutre entraînant ainsi une diminution considérable du signal (Figure II-11). Par contre, l'émission des porteurs libres par un niveau profond ne devrait pas être affectée par l'augmentation de la tension inverse (sauf dans le cas d'un effet Pool-Frenkel élevé). La différence entre la capacité transitoire induite par impulsion standard et par la double impulsion permet de déterminer l'amplitude du signal due uniquement au drainage des ions de cuivre. Notons que l'effet de la double impulsion a été testé, au cours de ce travail, sur plusieurs échantillons contaminés au cuivre, il est discernable même si la concentration du cuivre est de l'ordre de la détection limite [23].

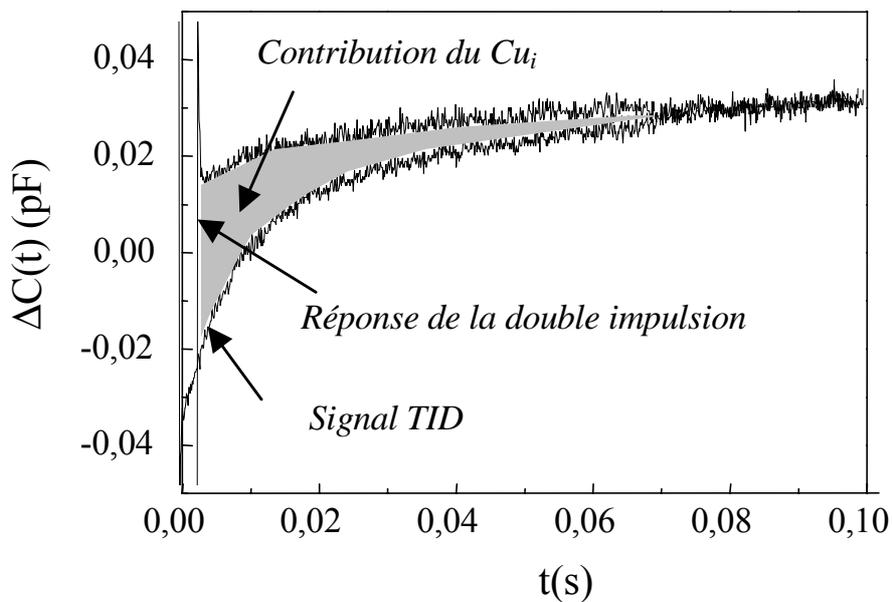


Figure II-11 : La réponse capacitive avec et sans double impulsion pendant la durée T_m .

Rappelons que la détection du cuivre par la technique TID nécessite qu'il soit en site interstitiel. De ce fait, un traitement thermique préliminaire, à haute température suivie d'une trempe rapide, est donc nécessaire pour transférer le cuivre de sa localisation initiale (surface, précipités, complexes, ...) vers l'état interstitiel. Une vitesse de refroidissement rapide est requise pour figer la totalité du cuivre en site interstitiel. Dans ce contexte, la vitesse de refroidissement joue un rôle prédominant car elle détermine la fraction du cuivre interstitiel figée en volume et donc la fiabilité de la technique TID comme outil de détection à l'état de trace. Dans notre travail, nous avons utilisé les fours rapides à lampes halogènes pour le recuit thermique.

II.4 Recuit thermique rapide (RTP)

Une nouvelle génération de fours, dite fours rapides à lampes halogènes, a vu le jour pour les applications en micro-électronique. Les caractéristiques de ce type de four sont différentes des fours classiques. Ils sont conçus pour des applications économes en énergie et pour accélérer la diffusion de la surface vers le volume. Les traitements thermiques, sous atmosphère contrôlée, sont de courte durée et les conditions de travail, en terme de propreté, sont optimales. Dans cette partie du chapitre, nous allons présenter les deux fours rapides à lampes halogènes utilisés dans notre travail. Nous allons décrire leurs caractéristiques et leurs modes de fonctionnement.

II.4.1 Description des fours

Les recuits thermiques rapides ont été réalisés dans deux types de four : JETFIRST 100 et FAV4 conçus par JIPELEC. Les deux fours font usage d'une source radiative constituée de lampes halogènes, placées de façon à obtenir une température uniforme sur l'échantillon traité. Les lampes halogènes sont utilisées uniquement lors du recuit, on ne chauffe que l'échantillon et très peu les parois ce qui réduit les risques de contamination. Lors d'un procédé thermique, l'échantillon peut passer de 25 à 1000°C en moins de 3 secondes. Les deux fours sont conçus de manière à traiter un seul échantillon à la fois, dans une atmosphère contrôlée (pression et gaz). Une purge d'une minute, avant recuit, est nécessaire pour avoir une atmosphère homogène en gaz. En pratique, l'échantillon est placé sur trois picots de

quartz de façon à réduire au maximum tout risque de contamination et surtout pour l'isoler thermiquement.

II.4.2 JETFIRST 100

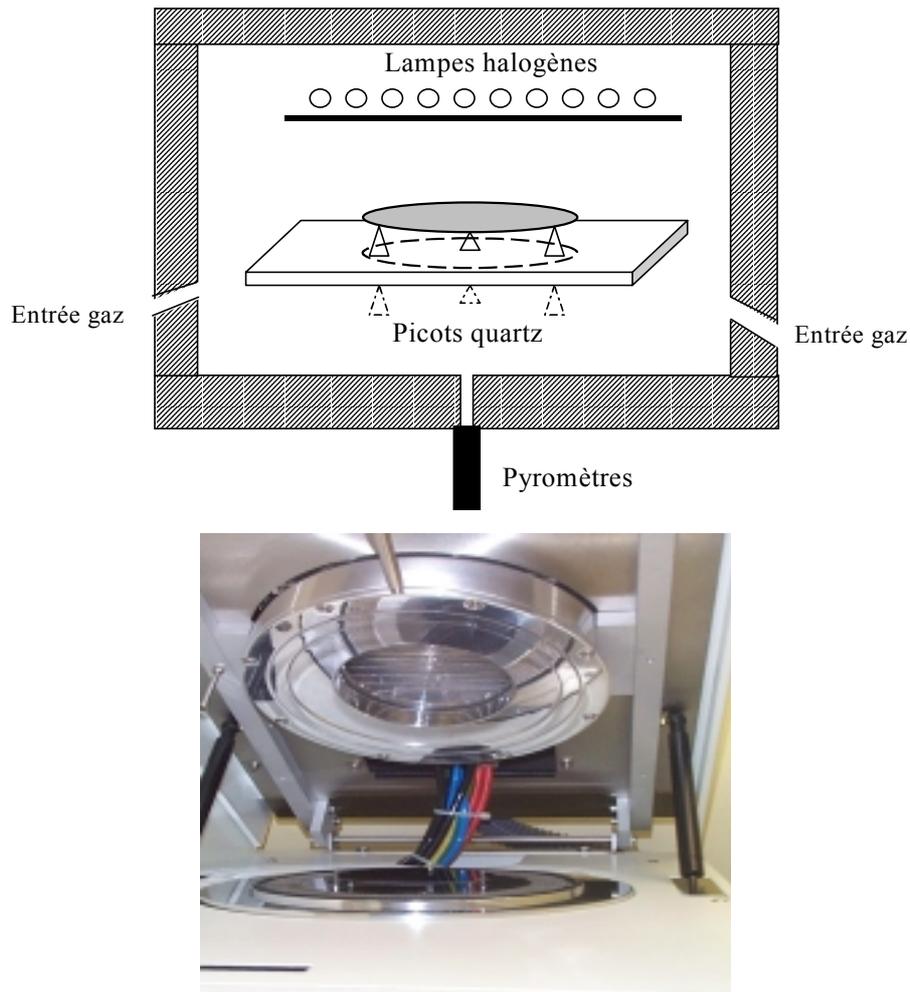


Figure II-12 : Représentation schématique du four à lampes JETFIRST 100 (JIPELEC) équipé par des picots rétractables.

Le four JETFIRST 100 (Figure II-12) est un four prototype qui a été conçu pour la technique TID. Il s'agit d'un four capable de réaliser une trempe la plus rapide possible. En effet, le système est équipé de trois picots de quartz rétractables utilisés comme supports d'échantillons. A la fin de chaque procédé thermique, les picots sont rétractés ainsi

l'échantillon est en contact avec la sole qui est refroidie par la circulation d'eau. Le contrôle des différents procédés thermiques est réalisé via un système d'exploitation Windows qui permet de suivre l'évolution de la température en fonction du temps et d'enregistrer ainsi le profil d'un cycle thermique.

II.4.3 Four FAV4

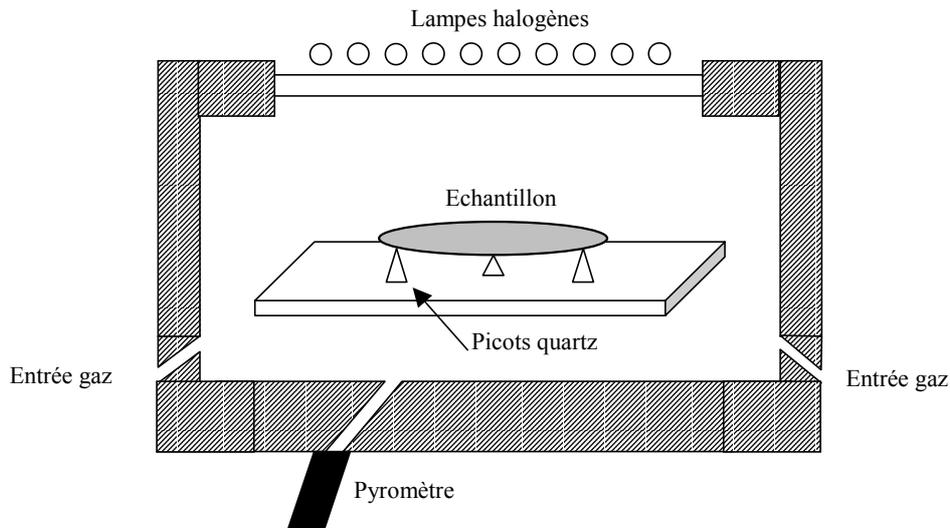


Figure II-13 : Représentation schématique du four à lampes FAV4 (JIPELEC).

Ce four présente beaucoup de ressemblance de base avec le four JETFIRST 100 mais avec un système de commande et d'exploitation moins performant (Figure II-13). Les échantillons

reposent sur trois picots de quartz mobiles pour prendre en compte la taille des échantillons utilisés. Les lampes sont séparées de la cavité par un double hublot en quartz, également refroidi à l'eau. Les parois du four restent à une température inférieure à 150°C même si les échantillons sont portés à très haute température. Les entrées de gaz se font de part et d'autre de la plaquette.

II.4.4 Procédé thermique

Le contrôle des procédés thermiques, dans le four rapide, se fait via un automate intégré au four qui permet d'ajuster la puissance des lampes pour les ramener à la consigne fixée par l'utilisateur. Pour cela une connaissance de la variation, en temps réel, de la température de l'échantillon est nécessaire. Deux types de capteurs sont utilisés : un thermocouple de type K et un pyromètre optique. En pratique, nous utilisons le pyromètre optique car il permet de mesurer la température de l'échantillon sans contact. Par contre, il ne détecte pas les températures inférieures à 350°C. Le thermocouple a été plutôt utilisé pour le calibrage car il permet de suivre l'évolution de l'échantillon de la température ambiante à 1300°C. Nous avons effectué un calibrage pour différents échantillons ayant différentes dimensions et épaisseurs ; et ceci pour les deux types de four. Une incertitude de $\pm 5^\circ\text{C}$ a été établie pour le four JETFIRST 100 ; le four FAV4 par contre possède une plus grande incertitude de $\pm 20^\circ\text{C}$.

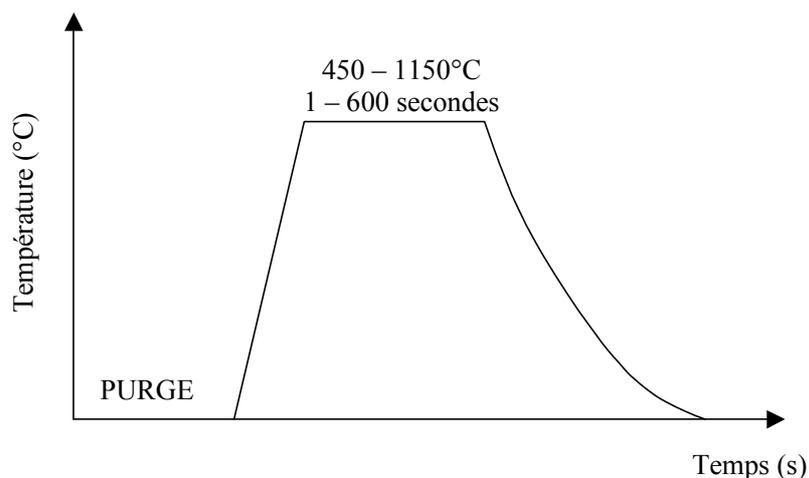


Figure II-14 : Schématisation d'un cycle thermique rapide.

Un cycle thermique comprend, en général, une rampe de montée, un palier puis une phase de refroidissement (Figure II-14). Nous pouvons réaliser différents types de profil d'un cycle thermique (en variant le nombre et / ou la durée de chaque palier) en fonction de l'étude désirée. La régulation de la température et la rapidité de la réponse thermique détermine la qualité du four rapide.

II.5 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre la technique TID pour la détection du cuivre à l'état de trace et qui constitue l'outil principal de notre travail. L'automatisation de la chaîne de mesure a permis d'améliorer la détection limite en diminuant le rapport signal / bruit suite à un traitement du signal. L'utilisation de la méthode de double impulsion a montré son efficacité quand à l'identification sans équivoque du drainage des ions de cuivre parmi les autres signaux électriques.

Cependant, la technique TID ne permet de détecter que le cuivre interstitiel. Dans ce cas, une définition des paramètres du pré-traitement thermique sera nécessaire pour d'une part transférer le cuivre de sa localisation initiale (surface, volume) vers un état interstitiel, et d'autre part pour diminuer le bilan thermique. Ce travail fera l'objet du troisième chapitre.

REFERENCE :

- [1] H. Reiss, C. S. Fuller, F. J. Morin, *Bell Syst. Tech. J.*, **35** (1956) 535
- [2] P. Baruch, *J. Appl. Phys.*, **32** (1961) 653
- [3] T. Zundel, J. Weber, *Phys. Rev. B*, **39** (1989) 13 549
- [4] C. H. Seager, R. A. Anderson, D. K. Brice, *J. Appl. Phys.*, **68** (1990) 3268
- [5] N. M. Johnson, C. Herring, *Phys. Rev. B*, **46** (1992) 15 554
- [6] R. H. Hall, J. H. Racette, *J. Appl. Phys.* **35** (1964) 379
- [7] T. Prescha, T. Zundel, J. Weber, H. Prigge, P. Gerlach, *Mater. Sci. Eng. B*, **4** (1989) 79
- [8] T. Heiser, A. Mesli, *Appl. Phys. A : Solids Surf.*, **57** (1993) 325
- [9] A. A. Istratov, C. Flink, H. Hieslmair, E. R. Weber, *Phys. Rev. Lett.*, **81** (1998) 1243
- [10] T. Heiser, A. A. Istratov, E. R. Weber, *Mat. Sci. Eng. B*, **58** (1999) 149
- [11] T. Heiser, E. R. Weber, *Phys. Rev. B*, **58** (1998) 3893
- [12] G. Baccarani, M. Rudan, G. Spadini, H. Maes, W. Vandervorst, R. Van. Overstraeten, *Solid-State Electron.*, **23** (1980) 65
- [13] H. Kukimoto, C. H. Henry, F. R. Merrit, *Phys. Rev. B*, **7** (1973) 2486
- [14] T. Heiser, S. McHugo, H. Hieslmair, E. R. Weber, *Appl. Phys. Lett.*, **70** (1997) 3576
- [15] A. Zamouche, T. Heiser, A. Mesli, *Appl. Phys. Lett.*, **66** (1995) 631
- [16] C. S. Fuller, J. A. Ditzenberger, *Phys. Rev.*, **91** (1953) 193
- [17] C. S. Fuller, J. C. Severiens, *Phys. Rev.*, **96** (1954) 21
- [18] E. M. Pell, *Phys. Rev.*, **119** (1960) 1014
- [19] E. M. Pell, *Phys. Rev.*, **119** (1960) 1222
- [20] I. Lyubomirsky, M. K. Rabinal, D. Cahen, *J. Appl. Phys.*, **81** (1997) 6684

[21] B. O. Wartlick, J. F. Barbot, C. Blanchard, *Phil. Mag. B*, 75 (1997) 639

[22] T. Heiser, Thèse d'Habilitation à diriger les recherches, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1997

[23] T. Heiser, A. Belayachi, E. Pihan, A. Kempf, S. Bourdais, P. Bloechl, A. Huber, B. Semmache, in *Defect Impurity Engineered Semiconductors and Devices III*, Vol 719, p 439, Materials Research Society, April, (2002).

Chapitre III : Cinétiques d'activation

III.1 Introduction

La détection quantitative du cuivre par la méthode TID nécessite qu'il soit placé en site interstitiel (i.e. dans son état actif). La solubilité limite à l'équilibre thermodynamique du cuivre dans le silicium étant négligeable à température ambiante, il a tendance à former des complexes en volume (précipités ou agrégats avec défauts secondaires) ou à s'accumuler en surface [1, 2, 3, 4]. Dans les deux cas, une étape d'activation thermique est nécessaire pour transférer le cuivre de sa localisation initiale vers l'état interstitiel. Dans ce travail, nous avons utilisé un traitement thermique à haute température dans un four RTP pour activer le cuivre. La cinétique d'activation dépend à priori de l'état initial du cuivre dans le matériau (Figure III-1) et des paramètres du recuit (profil de température). Dans le cas d'une contamination en surface, l'étape d'activation correspond à une diffusion du cuivre vers le volume (on parlera alors de cinétique de diffusion). Si l'échantillon à l'état initial est contaminé en volume, cette étape correspond à une dissolution des complexes (cinétique de dissolution). Pour simplifier la notation, nous qualifierons le terme « précipité du cuivre » comme étant la fraction non-interstitielle d'impuretés du cuivre présentes dans le volume. Il peut s'agir cependant de complexes contenant du cuivre formé en volume.

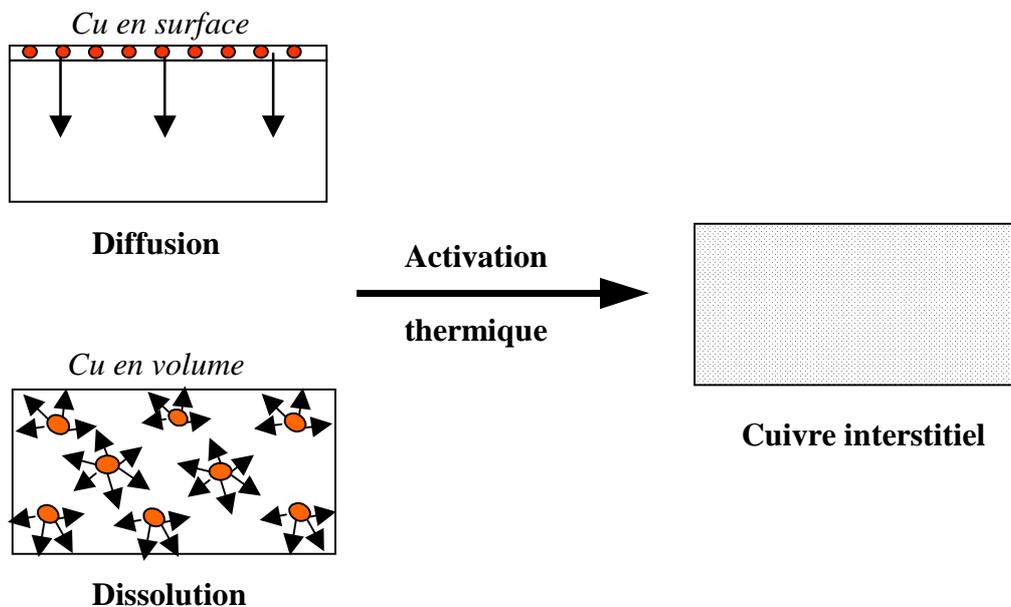


Figure III-1 : Illustration schématique de l'activation thermique du cuivre.

Rappelons qu'à haute température le cuivre est très soluble et se trouve en totalité sous forme interstitielle. Pour activer le cuivre, il suffit donc en principe de se placer à une température où il est en sous-saturation (i.e. la concentration totale du cuivre $[Cu_{tot}]$ dans le matériau est inférieure à sa solubilité limite) et de laisser évoluer le système vers son état d'équilibre thermodynamique. Néanmoins, lors de la phase de refroidissement, la solubilité limite du cuivre diminue rapidement avec la température, plaçant le cuivre à nouveau en sursaturation. De ce fait, une vitesse de refroidissement relativement élevée est nécessaire afin de maintenir la totalité du cuivre dans l'état interstitiel.

La définition de la vitesse de refroidissement suffisante pour figer la totalité du cuivre en site interstitiel reste cependant controversée. Heiser *et al.* [5] ont montré que, dans le cas où la concentration totale du cuivre est inférieure à celle du dopant de type-p et en présence de siliciure (en surface ou en volume), une vitesse de refroidissement de l'ordre de $1000^{\circ}C/s$ était suffisante. Dans des conditions expérimentales similaires, Flink *et al.* [6] ont montré qu'un refroidissement à l'air ($\sim 10^{\circ}C/s$) donnait lieu à un « taux d'activation » ($[Cu_i] / [Cu_{tot}]$) très faible. Par ailleurs, et sous des conditions expérimentales très différentes (faible contamination en cuivre, absence de siliciure, refroidissement à l'air et échantillons de qualité électronique), Shabani *et al.* [7] n'ont pas décelé de précipités de cuivre mesurables. De fait, le cuivre restait sous forme mobile (vraisemblablement interstitielle) même après des durées dépassant quelques semaines. Cette dispersion des résultats est sans doute liée aux différents paramètres expérimentaux caractérisant ces divers travaux (qualité cristalline du silicium, taux de contamination) plutôt qu'au choix de la méthode de mesure (électrique ou analytique). La dispersion des résultats nous a permis d'espérer qu'une vitesse de refroidissement intermédiaire obtenue dans un four à lampes halogènes pouvait suffire pour assurer une activation complète du cuivre dans des circonstances proches de celles rencontrées dans l'environnement micro-électronique (faible contamination, qualité électronique du matériau,...) (voir chapitre II).

Le recours à un four à lampes halogènes, pour l'activation thermique du cuivre, est aussi motivé par les points suivants:

- Possibilité de recuit de courte durée (inférieure à 10 minutes),
- Possibilité de traiter une plaquette de silicium entière,

- Vitesse de refroidissement relativement élevée,
- Conditions de propreté optimales de recuit permettant de diminuer le risque de contaminations accidentelles.

La définition des paramètres du recuit d'activation doit prendre en considération différents éléments. La température et la durée du recuit doivent être élevées pour permettre au système Si(Cu) d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Par ailleurs, comme tout recuit à haute température représente un risque de contamination, le « profil » thermique retenu doit minimiser ce risque.

Pour évaluer l'impact de la vitesse de refroidissement sur le degré d'activation du cuivre et étudier la cinétique d'activation, nous avons eu recours à des échantillons calibrés en cuivre (concentration totale connue par ICPMS). En effectuant des recuits à une température suffisamment élevée (pour assurer que le cuivre soit en sous-saturation pendant le recuit) et une durée suffisamment longue (pour que l'équilibre soit atteint), la mesure par TID de la concentration résiduelle à température ambiante permet d'estimer simplement le taux d'activation du cuivre en fonction de la vitesse de refroidissement. Une étude de la cinétique d'activation du cuivre (recuits isotherme et isochrone) a été réalisée dans un second temps pour d'une part fixer de façon optimale les conditions de recuit et d'autre part comprendre d'avantage l'influence des différents paramètres sur le procédé d'activation.

III.2 Vitesse de refroidissement

Les fours RTP utilisés permettent d'employer deux modes de refroidissement :

- **Trempe « naturelle »** : le refroidissement des échantillons se fait par rayonnement et par circulation d'argon, l'échantillon n'étant en contact qu'avec les picots de quartz de faible surface de contact (FAV4 et JETFIRST 100). La vitesse de refroidissement est plus élevée à haute température en raison de la loi de Stefan-Boltzmann.

- **Trempe « rapide »** : le refroidissement se fait par conductance thermique avec un support froid. Le système de refroidissement intégré au four JETFIRST 100 (chapitre II) place l'échantillon, en fin de recuit, en contact direct avec la sole qui elle est refroidie par circulation d'eau.

III.2.1 Mesure de la vitesse moyenne de refroidissement

La vitesse de refroidissement a été évaluée dans les deux modes en fonction des paramètres suivants : la taille des échantillons, la température du recuit, la température du palier à la fin du recuit. L'évolution de la température des échantillons a été mesurée par un thermocouple de type K dans le JETFIRST 100 et par un pyromètre dans le FAV4. Deux types d'échantillons ont été utilisés dans cette étude : des petits échantillons de $2 \times 2 \text{ cm}^2$ de surface et des plaquettes entières de 10 cm de diamètre. Notons qu'un calibrage en température du four a été réalisé pour chaque dimension d'échantillon.

Des exemples du profil thermique obtenus sont illustrés dans les deux figures ci-dessous (Figure III-2 et Figure III-3). Elles représentent l'évolution de la température des échantillons juste après la trempe et ceci pour différents modes de refroidissement. Le recuit thermique a été effectué à 900°C . D'après la Figure III-2 (a), nous remarquons que lors de la trempe rapide, la température chute rapidement jusqu'à une température inférieure à 200°C puis tend vers la température ambiante avec une vitesse réduite. Dans le cas de la trempe naturelle, le refroidissement de l'échantillon est plus lent et la température ambiante n'est atteinte qu'au bout d'un temps environ trois fois plus grand que dans le cas de la trempe rapide. La Figure III-2 (b) illustre les profils de température obtenus dans des conditions de recuits similaires sur une plaquette entière. Nous remarquons que la descente de picot permet encore d'augmenter la vitesse de refroidissement, mais dans une moindre mesure que lorsqu'on utilise des échantillons de petite taille. Ce résultat n'est pas surprenant puisque la quantité de chaleur à évacuer par une plaquette entière est plus grande que celle évacuée par un échantillon de $2 \times 2 \text{ cm}^2$. Il indique aussi que toute augmentation de la vitesse de refroidissement nécessitera une évacuation plus efficace de la chaleur de la sole.

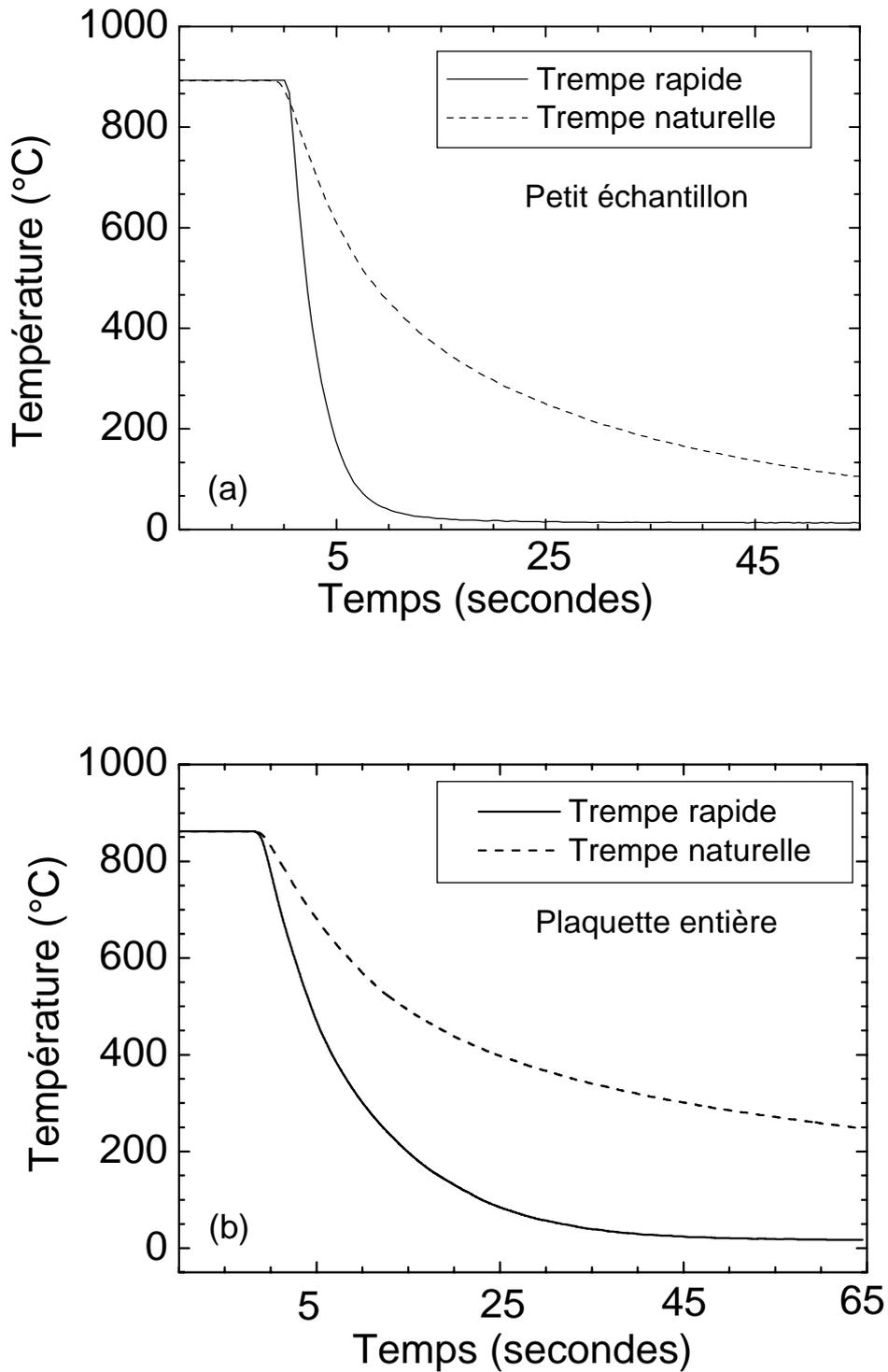


Figure III-2 : Exemple d'un profil thermique illustrant l'évolution de la température de l'échantillon après trempe. Le contrôle de la température a été effectué par le thermocouple. (a) petit échantillon, (b) plaquette entière.

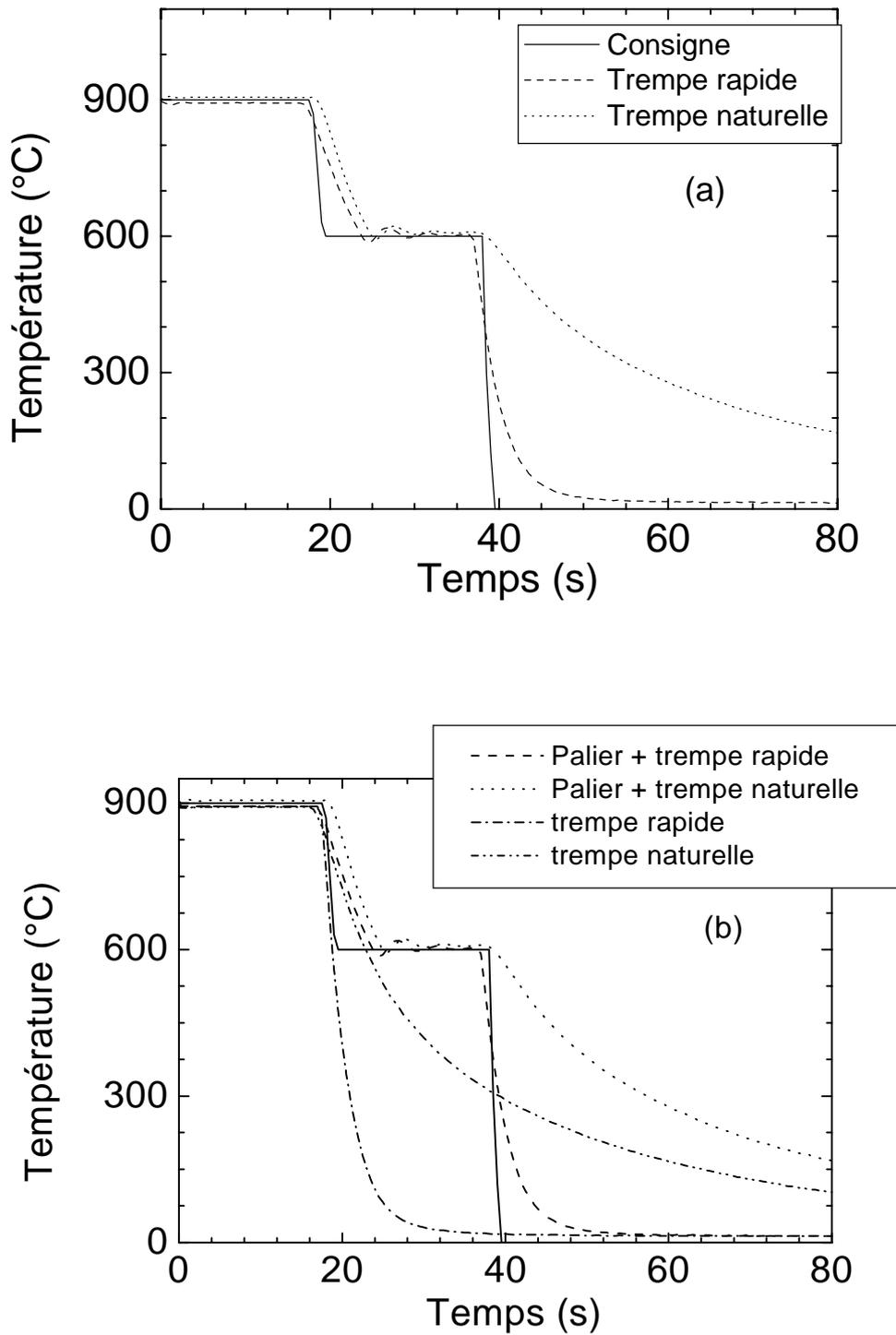


Figure III-3 : (a) Profil thermique montrant l'effet de l'insertion d'un palier à 600°C sur la vitesse de refroidissement, (b) puis comparé aux profils sans palier. Le profil thermique a été obtenu dans le cas d'un petit échantillon de $2 \times 2 \text{ cm}^2$ de surface.

Afin d'évaluer l'impact de la température de la paroi du four sur la vitesse de refroidissement, nous avons introduit un palier à une température moyennement élevée à la fin du recuit. La paroi est ainsi moins chaude au moment de la trempe et devrait influencer à moindre mesure la température de l'échantillon. La température du palier a été fixée à 600°C (Figure III-3). Nous remarquons que l'insertion du palier ne procure finalement pas de gain significatif en terme de vitesse de refroidissement aussi bien lors de la trempe rapide que de la trempe naturelle. (Figure III-3 (b)). On peut en conclure que le refroidissement de la paroi du four est adéquat.

Notons que des profils similaires ont été obtenus pour d'autres paramètres de recuit (température du recuit, température du palier, tailles d'échantillons). Ces résultats, non représentés ici, confirment l'analyse proposée ci-dessus.

En conclusion préliminaire, le système de refroidissement intégré au four JETFIRST 100 permet d'accélérer significativement la vitesse de refroidissement. Cette vitesse reste cependant très inférieure à la vitesse de trempe habituellement utilisée par Heiser *et al.* [5] ou par Flink *et al.* [6]. La prochaine étape de cette étude sera donc de vérifier si cette vitesse de refroidissement est suffisante pour garder la totalité du cuivre en site interstitiel. Notons enfin que pour une trempe naturelle, les résultats ne dépendent pas du modèle du four (JETFIRST 100 ou FAV4) utilisé.

III.2.2 Préparation des échantillons

Pour évaluer le taux d'activation du cuivre pour une vitesse de refroidissement donnée, nous avons utilisé des échantillons calibrés en cuivre fournis par la société WACKER. Il s'agit de plaquettes de silicium monocristallin CZ (Czochralski), de qualité électronique, orientés (100), dopés au bore, de 750 µm d'épaisseur et de résistivité comprise entre 10 – 36 Ω.cm. La contamination des plaquettes a été réalisée par dépôt d'une solution cuivrée (nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) en surface (étalement de la solution par centrifugation sur toute la surface). Le degré de contamination dépend du dosage de la solution contaminante ainsi que de la vitesse de rotation de la tournette. Une étude complète du procédé de contamination a fait l'objet du travail de thèse de M.Hoelz [8] et a donné lieu à une courbe de calibration entre

la concentration du cuivre en solution, mesurée par ICPMS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy) et la concentration de cuivre en surface.

Nous avons travaillé sur des plaquettes dont la contamination en surface variait, par ordre de grandeur, de $(1 \pm 0,3) \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, pour les échantillons les plus faiblement contaminés (échantillons type « 0,01 ppm »), à $(1 \pm 0,3) \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (échantillons type « 100 ppm »), pour les contaminations les plus élevées. Des plaquettes témoins, non contaminées, nous ont été procurées pour évaluer le niveau de contamination produit lors du recuit thermique ou du traitement chimique de la surface. Les différentes plaquettes ont été découpées dans la salle blanche (classe 100) de notre laboratoire.

III.2.3 Efficacité de la vitesse de refroidissement

Les échantillons de petite taille ($2 \times 2 \text{ cm}^2$) contaminés au cuivre ont été recuits à différentes températures (700°C, 800°C et 900°C) pendant une minute suivis d'une trempe (rapide ou normale). Les échantillons de silicium ont subi ensuite un nettoyage dans une solution d'acide fluorhydrique HF à 10% qui permet d'enlever la couche d'oxyde natif. Ce traitement chimique est nécessaire pour rendre les mesures par la sonde à mercure reproductibles. Les résultats des mesures TID obtenus à travers cette étude sont représentés sur la Figure III-4.

Notons que la ligne épaisse en gris désigne la concentration attendue en cas d'une activation totale du cuivre ; elle prend en considération la marge d'erreur expérimentale liée au procédé de contamination du silicium et à la contamination accidentelle. Les valeurs ont été estimées en considérant que la quantité de cuivre, déposée en surface, a pu diffuser à travers le silicium et établir une distribution uniforme sur toute l'épaisseur. L'évaporation éventuelle du cuivre lors du recuit est supposée négligeable.

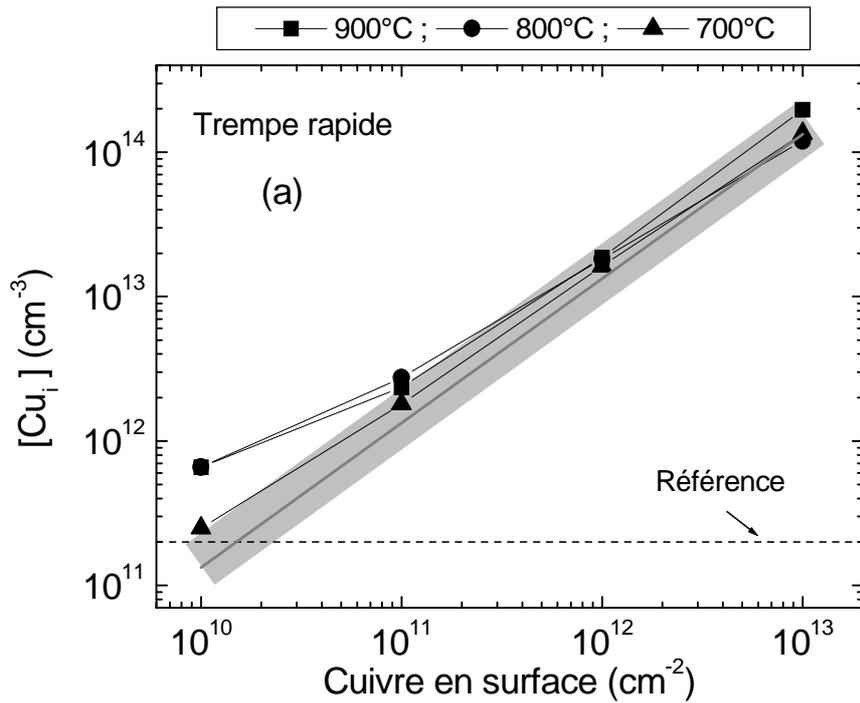


Figure III-4 : La concentration du cuivre interstitiel mesurée par TID en fonction de la quantité de cuivre en surface, après trempe rapide, pour différentes températures.

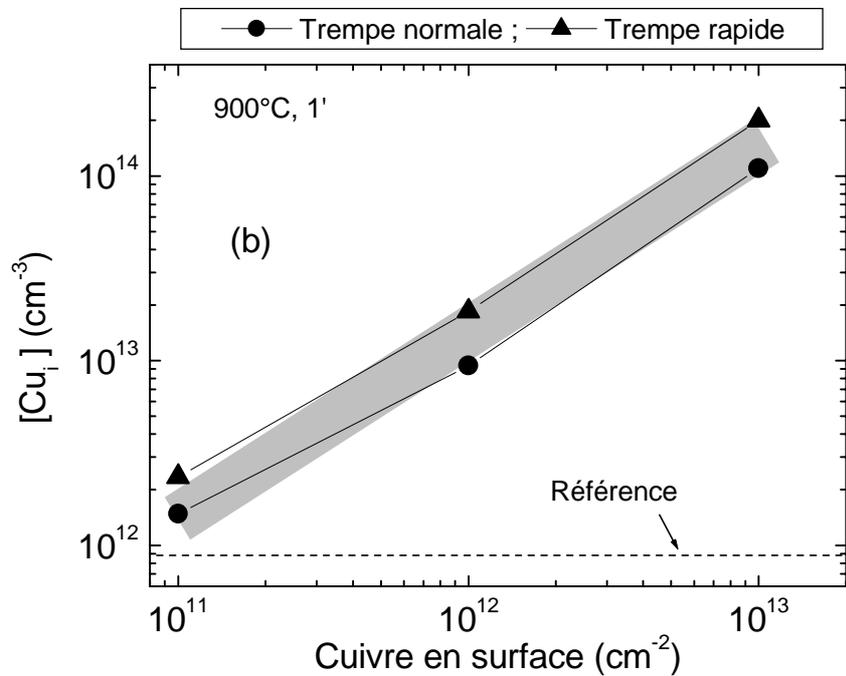


Figure III-5 : La concentration du cuivre interstitiel mesurée par TID, après trempe naturelle, en fonction de la quantité de cuivre en surface.

Les résultats de la Figure III-4 montrent un accord quasi-parfait entre la quantité de cuivre attendue en cas d'une activation complète et les mesures TID. La déviation, constatée aux faibles contaminations en cuivre, est attribuée à une contamination accidentelle produite soit lors de la préparation de l'échantillon, soit lors du processus RTP. On peut déduire de ces résultats que dès 700°C le recuit a permis à la majorité des atomes de cuivre déposés en surface de diffuser uniformément dans tout le volume et de rester figés dans l'état interstitiel au cours de la trempe. La Figure III-5 montre qu'un résultat similaire est obtenu avec une vitesse de refroidissement plus faible (trempe naturelle).

Notons que le terme référence (Figure III-4, Figure III-5) indique le niveau de la contamination accidentelle causé lors de la préparation des échantillons et du traitement thermique et chimique. Il est approximativement de $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ et de $8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ pour les fours JETFIRST 100 et FAV4 respectivement.

Pour évaluer l'impact de la vitesse de refroidissement sur le taux d'activation, nous avons fait varier la vitesse de refroidissement en imposant une durée fixe de refroidissement entre 900°C et 350°C (limite de fonctionnement du pyromètre). Au-delà de 350°, la vitesse est identique à celle obtenue par trempe naturelle. La Figure III-6 montre le résultat obtenu pour différentes vitesses de refroidissement. La ligne à traits discontinues désigne la concentration du cuivre dans le cas d'une activation totale.

Les résultats montrent que l'activation est complète même pour des vitesses de refroidissement très faibles par rapport à celles utilisées par Heiser *et al.* [5] ou par Flink *et al.* [6]. Ceci indique aussi que l'écart entre les observations de Shabani *et al.* [7] d'une part et Heiser *et al.* et Flink *et al.* d'autre part, n'est vraisemblablement pas lié aux techniques de mesures utilisées mais bien aux conditions expérimentales (qualité du matériau, procédure de contamination). La stabilité exceptionnelle du cuivre interstitiel fera l'objet d'une étude plus détaillée qui sera décrite au 4^{ème} chapitre.

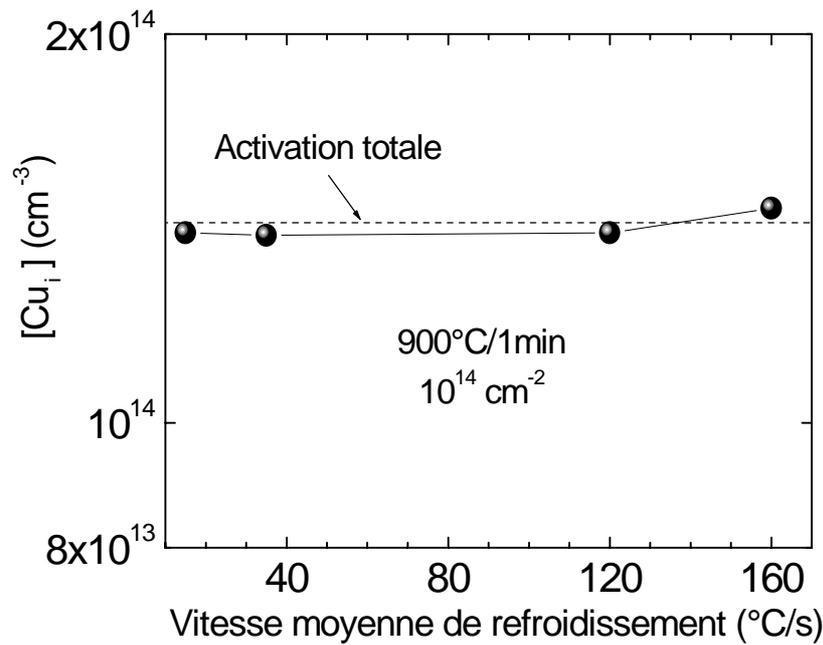


Figure III-6 : Effet de la vitesse moyenne de refroidissement (mesurée entre 900 et 350°C) sur le taux d'activation du cuivre interstitiel en volume.

III.2.4 Comparaison TID – TXRF : étude annexe

Nous avons voulu comparer nos mesures TID, obtenues en fonction de la contamination en surface, avec des analyses TXRF sur des échantillons non-recuits. Si les mesures obtenues par les deux techniques sont confondues après normalisation par l'épaisseur de l'échantillon, nous pourrions exclure toute perte de cuivre par évaporation lors du recuit (celle-ci engendrait nécessairement des valeurs TXRF supérieures aux mesures TID).

Les mesures TXRF ont été effectuées par WACKER sur des échantillons de silicium CZ ayant été contaminés en surface, puis stockés pendant plusieurs semaines à température ambiante. Les mesures TID ont été effectuées sur des échantillons identiques (stockage prolongé à température ambiante) recuits à 900°C pendant une minute. Les mesures sont reportées sur la Figure III-7. La droite en pointillés représente les valeurs estimées, à partir des mesures ICPMS effectuées par Hoelz [8], dans l'hypothèse où tous les atomes du cuivre, initialement présents en surface, sont uniformément distribués en volume après le recuit.

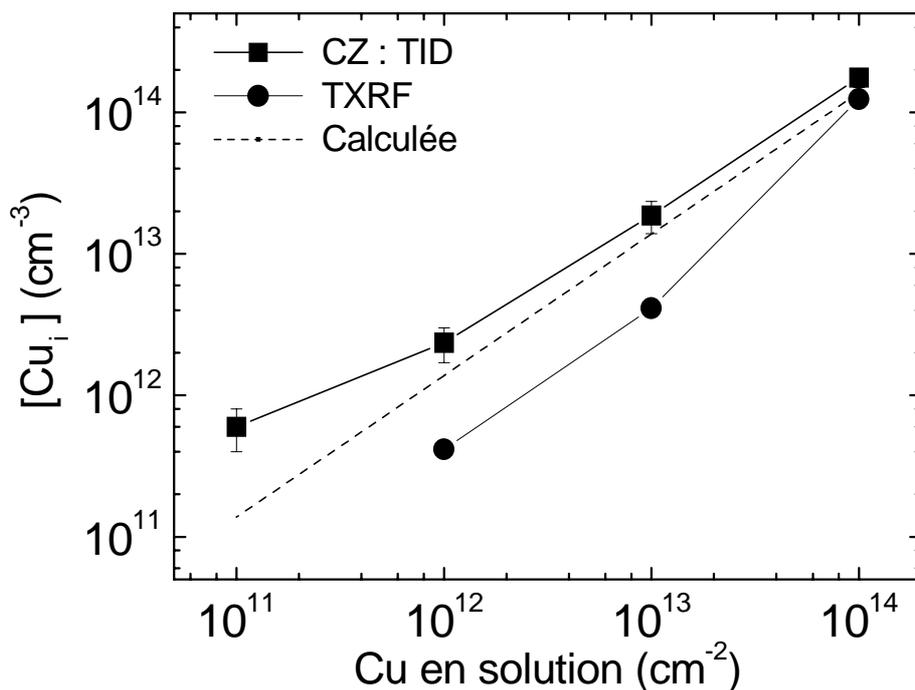


Figure III-7 : La concentration du Cu_i déterminée par TID, après un recuit de 60 secondes à 900°C dans le matériaux CZ, en fonction de la quantité du cuivre en solution.

Les valeurs obtenues par TXRF se confondent avec les résultats TID uniquement pour la plus forte contamination. Pour les autres valeurs, les mesures obtenues par TXRF sont inférieures. Ce résultat est inattendu et nous amène à supposer qu'une diffusion non négligeable du cuivre vers le volume a pu avoir lieu lors du stockage. En effet, la profondeur d'analyse de la TXRF étant inférieure à 5 nanomètres, une fraction du cuivre aurait pu ainsi échapper à la détection. Notons qu'une diffusion du cuivre vers le volume à température ambiante a été déjà observée lors du polissage mécano-chimique du silicium [9, 10]. Malheureusement, d'autres mesures de TXRF, nécessaires pour confirmer cette interprétation, n'ont pas pu être effectuées pour des raisons techniques.

III.2.5 Influence du substrat

Pour évaluer l'influence du substrat sur l'activation du cuivre (taux d'activation, homogénéité) nous avons mené une étude comparative entre les matériaux de silicium de type

CZ et FZ (Fusion par Zone). Ces deux matériaux se distinguent par la nature des défauts cristallins présents en volume et pouvant interagir avec le cuivre. Le silicium CZ est caractérisé par une concentration plus élevée en oxygène et en défauts extrinsèques associés que le matériau FZ [11]. Le matériau FZ est généralement riche en défauts de type lacunaire (voids). Le silicium FZ utilisé dans notre étude est en outre dopé à l'azote dont la présence a pour conséquence une diminution de la mobilité des lacunes à haute température [11]. Il en résulte une réduction de la taille moyenne des défauts lacunaires par rapport à un matériau FZ standard.

Cette étude a été menée sur des échantillons de taille plus grande ($\frac{1}{4}$ de plaquette de 10 cm de diamètre), avec une contamination en surface de 10^{13}cm^{-2} . Ils ont subi un traitement thermique à 900°C pendant 1 minute suivie d'une trempe naturelle ou rapide. Les mesures TID par la sonde à mercure ont été réalisées manuellement selon les axes X et Y. La distance entre chaque point de mesure de l'échantillon est approximativement de 5 mm et 1 cm le long de la direction horizontale et verticale respectivement (Figure III-8). Les traits en gras limitent le bord de l'échantillon qui est circulaire.

Les résultats obtenus sur le matériau CZ (Figure III-8) révèlent une concentration du cuivre relativement constante sur toute la surface. La vitesse de trempe n'influence que très faiblement l'homogénéité de l'activation où nous obtenons un écart-type de $8 \times 10^{12} \text{cm}^{-3}$ dans le cas d'une trempe rapide et de $1,4 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$ pour la trempe naturelle. Ceci est conforme aux conclusions obtenues à partir de l'étude de l'influence de la vitesse de refroidissement. Notons aussi que l'homogénéité illustre bien la qualité du dépôt obtenu par la technique d'étalement par centrifugation.

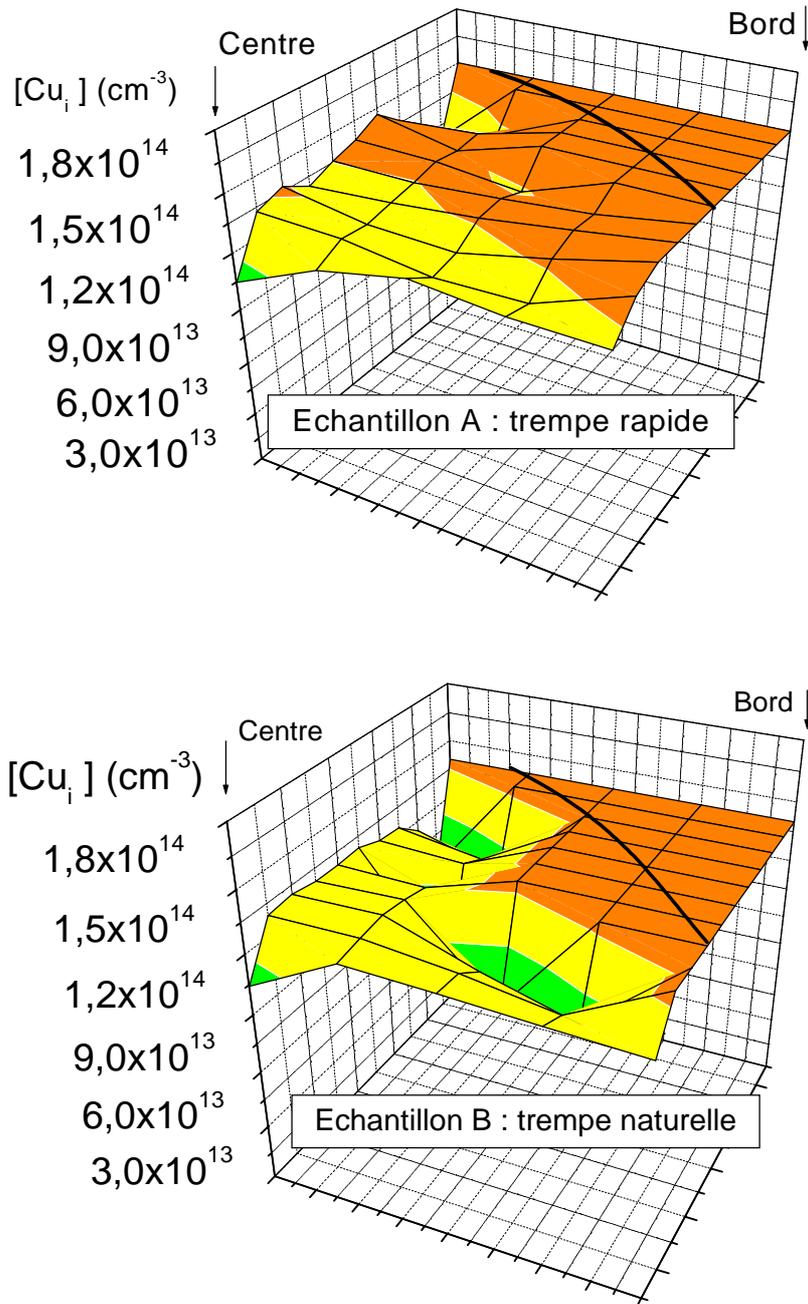


Figure III-8 : Cartographie de la concentration du cuivre interstitiel mesurée par TID sur un quart de plaquette CZ après trempe rapide (A) et après trempe naturelle (B).

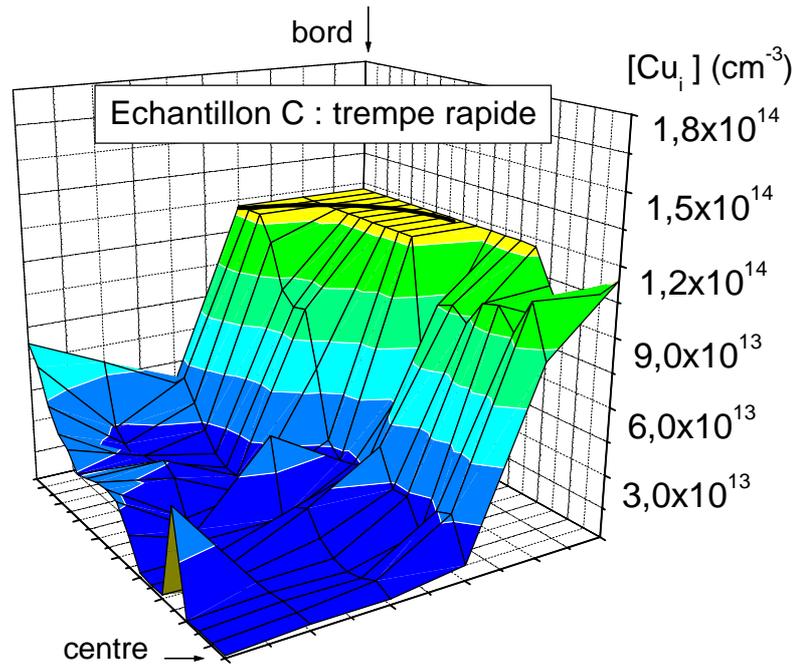


Figure III-9 : Cartographie de la concentration du cuivre mesurée par TID sur un quart de plaquette FZ après trempe rapide.

Dans le cas du silicium FZ, nous observons un comportement très différent. L'activation du cuivre est inhomogène et caractérisée par une distribution radiale de la concentration qui augmente en allant du centre vers le bord des échantillons où elle devient maximale. Ce résultat ne peut être attribué à un dépôt en surface inhomogène, puisque la méthode de contamination a été validée sur le matériau CZ. C'est bien la nature du substrat qui est en cause. La corrélation entre la distribution latérale du cuivre et celle des défauts lacunaires [12, 13] suggère qu'une interaction entre le cuivre interstitiel et ces défauts lors de la trempe déterminent le taux d'activation final. Ce phénomène physique, assez inattendu, sera traité dans un chapitre à part.

Dans la suite de ce chapitre, nous utiliserons uniquement les matériaux de type CZ.

III.3 Cinétique de diffusion

L'étude de la cinétique de diffusion du cuivre vers le volume a été réalisée en évaluant le taux d'activation en fonction de différents paramètres de recuit. Nous avons utilisé des échantillons de silicium CZ avec une contamination en surface de $(1 \pm 0,3) \times 10^{13}$ et de $(1 \pm 0,3) \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. La température et la durée du recuit ont été choisies respectivement entre 450°C et 900°C et entre 30 s et 15 minutes. Un échantillon de référence a subi les mêmes conditions expérimentales pour évaluer la contamination due au four et au traitement chimique.

III.3.1 Echantillons contaminés à 10^{13} cm^{-2}

i Recuit isotherme / isochrone

La Figure III-10 illustre la concentration du cuivre interstitiel, déterminée par TID, en fonction de la température du recuit. La concentration du cuivre mesurée, après le traitement thermique isochrone, a été ensuite comparée à la solubilité du cuivre (la ligne en pointillés), obtenue par Hall et Racette [14], et à la valeur estimée en cas d'une activation complète. La ligne à traits pleins représente le niveau de contamination accidentelle. Les barres d'erreurs sont principalement dues à l'inhomogénéité latérale de la distribution du cuivre dans la plaquette. Les résultats montrent que pour le four RTP, la concentration du cuivre atteint sa valeur maximale à partir de 600°C. Pour des températures inférieures, la concentration chute et suit la solubilité limite du cuivre dans le silicium.

D'autres mesures TID ont été effectuées mais cette fois-ci après un recuit thermique isotherme (450 et 600°C). La durée du recuit a été variée dans une gamme de valeurs comprises entre 30 s et 15 minutes. Les résultats sont résumés dans la Figure III-11. Elle représente également la solubilité limite (450°C) et la valeur correspondant à une activation totale. Nous constatons que la concentration du cuivre après 600°C est à peu près stable et qu'elle coïncide avec l'activation totale. D'autre part, nous remarquons qu'un recuit prolongé à 450°C ne permet pas pour autant d'atteindre l'activation totale. La concentration mesurée ne

dépasse pas la solubilité limite à la température du recuit. Un comportement similaire a été observé après un recuit isotherme à 500°C.

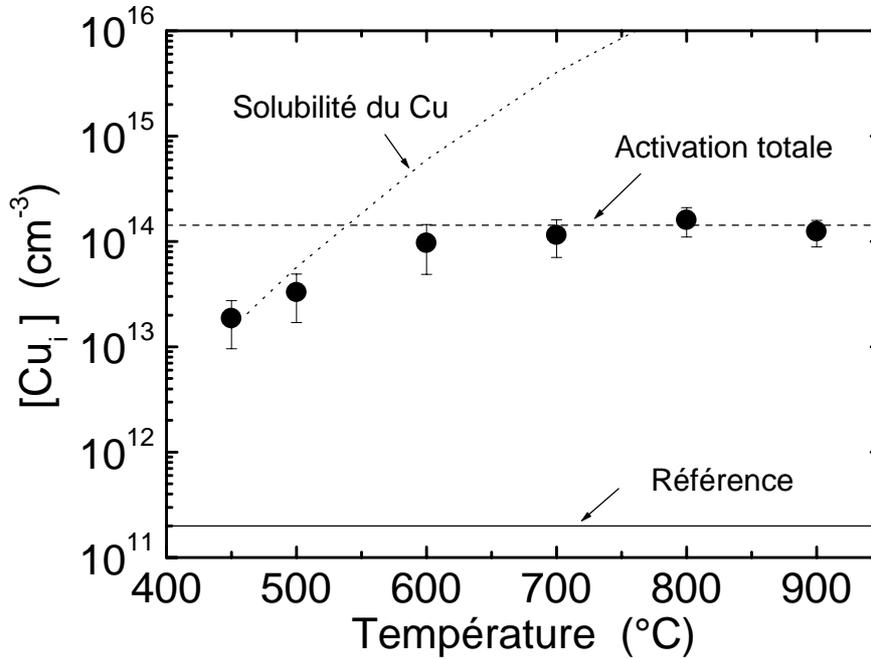


Figure III-10 : Concentration du cuivre après un recuit isochrone (1 minute) en fonction de la température du recuit.

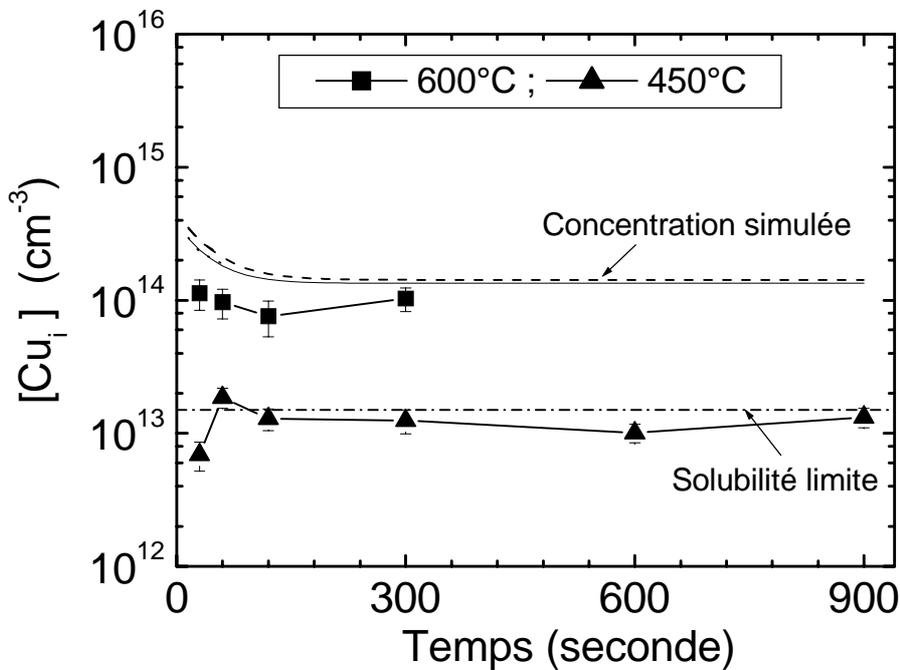


Figure III-11 : Concentration du cuivre après un recuit isotherme, à 450°C et 600°C, en fonction de la température du recuit.

ii Interprétation et simulation

Un recuit d'une minute à température supérieure à 600°C est suffisant pour une activation totale du cuivre ; alors que pour des températures inférieures (450 et 500°C), la concentration suit la solubilité limite. Ce résultat suggère qu'un état d'équilibre thermodynamique entre le siliciure et le cuivre a pu être établi malgré la courte durée du recuit. Ceci a pour conséquence une activation partielle du cuivre lorsque la concentration totale dépasse la solubilité limite à la température du recuit.

Pour vérifier si, dans cette campagne de mesures, la durée du recuit était suffisante pour établir une distribution homogène du cuivre en volume, un calcul théorique de la concentration du cuivre a été effectué, en supposant que le processus est limité uniquement par la diffusion. La concentration a été calculée à 1µm de profondeur (profondeur d'analyse des mesures TID) après le recuit isotherme et tenant en compte un stockage de 5 minutes à température ambiante, durée minimale entre le recuit et les mesures TID. En supposant la présence d'une source finie de contamination en surface, la concentration du cuivre interstitiel après recuit thermique est donnée par l'équation suivante [15] :

$$[Cu] = C_0 \sum_n \operatorname{erf}[(e + 2nW - x)/2\alpha] + \operatorname{erf}[(e - 2nW + x)/2\alpha] \quad \text{Eq. III-1}$$

avec :

$$\alpha = \sqrt{D_{Cu}(T) \times t} + \sqrt{D_{Cu}(25^\circ C) \times t_s} \quad \text{Eq. III-2}$$

où $D_{Cu}(T)$ et $D_{Cu}(25^\circ C)$ sont les coefficients de diffusion effectifs du cuivre donné par Istratov et al. [16] à la température du recuit T et à l'ambiante respectivement, t est la durée du recuit, t_s est la durée de stockage à température ambiante (5 minutes dans notre cas), W est l'épaisseur de l'échantillon (725µm), e est l'épaisseur du dépôt (10^{-7} cm), x est la profondeur (1µm) et C_0 est la concentration du cuivre initiale en surface qui est prise égale à $7 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-2}$. Les résultats théoriques sont représentés sur la Figure III-11.

Les résultats obtenus à 600°C sont en bon accord avec le processus limité uniquement par la diffusion, puisque aucune variation considérable n'a été remarquée au-dessus de 30 secondes. Ceci nous permet de conclure que la cinétique de diffusion du cuivre de la surface vers le volume n'est pas limitée par l'énergie de liaison des atomes de cuivre en surface ou par une éventuelle barrière de diffusion, due par exemple à l'oxyde natif ou à la formation du siliciure du cuivre [17].

A 450°C nous remarquons que les résultats théoriques ne coïncident plus avec les résultats expérimentaux où la concentration totale en cuivre interstitielle ne dépasse pas la solubilité limite. A cette température la sursaturation du cuivre semble donc induire localement la formation du siliciure en surface ou proche de la surface. Cet effet devrait en principe être atténué en cas d'une plus faible contamination ($[Cu_{tot}] < \text{solubilité du cuivre à la température du recuit}$).

III.3.2 Echantillons contaminés à 10^{12} cm^{-2}

Les échantillons faiblement contaminés (10^{12} cm^{-2}) ont subi des recuits pendant une minute et ceci pour différentes températures (450°C – 900°C). La Figure III-12 reporte le résultat des mesures TID après recuit. A titre de comparaison, les données obtenues dans le cas d'une contamination en surface de 10^{13} cm^{-2} sont également illustrées dans la figure. Rappelons que les deux lignes à traits discontinus, désignés par « activation totale », correspondent à la concentration du cuivre calculée en supposant que tous les atomes de cuivre déposés en surface sont solubles dans le matériau. La courbe « solubilité limite » a été obtenue à partir des données de Hall et Racette [14].

Les résultats montrent que le taux d'activation est indépendant du degré de contamination en surface. Pour les températures inférieures à 600°C ce comportement est contraire à nos précédents résultats. En effet, le taux d'activation diminue alors même que la concentration totale, supposé uniformément distribuée en volume, reste inférieure à la solubilité limite.

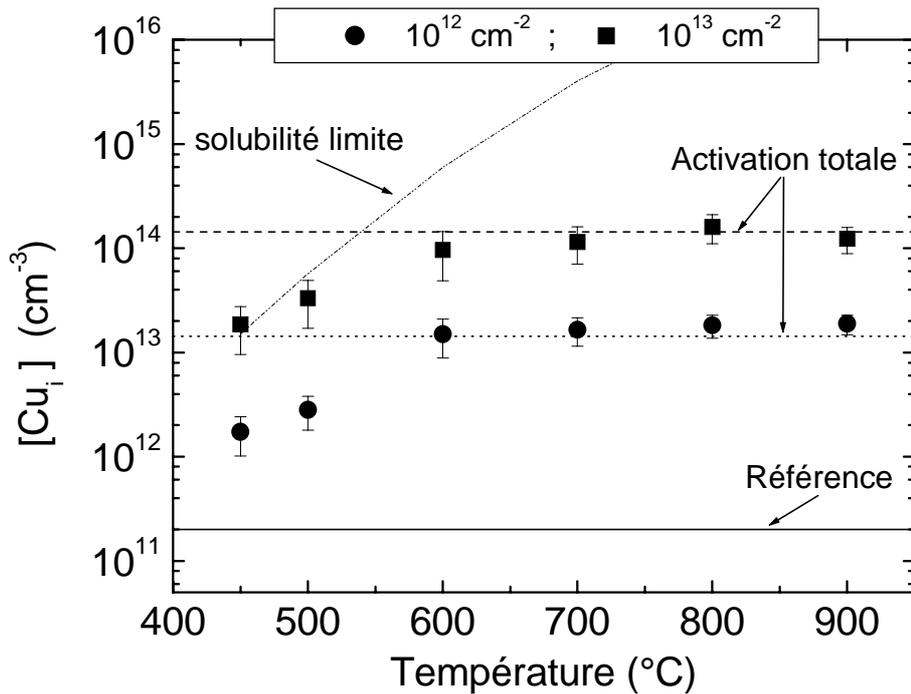


Figure III-12 : Concentration du cuivre mesurée par TID après un recuit isochrone en fonction de la température du recuit.

Une explication plausible de ce résultat pourrait être l'existence d'une sursaturation « transitoire », apparaissant au voisinage de la surface, au début de recuit. Pour estimer l'importance de ce phénomène nous avons évalué la concentration du cuivre proche de la surface en fonction du temps et de la température du recuit. Les concentrations ont été obtenues en considérant que la totalité du cuivre était uniformément distribuée sur une profondeur égale à la longueur de diffusion (L_D) du cuivre interstitiel (Figure III-13). Bien qu'approximatifs, ces calculs montrent que la durée en sursaturation est négligeable (inférieure à 1s) à 600°C mais augmente rapidement pour atteindre quelques minutes à 450°C. Etant donnée la mobilité élevée du cuivre interstitiel ($L_D = 650 \mu\text{m}$ après 250 s à 450°C, $L_D = 170 \mu\text{m}$ après 15 s à 500°C, $L_D = 70 \mu\text{m}$ après 2 s à 600°C) la probabilité de formation de précipités de siliciure augmente rapidement lorsque la température du recuit diminue. Après cette phase transitoire, la température du recuit peut ne pas suffire pour dissoudre les précipités, limitant ainsi le taux d'activation du cuivre obtenu.

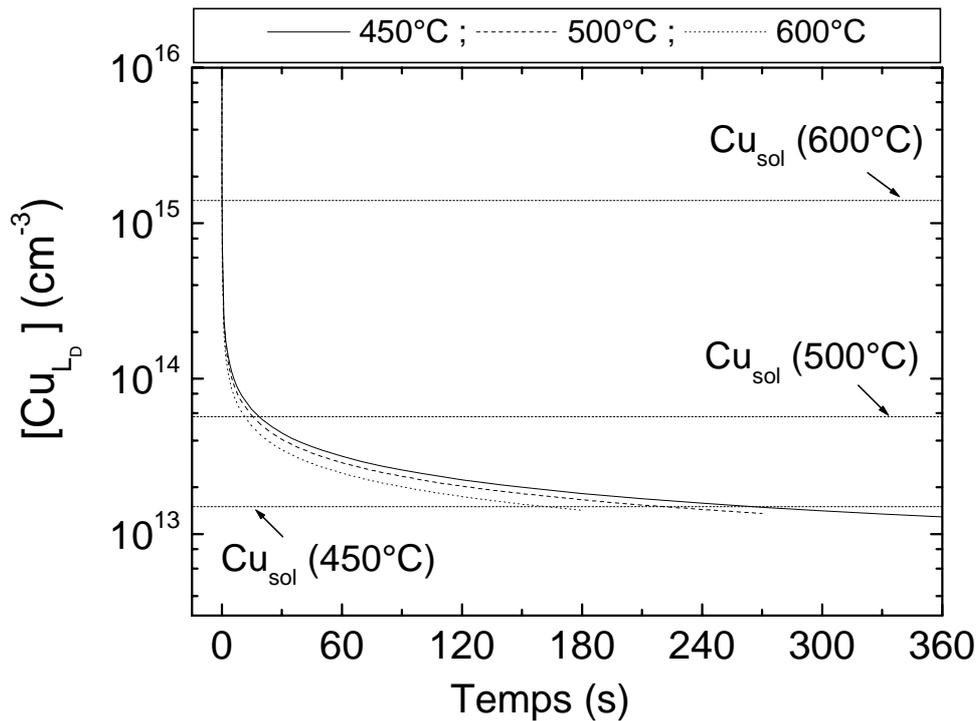


Figure III-13 : Concentration du cuivre calculée sur une profondeur L_D (longueur de diffusion) en fonction du temps.

III.3.3 Influence du type de four

i Résultats expérimentaux

Dans ce travail, nous avons voulu évaluer l'influence du type de recuit (four conventionnel et four RTP) sur la cinétique d'activation du cuivre interstitiel. Pour ce faire, des échantillons contaminés au cuivre (10^{13} et 10^{12} cm^{-2}) ont subi des recuits thermiques dans un four classique pendant 10 minutes. Les conditions de température et de vitesse de refroidissement (trempe rapide) sont similaires à celles décrites précédemment (four RTP). La Figure III-14 illustre les résultats obtenus. Les lignes à traits discontinus désignent l'activation totale du cuivre au volume. Les mesures TID ont été réalisées juste après la trempe.

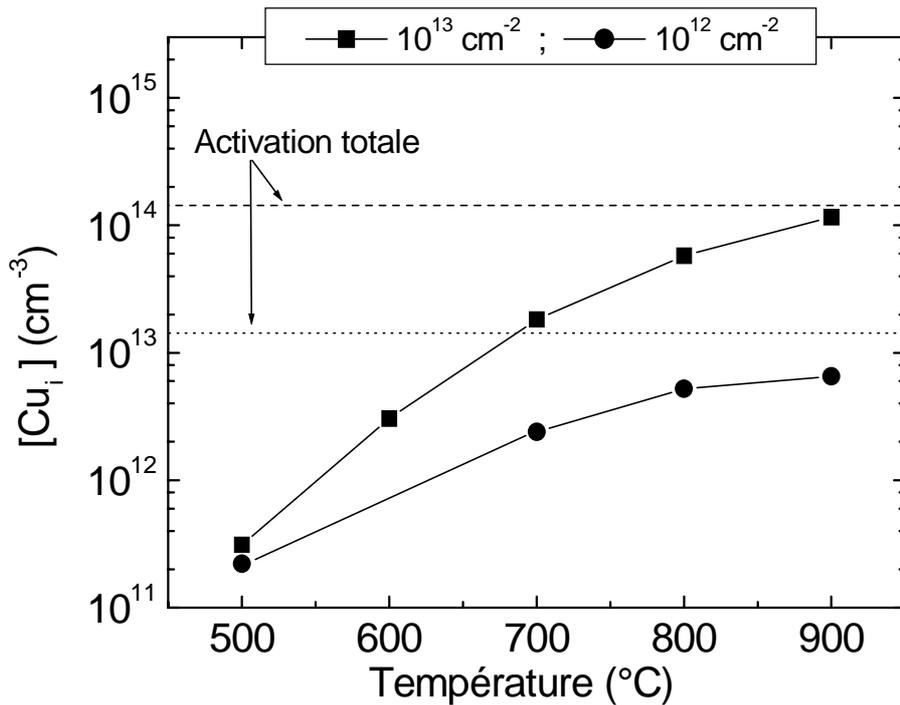


Figure III-14 : Concentration du cuivre après un recuit isochrone dans le four conventionnel (10 minutes) en fonction de la température du recuit.

Nous remarquons que quelque soit le degré de contamination, la concentration du cuivre en volume augmente avec la température pour atteindre l'activation totale au bout de 10 minutes de recuit à $900^{\circ}C$. Ce résultat diffère considérablement des observations faites après un recuit RTP. La cinétique d'activation observée est en désaccord complet avec le mécanisme limité par la diffusion du cuivre (voir §III.3.1.ii). Pour expliquer l'influence du type de recuit, nous pouvons noter deux principales différences entre les deux fours : la présence ou non d'une lumière ultraviolette et la vitesse de montée en température.

ii Effet de la radiation UV

Dans le four RTP, la radiation UV peut contribuer à la dissociation des atomes piégés en surface après leur dépôt et permettre ainsi leur diffusion vers le volume. Un phénomène semblable a été déjà suggéré pour expliquer la diffusion rapide du dopant dans le silicium suite à un traitement thermique dans le four RTP [18]. Pour mettre à l'épreuve cette

hypothèse, trois échantillons contaminés au cuivre (10^{13} cm^{-2}) ont subi un traitement thermique à 560°C pendant 30 secondes sous différentes intensités lumineuses dans l'UV. Les recuits ont été réalisés, au sein de la société JIPELEC, dans un four RTP standard équipé de deux lampes UV supplémentaires. La température du recuit a été choisie telle que le cuivre, lorsque distribué uniformément en volume, est en condition de sous-saturation, tout en augmentant au maximum la durée du recuit nécessaire pour atteindre une activation totale. Les recuits ont été effectués avec soit deux lampes allumées (« puissance 100% »), une seule lampe allumée (« puissance 50% ») ou les lampes UV éteintes (« puissance 0% »).

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessus.

Puissance en UV	0%	50%	100%
$[\text{Cu}_i] (\text{cm}^{-3})$	$(1,4 \pm 0,5) \times 10^{13}$	$(8,5 \pm 0,5) \times 10^{12}$	$(9,5 \pm 0,5) \times 10^{12}$

Tableau III-1 : Concentration du Cu_i mesurée par TID après recuit thermique pour différents pourcentages de puissance en UV.

On peut remarquer que la variation de la concentration du cuivre interstitiel en volume avec l'intensité de radiation UV est non-significative. Ce résultat nous amène donc à exclure toute influence de la lumière UV sur la dissociation des atomes de cuivre en surface.

iii Effet de la rampe

La vitesse de montée en température dans le four conventionnel (typiquement de l'ordre de 5°C/s) est très inférieure à celle établie dans un four à lampes halogènes. La durée pendant laquelle le cuivre se trouve en sursaturation (dans la zone proche de la surface) se trouve amplifiée et peut favoriser la formation de précipité de siliciure de cuivre. Dans ce cas, la dissolution des précipités à la température de recuit constitue une barrière supplémentaire qui peut ralentir la cinétique d'activation.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons fait varier la durée de la rampe. Plusieurs échantillons de silicium contaminés au cuivre (10^{13} cm^{-2}) ont été recuits dans le four FAV4 à différentes températures (800, 600 et 500°C) pendant une minute. La durée de la rampe a été variée en imposant différentes durées de montée en température de l'échantillon, de l'ambiante jusqu'à la valeur de la consigne. Il convient de noter que la durée réelle de la montée en température diffère de la valeur ainsi programmée en raison de la réponse du pyromètre, inexistante pour des températures inférieures à 350°C . A l'instant où la température aurait dû atteindre 350°C (selon l'automate du four), les lampes halogènes commencent à chauffer pour finalement atteindre la température de consigne au bout du temps total programmé (Figure III-15). La durée de la rampe maximale est déterminée par les contraintes imposées par le four.

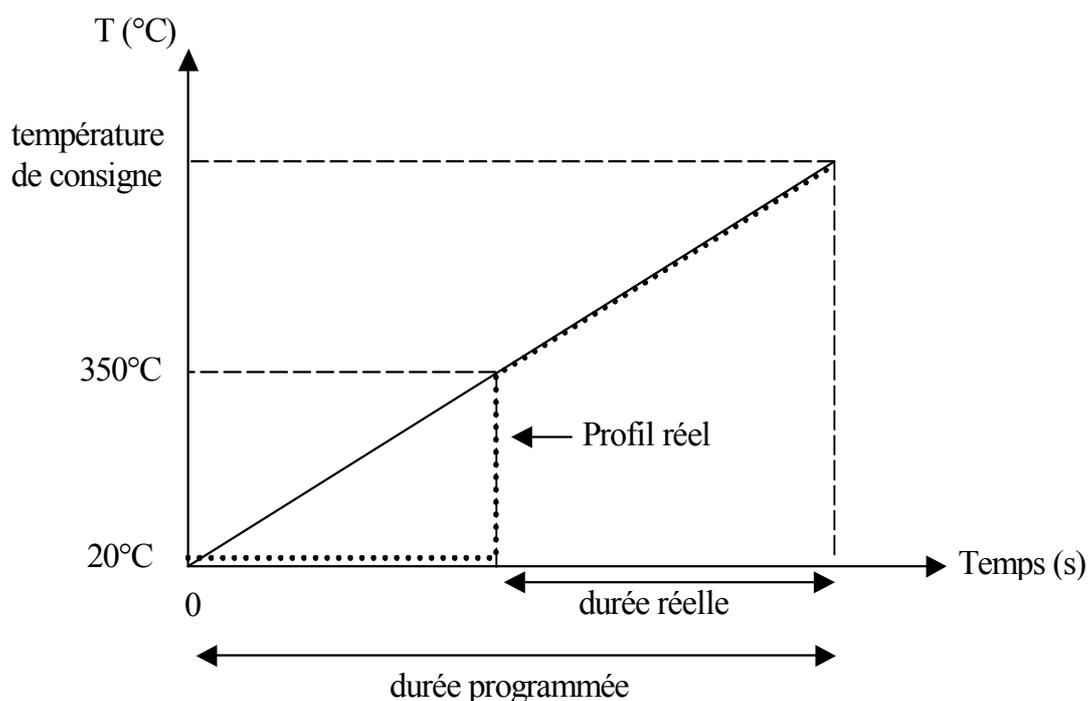


Figure III-15 : illustration schématique de la durée réelle de montée en température dans le four RTP.

Les résultats obtenus à travers cette étude sont reportés sur la Figure III-16. Elle représente la variation de la concentration totale du cuivre mesuré en volume après recuit en fonction de la durée de la rampe.

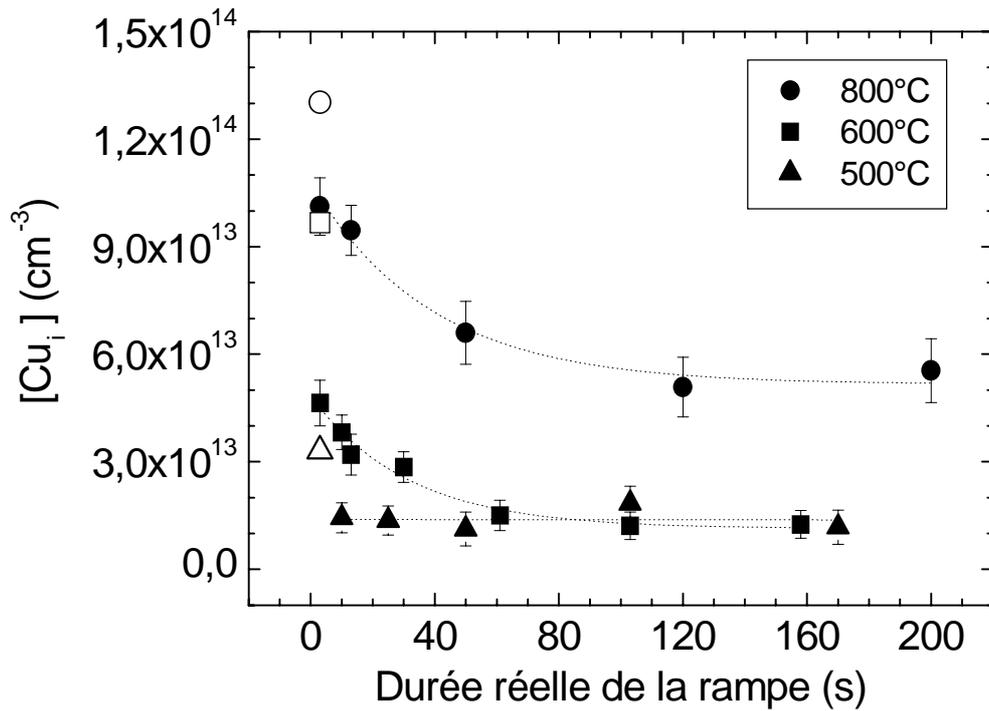


Figure III-16 : L'effet de la durée de la rampe sur le processus d'activation du cuivre interstitiel. Les données en symboles non pleins sont obtenues avec le four JETFIRST 100.

Nous remarquons que quelle que soit la température du recuit, la concentration du cuivre décroît en augmentant la durée de la rampe. On peut noter également que le taux d'activation maximal (durée de rampe minimale) reste inférieur à ceux obtenus aux mêmes températures de recuit dans le four JETFIRST 100 (symboles non pleins). Dans ce dernier, la rampe a pu être programmée dès la température ambiante (via le contrôle de puissance des lampes) et correspond approximativement à une durée de 1 seconde pour le recuit à 500°C et 3 secondes pour 800°C.

Ces résultats indiquent clairement que la vitesse de montée en température est responsable de l'activation incomplète du cuivre dans le four conventionnel. Pour mieux comprendre l'origine de ce comportement, nous avons représenté sur la Figure III-17 la concentration du cuivre inactif (indétectable par TID) en fonction de la durée pendant laquelle le cuivre est en sursaturation. Celle-ci a été prise égale au temps qu'a mis le four pour atteindre 550°C,

température à laquelle la solubilité limite du cuivre est égale à la concentration totale dans nos échantillons.

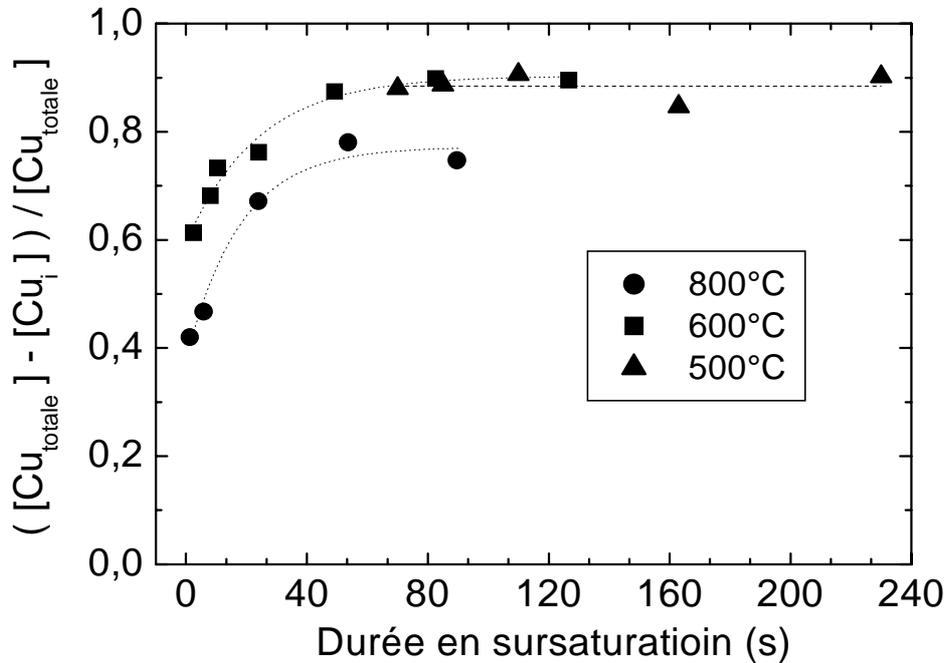


Figure III-17 : Concentration du cuivre non active en fonction de la durée en sursaturation.

La figure montre qu'une durée en sursaturation supérieure à quelques dizaines de secondes suffit pour que la fraction interstitielle devienne négligeable. Cette valeur, qui semble indépendante de la température du recuit, est comparable voire inférieure à celle rencontrée lors d'un recuit en four conventionnel. On peut donc attribuer l'écart observé entre les deux fours, pour le taux d'activation du cuivre, à la vitesse de montée en température. Une vitesse lente induit une durée en sursaturation plus élevée et par conséquent une formation de siliciure plus probable. Le taux de formation de siliciure, qui apparaît dans notre expérience à travers la durée « critique » en sursaturation reflète la mobilité élevée du cuivre aux températures inférieures à 550°C.

Si la température du recuit est suffisamment élevée pour placer le cuivre en sous-saturation, l'activation totale n'est achevée qu'après dissociation des précipités ainsi formés, un processus a priori plus lent que la simple diffusion en volume. L'écart entre les valeurs

observées à 600°C et 800°C peut être attribué à une dissociation plus efficace des précipités à 800°C.

III.4 Contamination en volume

Nous avons traité jusqu'à présent la cinétique de diffusion du cuivre en partant d'un dépôt de cuivre en surface comme condition initiale de contamination. Cependant, le cuivre peut être également présent en volume sous forme de complexes, d'agrégats et donc indétectable par TID. Une optimisation des paramètres thermiques est également nécessaire, dans ce cas, pour garantir l'activation totale du cuivre en volume avec un bilan thermique minimal. Dans cette étude nous avons voulu simuler des conditions « type contamination en volume » en partant d'une contamination en surface, suivie d'un traitement thermique approprié pour permettre au cuivre de diffuser en volume et de précipiter (au sens large, c'est-à-dire se placer dans un état non-interstitiel) et étudier la cinétique de dissolution dans un four RTP des défauts ainsi créés.

III.4.1 Etude de la cinétique

Dans nos expériences, les échantillons contaminés en surface (10^{13} cm^{-3}) ont subi un premier recuit à 900°C pendant 60 s (étape de diffusion vers le volume) suivi immédiatement d'un second recuit à 200°C pendant 30 minutes. Après ce procédé, la concentration en cuivre interstitiel mesurée par TID est réduite de deux ordres de grandeur. L'étape à 200°C peut être considérée comme équivalente à un stockage prolongé à température ambiante (voir le quatrième chapitre).

Sur un lot d'échantillons, le recuit à 200°C a été suivi immédiatement d'un troisième recuit à une température prise entre 450°C et 900°C pendant une minute. Le taux d'activation achevé au cours de cette étape a ensuite été mesuré par TID. Les résultats de cette expérience sont représentés sur la Figure III-18. La ligne « référence » désigne la concentration du cuivre introduite accidentellement lors du traitement thermique.

Nous remarquons qu'à partir de 600°C, nous avons une activation totale du cuivre interstitiel en volume alors que pour les températures 450°C et 500°C, la concentration du cuivre suit la solubilité limite. Ce comportement semble à nouveau indiquer qu'une formation de précipités de siliciure a pu avoir lieu. La solubilité limite représente en effet un état d'équilibre entre le siliciure et le cuivre interstitiel. Dans ce cas, l'établissement rapide de l'équilibre thermodynamique observé (une minute de recuit à 450°C suffit) semblerait indiquer que la dissolution des précipités est limitée uniquement par la diffusion du cuivre. [19].

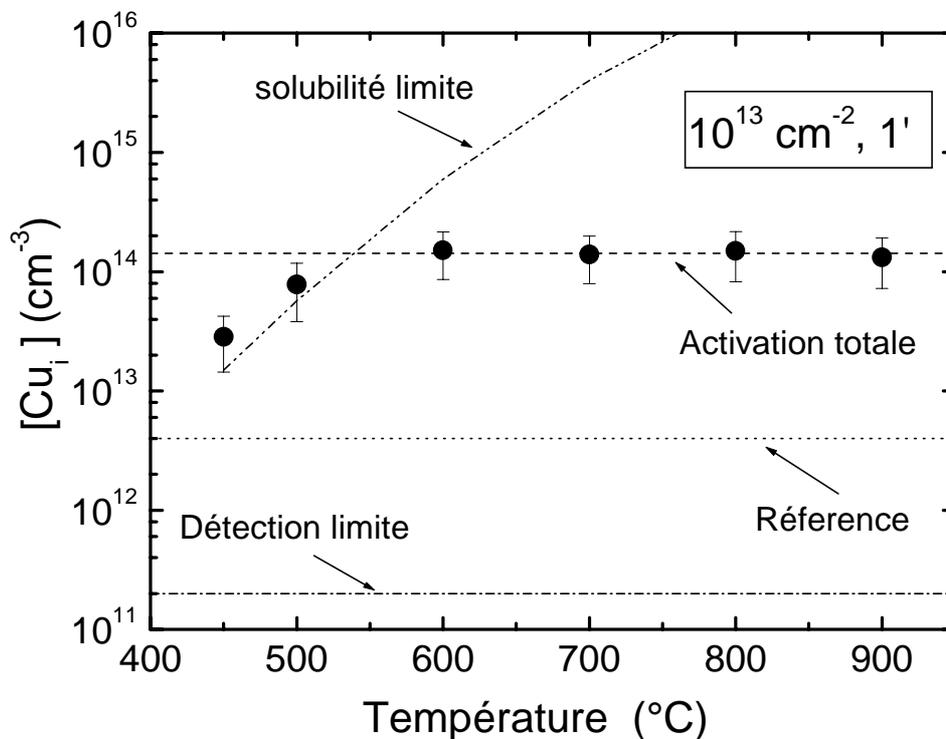


Figure III-18 : Concentration du cuivre mesurée par TID en fonction de la température de dissolution. La solubilité limite du cuivre est donnée par Hall et Racette [14].

Par ailleurs, les résultats sont proches de ceux obtenus à partir d'une contamination en surface (Figure III-10). Il n'est donc pas exclu qu'à 200°C le cuivre aie pu diffuser vers la surface, tel que cela a été observé par plusieurs auteurs [20, 21]. « L'activation du cuivre » serait dans ce cas identique à une simple redistribution en volume du cuivre. Pour trancher entre ces deux mécanismes nous avons effectué une étude complémentaire.

III.4.2 Mécanisme de réaction dominant

Quatre échantillons CZ (A, B, C et D) contaminés au cuivre ont subi des traitements différents résumés sur le Tableau III-2. Comme précédemment, les recuits à 900°C puis 200°C ont permis de simuler la contamination en volume. Par contre, avant la réactivation, un traitement chimique supplémentaire a été utilisé pour soit enlever le cuivre en surface (échantillon B) soit décaper une couche de 10 µm d'épaisseur des deux faces du silicium (échantillon C). L'échantillon D sert de référence pour évaluer la contamination accidentelle qui a pu avoir lieu lors du traitement chimique. Le dernier recuit à 900°C pendant 60 s (tous les échantillons) permet de remettre le cuivre résiduel en état interstitiel.

	A	B	C	D
Description des échantillons	- 900°C/1min - 200°C/30min - 900°C/1min	- 900°C/1min - 200°C/30min - 10 min dans H ₂ O ₂ /H ₂ SO ₄ - 900°C/1min	- 900°C/1min - 200°C/30min - décapage de 10µm - 900°C/1min	- 10 min dans H ₂ O ₂ /H ₂ SO ₄ - 900°C/1min
[Cu _i](cm ⁻³)	(1,2 ± 0,5) 10 ¹⁴	(4,2 ± 0,7) 10 ¹³	(4 ± 2) 10 ¹²	(4 ± 1) 10 ¹²

Tableau III-2 : Mesures de la concentration du cuivre par TID après différents processus thermiques et chimiques.

La concentration mesurée dans l'échantillon A est en accord avec l'étude de cinétique précédente alors que dans l'échantillon B elle est trois fois plus faible. Enfin la concentration dans l'échantillon C, qui a subi un décapage, ne dépasse pas celle observée dans l'échantillon de référence. Ces résultats montrent qu'une fraction importante (de l'ordre de 60%) du cuivre a diffusé vers la surface lors du recuit à 200°C. Le reste semble être accumulé dans une zone proche de la surface. La concentration résiduelle en volume ne dépasse pas 3% de la concentration totale.

Tout semble donc indiquer que la réalité est à mi-parcours entre une exo-diffusion complète et une précipitation préférentiellement dans une zone proche de la surface. Que la précipitation du cuivre se fasse en premier lieu proche de la surface a déjà été noté par plusieurs auteurs et est considéré comme étant à l'origine de l'apparition des tâches (« haze ») après gravure chimique [1]. Nous reviendrons sur la compétition entre l'exo-diffusion et la précipitation dans l'étude de l'influence de la lumière sur la stabilité du cuivre interstitiel (chapitre IV).

En termes d'optimisation des conditions d'activation, nous pouvons conclure que dans des conditions proches de celles utilisées dans cette étude (contamination en surface suivie d'une diffusion en volume puis d'un stockage prolongé), fréquemment rencontré dans le milieu industriel, un recuit à relativement basse température et de courte durée suffit pour activer le cuivre et permettre sa détection par TID.

III.5 Conclusion

Les travaux décrits dans ce chapitre ont permis de préciser les conditions nécessaires pour activer le cuivre pour différentes configurations initiales. Ils ont aussi permis de mettre en évidence certains mécanismes auxquels participe le cuivre interstitiel, à savoir l'exo-diffusion à basse température et la formation de siliciure en cas de sursaturation.

Dans la suite du travail, nous allons utiliser la méthode TID pour une étude plus approfondie de ces mécanismes en présence de porteurs minoritaires photo-générés.

REFERENCE

- [1] M.B. Shabani, T. Yoshimi, H. Abe. *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 2025.
- [2] L. T. Canham, M. R. Dyball, K. G. Barraclough, *J. Appl. Phys.*, **66** (1989) 920.
- [3] A. Bazzali, G. Borionetti, R. Orizio, D. Gambaro, R. Falster, *Materials Science and Engineering B*, **36** (1996) 85-90.
- [4] M. Seibt, K. Graft, *J. Appl. Phys.*, **63** (1988) 4444.
- [5] T. Heiser, S. McHugo, H. Hieslmair, E. R. Weber, *Appl. Phys. Lett* **70**, 3576 (1997).
- [6] C. Flink, H. Feick, S. A. McHugo, W. Seifert, H. Hieslmair, T. Heiser, A. A. Istratov, E. R. Weber, *Phys. Rev. Lett.*, **85** (2000) 4900.
- [7] M. B Shabani, S. Okuuchi, Y. Schimanuki, in *Analytical and Diagnostic Techniques for Semiconductor Materials, Device. and Processes*. B. O. Kolbesen, C. Claeys, P. Stillhofer, F. Tardif, J. Benton, T. Shaffner, D. Schroder, S, Kishimo, and P. Rai-Coudhury, Editors, PV 99-16, p. 510, The Electrochemical Society Proceeding Series, Pennigton, NJ (1999).
- [8] R. Hoelz, PhD thesis, University of Regensburg, (1999).
- [9] J. Reichel, *krist. Tech.* **13**, 721 (1978).
- [10] T. Heiser, A. A. Istratov, C. Flink, E. R. Weber, *Mat. Sci. Eng. B*, **58** (1999) 149.
- [11] F. Levy, *Physique et technologies des semiconducteurs (traité des matériaux)*, Presses polytechnique et universitaires romande, 1^{ère} édition, p. 258
- [12] T. Ueki, M. Itsumi, T. Takeda, *Appl. Phys. Lett.*, **70** (1997) 1248
- [13] R. Falster, V. V. Voronokov, F. Quast, *Phys. Stat. Soli. (b)*, **222** (2000) 219
- [14] R. H. Hall, J. H. Racette, *J. Appl. Phys.*, **35** (1964) 379.
- [15] J. Crank, *The mathematics of Diffusion*, Second edition, Oxford Science Publications
- [16] A.A. Istratov, C. Flink, H. Heislmaier, E. R. Weber, T. Heiser, *Phys. Rev, Lett*, **81** (1998) 1243.
- [17] L. T. Canham, M. R. Dyball, K. G. Barraclough, *J. Appl. Phys.*, **66** (1989) 920.

[18] S. Noël, L. Ventura, A. Slaoui, J. C. Muller, B. Groh, R. Schindler, B. Fröschle, T. Theiler, *Appl. Phys. Lett.*, **72** (1998) 2583.

[19] S. A. McHugo, *Appl. Phys. Lett.*, **71** (1997) 1984

[20] K. Graff, *Metal impurity in Silicon-Device Fabrication*, Springer Series in Material Science, Second, Revised Edition

[21] U. Wahl, A. Vantomme, G. Langouche, J. G. Correia, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 1495 (2000)

*Chapitre IV : Stabilité du cuivre en
site interstitiel*

IV.1 Introduction

Nous avons pu réaliser, dans le chapitre précédent, un travail d'optimisation des différents paramètres du pré-traitement thermique, nécessaire avant toute mesure TID, pour l'activation totale du cuivre interstitiel et ceci pour différentes conditions initiales de contamination. Après cette étape d'activation, tous les atomes de cuivre sont en site interstitiel et donc dans un état métastable à durée nécessairement finie. En 1964, Hall et Racette [1] ont constaté que la durée de vie du cuivre interstitiel dans leurs échantillons était de quelques minutes seulement. Graff *et al.* [2] ont montré que le cuivre fait partie des métaux formant un voile en surface (haze) après décapage chimique. Ce phénomène est attribué à la formation rapide de précipités de cuivre en surface ou proche de la surface, révélés par une attaque chimique préférentielle [2]. Plus récemment, Heiser *et al.* [3, 4] ont montré que le signal TID devenait faible au bout de 30 minutes de stockage à température ambiante et que le stockage des échantillons à l'azote liquide était nécessaire pour maintenir le cuivre dans son état interstitiel [5]. En conséquence, le cuivre interstitiel a été considéré pendant longtemps comme étant un élément rare dans le silicium, n'apparaissant que transitoirement après un refroidissement rapide.

Ces résultats semblent contradictoires avec les observations de Shabani *et al.* [6, 7] qui ont montré que le cuivre peut rester mobile pendant des mois et diffuser préférentiellement vers la surface de silicium non-oxydée. Ils ont montré en effet, en observant directement l'exo-diffusion par TXRF, que la durée de vie du cuivre interstitiel varie de quelques jours (en absence d'oxyde) à quelques mois (en présence d'oxyde ayant 3 – 4 nm d'épaisseur). Il faut noter que leurs expériences ont été réalisées sur du silicium faiblement contaminé, de qualité électronique et dans un environnement propre (salle blanche). Dans des conditions expérimentales différentes (forte contamination, mesures TID), Flink *et al.* [8, 9] ont montré que la durée de vie dans leurs échantillons était de quelques heures et dépendait de l'épaisseur des échantillons. Ils en ont conclu que l'exo-diffusion était le mécanisme dominant et était limité essentiellement par un champ électrique répulsif (courbure de bande en surface). L'écart avec les autres résultats de la littérature (Heiser *et al.* et Shabani *et al.*) peut s'expliquer sans doute soit par la courbure de bande plus ou moins importante soit par la

différence en qualité du matériau utilisé (présence de pièges pour le cuivre interstitiel, taux de contamination).

D'autre part, les mécanismes de réaction à température ambiante auxquels participe le cuivre sont sensibles à la présence de la lumière blanche. En effet l'exposition des échantillons, contaminés au cuivre, à une lumière intense a comme effet une diminution irréversible de la longueur de diffusion (ou de la durée de vie des porteurs minoritaires) des porteurs minoritaires [10, 11, 12, 13]. Ce comportement a été attribué à une modification de l'activité de recombinaison du cuivre en présence de porteurs minoritaires photo-générés (voir 1^{er} chapitre). Le mécanisme physique mis en jeu est encore débattu et nécessite des études complémentaires.

Dans ce travail, nous allons tout d'abord évaluer la stabilité du cuivre interstitiel à l'abri de la lumière sur nos échantillons, sous des conditions expérimentales proche de celles de Shabani *et al.* (faible contamination, qualité électronique), en présence et en absence d'oxyde natif. Cette première étude est indispensable pour la suite du travail puisqu'elle permet de définir un comportement de référence par rapport auquel les mesures sous illumination pourront être comparées. Elle nous sert également à préciser les conditions de stockage à température ambiante nécessaires pour éviter une perte du cuivre interstitiel. La deuxième partie du chapitre est consacrée à l'étude du comportement du cuivre interstitiel sous l'influence de la lumière blanche.

IV.2 Stabilité du cuivre interstitiel sous obscurité

IV.2.1 Résultats expérimentaux

Des échantillons de silicium contaminés au cuivre avec 10^{13} cm^{-2} , de $26 - 34 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ de résistivité et de $725 \text{ } \mu\text{m}$ d'épaisseur ont été utilisés. Tous les échantillons ont été recuits à 900°C pendant 1 minute suivis d'une trempe. Les mesures TID ont été faites, juste après la trempe, en fonction de la durée de stockage. Les résultats ont été ensuite comparés à ceux obtenus par Flink *et al.* [9] ($650 \text{ } \mu\text{m}$ d'épaisseur) et par Shabani *et al.* [6] ($550 \text{ } \mu\text{m}$ d'épaisseur, absence d'oxyde) sur des échantillons contaminés au cuivre (Figure IV-1). Les

résultats montrent que, durant les premiers quatre jours, la concentration est à peu près stable. Après ce temps de latence, la concentration commence à diminuer faiblement avec une vitesse proche de celle constatée par Shabani *et al.* La durée de vie du cuivre interstitiel mesurée par Flink *et al.* est par contre très inférieure à nos résultats.

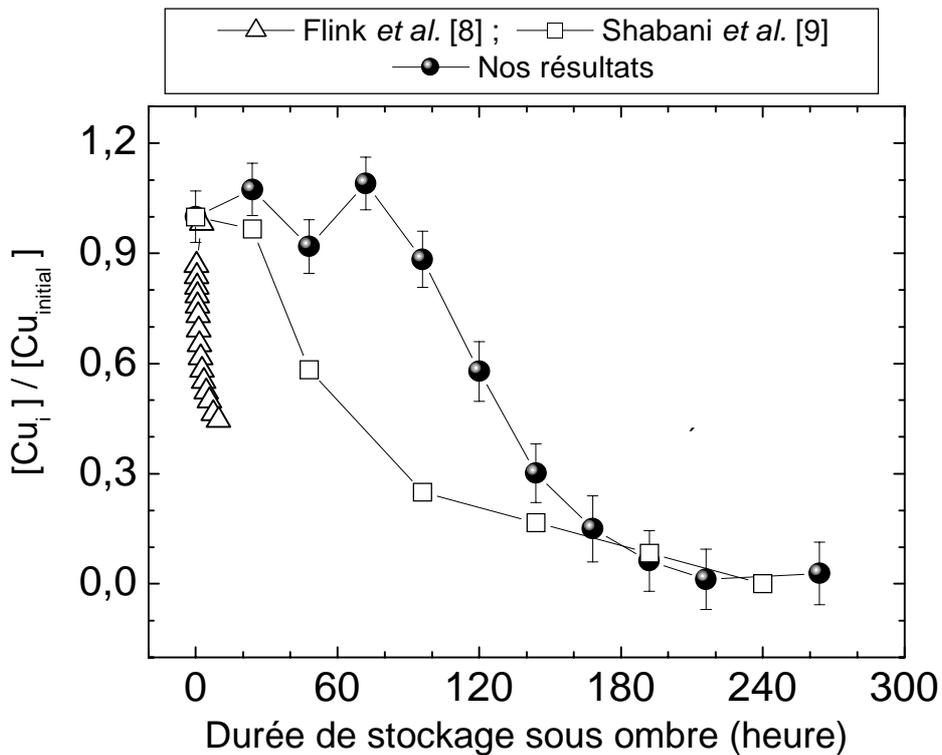


Figure IV-1 : Concentration du cuivre interstitiel mesurée par TID en fonction de la durée de stockage sous obscurité et à température ambiante. Les résultats ont été comparés à ceux obtenus par Flink *et al.* [8, 9] et par Shabani *et al.* [6].

Pour évaluer l'influence de l'état de surface sur nos échantillons, un autre échantillon contaminé uniformément en volume a été coupé en deux morceaux. Le premier morceau (Echantillon 1) a subi un traitement chimique dans une solution HF à 10 % pour enlever l'oxyde natif. Le deuxième morceau (Echantillon 2) n'a pas subi de traitement de surface. Les mesures TID ont été réalisées séparément sur les deux morceaux en fonction de la durée de stockage à température ambiante (Figure IV-2). Les résultats montrent indiscutablement que l'oxyde natif augmente la durée du vie du cuivre interstitiel. La concentration en cuivre

interstitiel ne devient négligeable dans l'échantillon 2 qu'au bout d'une trentaine de jours, à comparer à la durée de vie de quelques jours seulement en absence d'oxyde.

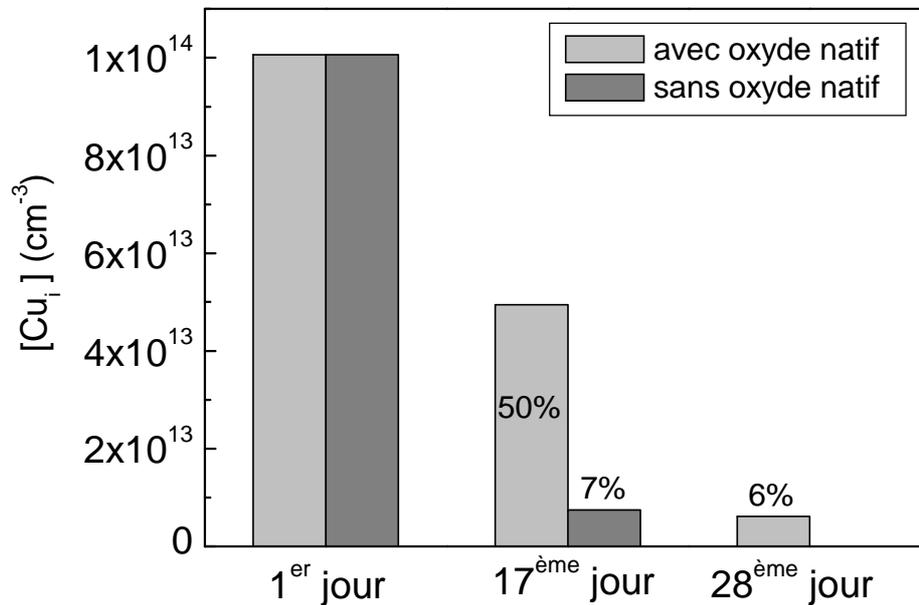


Figure IV-2 : L'effet de l'oxyde natif sur la durée de vie du cuivre interstitiel dans le silicium de type-p.

IV.2.2 Discussion

La durée de vie du cuivre interstitiel, en absence d'oxyde natif, est proche de celle obtenue par Shabani *et al.* Ce résultat indique que l'écart entre les résultats de Shabani et Flink n'est pas dû aux méthodes expérimentales utilisées (TXRF versus TID) mais plutôt à la qualité cristalline du matériau utilisé, la pureté chimique (présence ou non de défauts secondaires, taux de contamination) ou l'environnement expérimental.

D'autre part, nous avons confirmé que l'état de surface (absence ou présence d'oxyde natif) du matériau influence la stabilité du cuivre interstitiel à température ambiante. L'écart constaté entre nos résultats en présence d'oxyde et ceux obtenus par Shabani *et al.* est probablement dû à l'épaisseur de l'oxyde utilisée dans leurs échantillons (3 – 4 nm).

Finalement, on peut conclure de cette étude que le cuivre interstitiel est bien plus stable à température ambiante dans un matériau de qualité électronique que ce qui était admis jusqu'à récemment (avant la publication de Shabani). Une conséquence immédiate de ce constat est que le cuivre interstitiel devient une espèce moins rare que prévu, pouvant exister dans un matériau ayant subi des recuits standards. L'absence de précipités de cuivre, dans une analyse par microscopie électronique ou optique après traitement chimique, n'est plus synonyme de contamination négligeable. L'exo-diffusion du cuivre joue un rôle prédominant mais reste toutefois limitée par la présence d'une courbure de bande en surface. On peut aussi en déduire que l'accumulation en cuivre est attendue aux interfaces qui ne présente pas de champ répulsif (exemple P/P+).

IV.3 Stabilité du cuivre interstitiel sous l'effet de la lumière

IV.3.1 Notre approche TID

Pour étudier l'effet de la lumière sur le comportement du cuivre interstitiel dans le silicium de type-p, nous avons procédé à différentes mesures de la concentration du cuivre interstitiel avant et après illumination. Notre procédure expérimentale consiste à suivre la variation de la concentration du cuivre interstitiel, mesurée par TID, en fonction du temps sur deux échantillons (« *Echant A* » et « *Echant B* »). Le premier échantillon « *Echant A* » sera exposé à la lumière blanche tout en fixant sa température à l'ambiante avec un système de refroidissement (Figure IV-3). Le deuxième échantillon « *Echant B* » est gardé parallèlement sous obscurité. Les mesures TID s'effectuent immédiatement après illumination en fonction du temps et sont comparées aux mesures TID réalisées sur le deuxième échantillon. Par précaution, nous gardons les échantillons à l'abri de la lumière au cours et entre les différentes mesures TID.

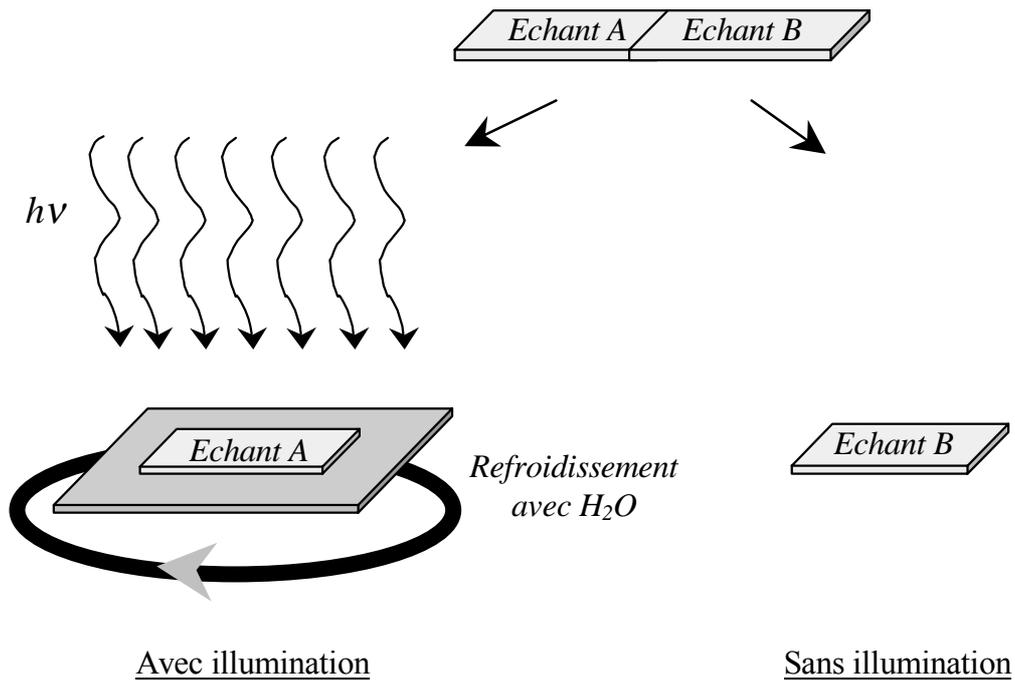


Figure IV-3 : Illustration schématique de la procédure expérimentale suivie pour observer l'effet de la lumière blanche sur le comportement du cuivre interstitiel dans le silicium de type-p.

Dans cette étude, nous avons utilisé des échantillons contaminés à 10^{14} cm^{-3} qui vont subir ensuite différents traitements selon l'étude souhaitée :

- Une illumination des échantillons à différentes intensités (comprise entre 0,1 et 7 Watt.cm^{-2}) avec une lampe halogène pendant différentes durées (comprise entre 3 et 120 minutes). Au cours de l'illumination, les échantillons ont été maintenus à température ambiante par contact avec une plaquette de métal refroidie par circulation d'eau ou d'azote liquide.
- Un traitement chimique, dans une salle blanche, avec une solution aqueuse HF(4%) / H₂O₂(27%) a été réalisé après l'illumination. Ce traitement permet d'éliminer tous les atomes de cuivre piégés en surface [6, 14]. Un décapage chimique permettant d'enlever 5 μm d'épaisseur de chaque face, a été également réalisé sur nos

échantillons. Le décapage permet d'éliminer les atomes de cuivre accumulés proche de la surface.

- Pour dissoudre d'éventuels complexes ou précipités formés en volume lors de l'illumination, un recuit thermique à 900°C pendant 1 minute, après traitement chimique, est nécessaire.
- La concentration du cuivre en volume a été mesurée par TID, immédiatement après les différents traitements.

L'effet de la lumière sur le comportement du cuivre interstitiel dans le silicium de type-p a été étudié selon deux cas : sous faible intensité (0,1 Watt.cm⁻²) et sous différentes intensités plus élevées.

IV.3.2 Evolution du Cu_i sous faible intensité

i Mesure TID

Plusieurs échantillons ont été illuminés pendant différentes durées (entre 3 et 120 minutes) avec une intensité de 0,1 Watt.cm⁻². Les mesures ont été effectuées immédiatement et à intervalles réguliers de 5 minutes après l'illumination. La Figure IV-4 illustre la concentration mesurée du cuivre en fonction de la durée de stockage sous obscurité. Les résultats ont été normalisés par rapport à la concentration initiale du cuivre interstitiel avant illumination.

Les résultats montrent une décroissance rapide de la concentration du cuivre interstitiel juste après illumination. Cette décroissance augmente avec la durée d'illumination ; elle représente 40 % après 3 minutes pour atteindre 98 % après 2 heures d'exposition à la lumière. Nous remarquons également que sous obscurité la concentration du cuivre interstitiel augmente progressivement avec le temps, pour se stabiliser au bout de 20 minutes de stockage. Cependant, nous ne récupérons pas la concentration initiale du cuivre interstitiel. Nous constatons que pour des durées d'exposition plus grandes (1h30 et 2h), la concentration

du cuivre ne marque aucune croissance et reste stable même après toute une journée de stockage sous obscurité.

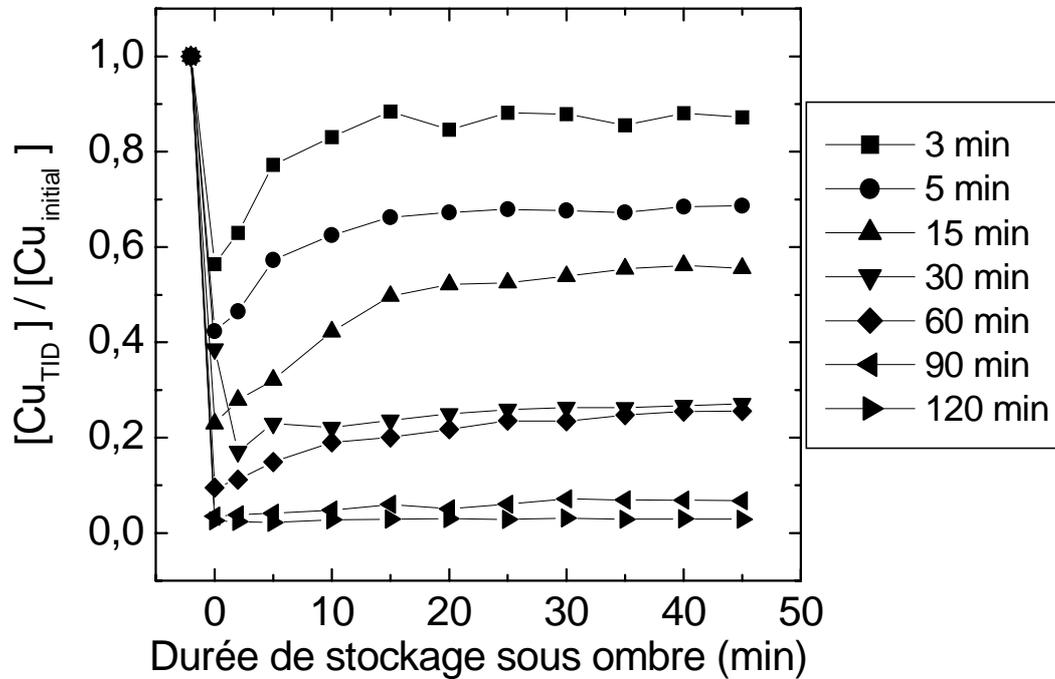


Figure IV-4: La fraction du cuivre interstitiel restée en volume, pour différentes durées d'illumination, en fonction de la durée de stockage sous obscurité.

L'interaction entre porteurs minoritaires photo-générés et atomes de cuivre peut a priori être attribuée aux trois mécanismes suivants:

- (a) La réaction des défauts est accélérée par la recombinaison des porteurs minoritaires en excès (accélération de la diffusion de l'impureté, dissociation des liaisons du défaut).
- (b) Variation de l'état de charge des défauts impliqués dans l'interaction (y compris le cuivre interstitiel). Ceci a pour effet de modifier l'interaction coulombienne entre le cuivre interstitiel et les défauts secondaires.

- (c) Diminution de la courbure de bande en surface induite par l'accumulation de porteurs photo-générés (photo-tension de surface).

Bien que les deux premiers mécanismes se traduisent par une chute abrupte de la concentration du cuivre interstitiel sous illumination via la formation de complexes, ils ne permettent pas d'expliquer facilement la réversibilité partielle du phénomène observé. En outre, la présence du cuivre interstitiel n'introduit pas de niveau profond dans la bande interdite, condition nécessaire pour le premier mécanisme cité [15]. D'autre part, la position du quasi-niveau de Fermi sous l'intensité utilisée ($0,1 \text{ Watt.cm}^{-2}$) est à $E_C - 0,23 \text{ eV}$, ce qui est insuffisant pour changer l'état de charge du niveau donneur attribué par Istratov et al [15] à un défaut associé au cuivre interstitiel. Enfin les spectres de DLTS obtenus ne révèlent pas de niveaux profonds dans la partie majoritaire du gap ayant une concentration supérieure à $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. Les deux premiers mécanismes semblent donc peu vraisemblables.

Pour ce qui est du troisième mécanisme, il convient de noter que la technique TID ne permet de détecter le cuivre interstitiel que dans les premiers microns proches de la surface (zone de la charge d'espace) (Figure IV-5 a). Si la diminution de la courbure de bande en surface, induite par l'absorption de lumière, est suffisante pour favoriser la diffusion du cuivre interstitiel vers la surface (diminution du champ répulsif), alors la variation de la concentration du cuivre interstitiel qui en résulte sera plus importante proche de la surface qu'en volume (Figure IV-5 b), d'où une décroissance rapide du signal TID. Après arrêt de l'illumination, la distribution du cuivre tendra à s'uniformiser en volume par diffusion thermique (Figure IV-5 c) et nous assisterons à une augmentation du signal TID. Dans ce scénario, la réversibilité de la réaction sera partielle ou complète selon la fraction du cuivre piégée en surface.

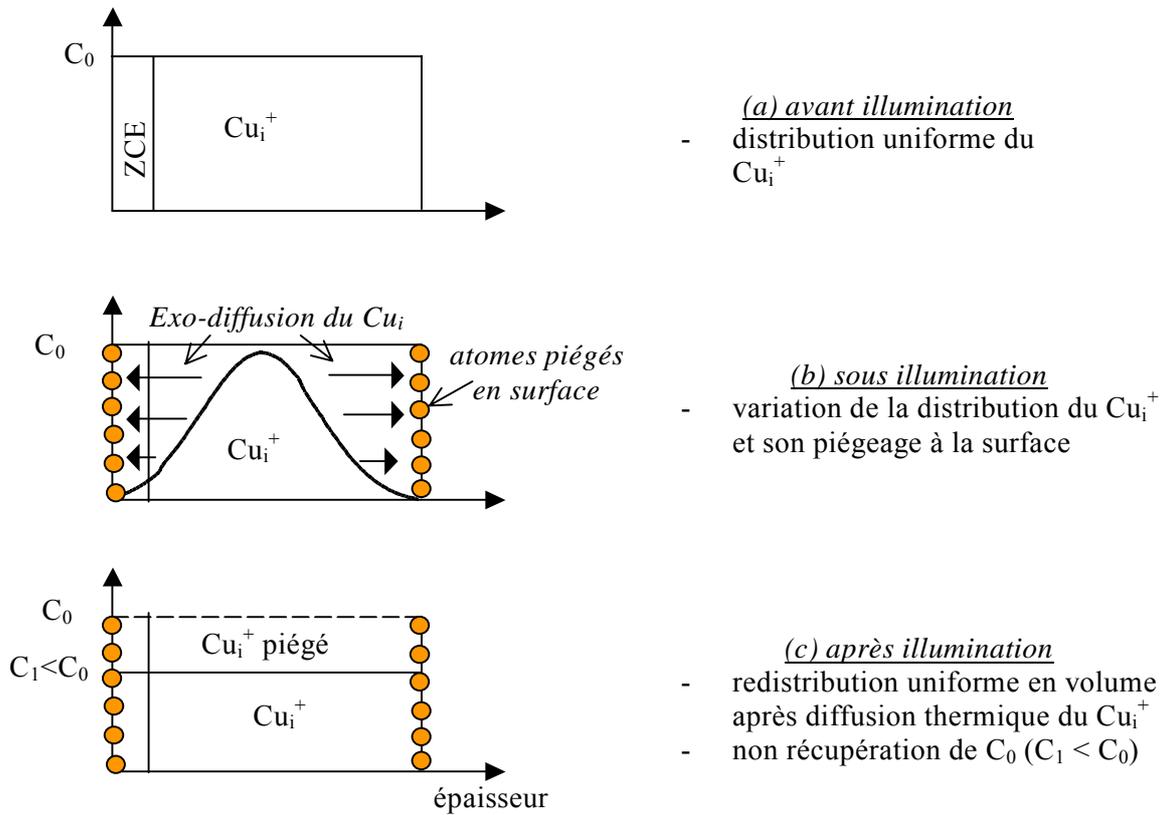


Figure IV-5 : illustration schématique de la distribution du cuivre interstitiel sous différentes configurations. Elle montre le piégeage du cuivre interstitiel sous illumination en surface.

Afin de valider cette hypothèse, nous avons calculé la fraction du cuivre interstitiel restante en volume après illumination et comparé le résultat aux concentrations résiduelles mesurées après un stockage prolongé à l'obscurité.

ii Modèle théorique

Nous considérons que la diffusion du cuivre est décrite par la loi de Fick (Eq. IV-1) où seul le terme de la diffusion est pris en compte. Le coefficient de diffusion est considéré indépendant de la concentration :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Eq. IV-1}$$

Si la lumière annule la courbure de bande et que la surface de l'échantillon constitue un piège parfait pour le cuivre interstitiel, nous pouvons utiliser comme conditions aux limites une concentration nulle en surface (avant et arrière). La fraction du cuivre interstitiel restant en volume est alors donnée par l'expression suivante [16] :

$$\frac{[Cu_{residual}]}{[Cu_{initial}]} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp \left\{ -D \cdot (2n+1)^2 \pi^2 t / W^2 \right\} \quad \text{Eq. IV-2}$$

avec :

$$\tau = \frac{W^2}{D\pi^2} \quad \text{Eq. IV-3}$$

où W est l'épaisseur de l'échantillon, D est le coefficient de diffusion du cuivre dans le silicium, t la durée de l'illumination et n un nombre entier positif.

Il convient de préciser que dans ce modèle la durée de l'illumination est considérée comme étant la durée pendant laquelle le cuivre peut diffuser vers la surface. Dans ce cas, la concentration du cuivre mesurée par TID, après illumination et un stockage suffisamment long pour une redistribution uniforme du cuivre, correspondra à la concentration du cuivre qui n'a pas pu atteindre la surface.

La courbe dans la Figure IV-6 illustre le résultat des calculs numériques effectués en fonction du temps d'illumination. Les valeurs obtenues ont été normalisées par rapport à la concentration initiale. Les résultats montrent que la fraction interstitielle encore présente en volume diminue avec la durée de l'illumination pour atteindre une concentration pratiquement nulle au bout de 2 heures d'exposition. Les valeurs théoriques sont comparées aux valeurs expérimentales mesurées par TID (Figure IV-6, cercle) après illumination et un stockage de 40 minutes à l'obscurité. Les barres d'erreur sont dues principalement à l'inhomogénéité latérale de la distribution du cuivre dans les échantillons.

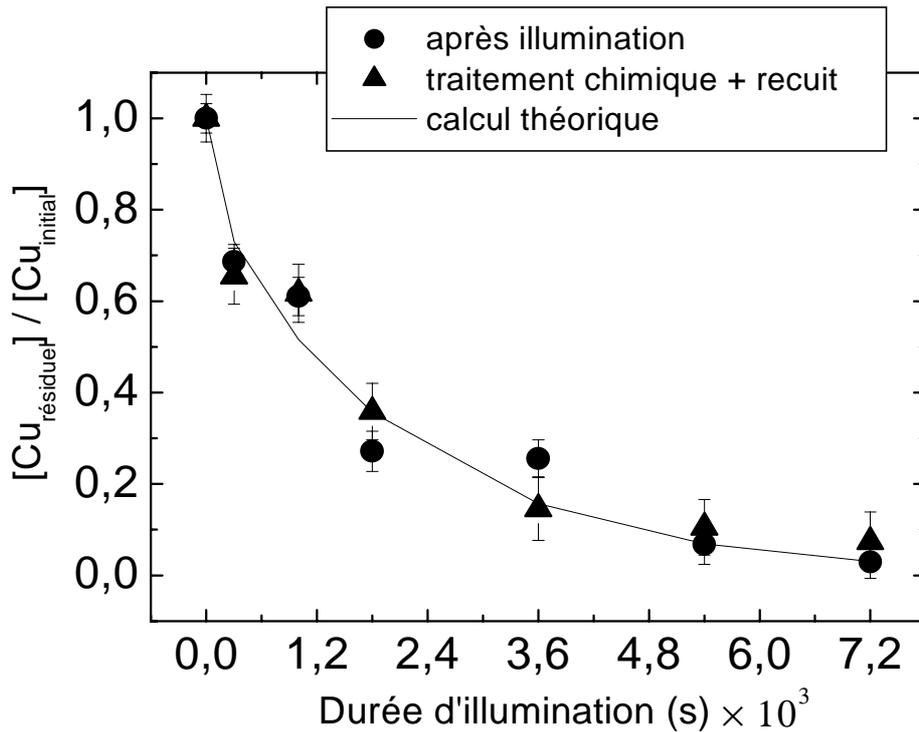


Figure IV-6 : La fraction du cuivre interstitiel dans le volume après différents traitements. ● : 900°C pendant 1 minute suivi d'illumination, ▲ : 900°C pendant 1 minute, illumination puis un traitement chimique suivi d'un recuit à 900°C pendant 1 minute. La courbe en trait plein est obtenue à partir de l'équation (2).

Nous constatons que les résultats expérimentaux suivent parfaitement les mesures théoriques. Une constante de temps de 2200 s a été estimée et elle correspond à un coefficient de diffusion de l'ordre de $2,4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur est en bon accord avec le coefficient de diffusion de notre matériau qui est estimé à $2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à température ambiante. Ce résultat nous indique que les atomes de cuivre migrent vers la surface sous illumination et y restent piégés définitivement.

Nous avons effectué d'autres expériences permettant de vérifier si la fraction du cuivre perdue après illumination est bien piégée en surface et qu'on peut exclure toute formation de précipités ou de complexes en volume. Pour ce faire, des échantillons contaminés en cuivre illuminés pendant différentes durées ont subi divers traitements chimiques qui permettent soit d'éliminer les atomes de cuivre piégés en surface soit de décaper une épaisseur de 5 μm (voir conditions expérimentales) [14]. Enfin, un recuit thermique à haute température (900°C)

pendant une minute a été réalisé pour dissocier d'éventuels précipités ou complexes de cuivre formés en volume sous l'effet de la lumière. Les mesures TID ont été faites immédiatement après recuit. S'il y a formation de précipités ou de complexes en volume, la concentration du cuivre mesurée sera supérieure à celle mesurée après illumination et stockage prolongé. Les résultats obtenus à travers cette étude sont portés dans la Figure IV-6 (données en triangle). Un échantillon de référence a subi les mêmes conditions expérimentales pour évaluer le taux de contamination non contrôlée produite au cours du traitement thermique et chimique de l'échantillon. Les mesures TID ont mis en évidence un bruit de fond assez faible de l'ordre de 10^{12} cm^{-3} , une valeur bien au-dessous des concentrations mesurées lors des différentes expériences.

Nous constatons que la concentration du cuivre interstitiel mesurée après nettoyage de la surface suivi du second recuit s'accorde bien avec le modèle théorique proposé et avec les mesures obtenues après illumination. L'étude menée sur des échantillons ayant subi un décapage de la surface après illumination ont abouti aux mêmes résultats. Ceci nous permet de valider l'efficacité du traitement de surface utilisé.

Ces résultats nous confirment la non-formation de précipités de cuivre ou de complexes en volume au cours de l'exposition des échantillons à la lumière blanche de faible intensité. L'hypothèse proposée stipulant la diminution de la courbure de bande sous l'effet de la lumière blanche et par conséquent la diffusion du cuivre interstitiel vers la surface est vraisemblable. Elle s'accorde en outre avec des études récentes montrant que l'exo-diffusion du cuivre est favorisée lors d'un dépôt de charge négative (corona charge) à la surface de l'échantillon [17]. Cependant, ce constat ne suffit pas pour expliquer la diminution irréversible de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires observée par Ramappa *et al.* [10, 11]. Ceci doit être lié à l'intensité plus élevée de la lumière utilisée dans leurs expériences. De ce fait, la prochaine étape de ce chapitre va être consacrée à l'étude de l'évolution du cuivre interstitiel en fonction de l'intensité de la lumière.

IV.3.3 Evolution du Cu_i sous grandes intensités

i Influence de l'intensité de la lumière

Différents échantillons contaminés au cuivre ont été illuminés avec différentes intensités ($0,1 - 1 - 2 \text{ Wcm}^{-2}$) et selon les conditions expérimentales décrites précédemment. La durée de l'illumination a été fixée à 10 minutes. La température de l'échantillon a été maintenue à température ambiante par un système de régulation thermique. Les mesures TID ont été réalisées juste après illumination et à intervalles réguliers sous obscurité. La Figure IV-7 illustre les résultats obtenus en fonction de la durée de stockage à l'abri de la lumière. La concentration du cuivre a été normalisée par rapport à la concentration initiale.

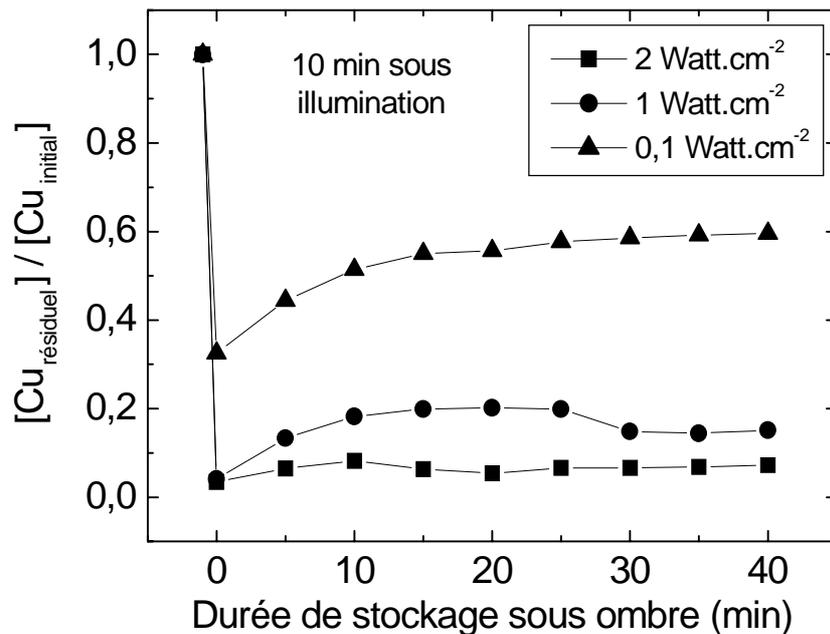


Figure IV-7 : La fraction du cuivre interstitiel dans le volume, après illumination pour différentes intensités, en fonction de la durée de stockage sous obscurité.

Les résultats montrent une décroissance rapide de la concentration du cuivre juste après illumination. Cette décroissance est plus importante aux intensités élevées. En particulier, la chute de la concentration obtenue pour une intensité de 2 Watt. cm^{-2} est équivalente à celle

obtenue au bout de 2 heures d'exposition à $0,1 \text{ Watt.cm}^{-2}$. Nous remarquons aussi que la chute de la concentration du cuivre, obtenue après 2 Watt.cm^{-2} , est irréversible même après un stockage de 24 heures sous obscurité.

D'autres mesures ont été effectuées en fonction de l'intensité de la lumière. La Figure IV-8 illustre les résultats de la concentration du cuivre interstitiel encore présent en volume, après illumination, en fonction de l'intensité de la lumière appliquée. La concentration du cuivre mesurée a été normalisée par rapport à la concentration initiale avant exposition à la lumière. La ligne en pointillés désigne la fraction du cuivre diffusé vers la surface en considérant que cette dernière est un piège parfait (modèle théorique décrit précédemment).

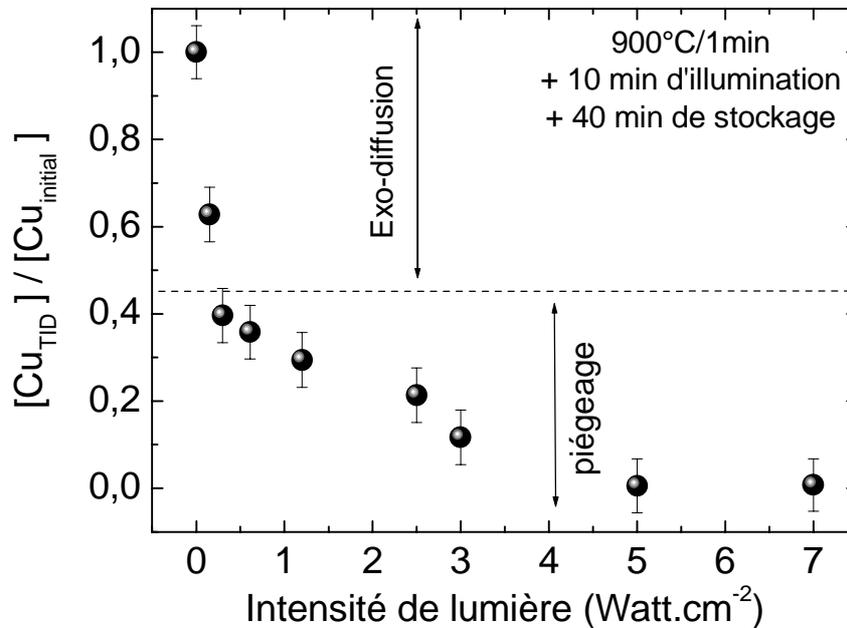


Figure IV-8 : La fraction du cuivre interstitiel dans le volume après illumination en fonction de l'intensité de la lumière. La durée de l'illumination est fixée à 10 minutes.

Les résultats de la Figure IV-8 montrent une diminution significative de la fraction volumique du cuivre interstitiel en allant vers les grandes intensités. Une concentration de l'ordre de la détection limite a été atteinte pour la plus grande intensité 7 Watt.cm^{-2} . En se basant sur le modèle décrit précédemment, et qui a été validé pour les faibles intensités, le mécanisme d'exo-diffusion du cuivre interstitiel ne permet pas d'expliquer le résultat obtenu.

En effet, seulement 55 % de la fraction du cuivre interstitiel peut être piégée à la surface si cette dernière est considérée comme un piège parfait. Tout dépassement de cette valeur ne peut être attribué qu'à un piégeage du cuivre interstitiel en volume.

Pour vérifier ce point, les échantillons exposés à la lumière ont subi un nettoyage chimique de la surface puis un recuit thermique à 900°C pendant 1 min, permettant de dissoudre d'éventuels précipités ou complexes formés sous illumination. Les résultats obtenus de la concentration du cuivre mesurée après recuit sont représentés dans la Figure IV-9 . Ils sont comparés à la concentration du cuivre piégé estimée à partir des mesures effectuées après illumination et stockage (Figure IV-8). Les résultats sont normalisés par rapport à la concentration résiduelle observée après 10 minutes d'illumination à faible intensité (0,1W/cm²) et stockage. Cette valeur correspond au cuivre qui n'a pas pu atteindre la surface par diffusion et par conséquent peut contribuer à la formation de complexes.

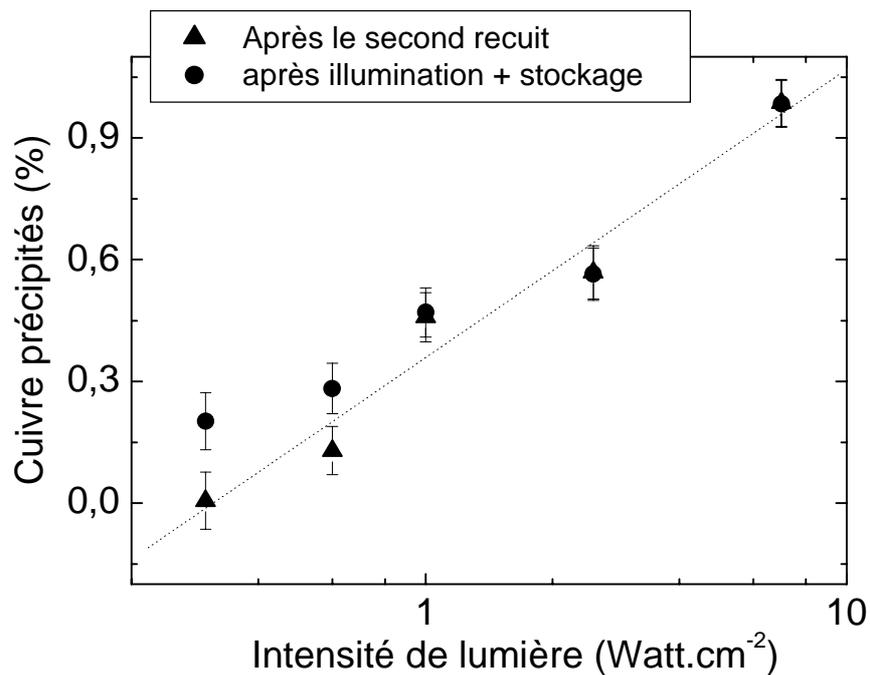


Figure IV-9 : La fraction du cuivre précipité en volume sous illumination en fonction de l'intensité de la lumière.

Les deux séries de mesures sont en bon accord. Les barres d'erreurs tiennent compte de la contamination accidentelle observée dans l'échantillon de référence ($\sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$) ainsi que de la non-uniformité de la contamination initiale (estimée à 15 %). Ils montrent que la fraction du cuivre piégé ou précipité en volume augmente exponentiellement avec l'intensité de la lumière et atteint 45% de la concentration initiale pour l'intensité maximale utilisée.

L'ensemble des résultats montre que sous illumination, nous assistons à la compétition entre l'exo-diffusion du cuivre et son piégeage en volume. Pour la durée d'illumination utilisée, la proportion du cuivre atteignant la surface est indépendante de l'intensité lumineuse indiquant ainsi que la cinétique d'exo-diffusion reste plus rapide que celle du piégeage. Pour des intensités encore supérieures, on peut s'attendre néanmoins à ce que la cinétique de piégeage devienne suffisamment rapide pour contrecarrer l'exo-diffusion et permettre à la fraction précipitée d'atteindre 100% de la concentration initiale.

Ces observations confirment la formation de complexes associés au cuivre sous forte illumination. Ces complexes sont vraisemblablement responsables de l'augmentation du taux de recombinaison des porteurs minoritaires constatés par Ramappa *et al.* [10] et par Yli-Koski *et al.* [18] après un traitement similaire.

ii Effet du niveau de Fermi

Pour comprendre le mécanisme qui associe l'intensité lumineuse au taux de formation des complexes, nous avons calculé la position des quasi-niveaux de Fermi en fonction de l'intensité de la lumière. Les calculs ont été réalisés par un logiciel de simulation commercial PC1D [19]. La Figure IV-10 représente la fraction du cuivre piégé en volume, sous illumination, en fonction du quasi-niveau de Fermi de l'électron E_{Fn} . Le niveau $E_C - 0,2 \text{ eV}$, également présenté dans la figure, correspond au niveau de neutralité des précipités du cuivre de petites tailles [8].

Nous constatons que la concentration du cuivre piégé en volume reste négligeable tant que E_{Fn} reste au-dessous de $E_C - 0,2 \text{ eV}$. Elle augmente ensuite rapidement pour atteindre à peu près 100 % de la concentration du cuivre totale restante en volume après illumination. La

« valeur seuil » est proche du niveau de neutralité des précipités de cuivre. Ceci conforte l'hypothèse selon laquelle la précipitation du cuivre est limitée par la répulsion coulombienne entre le cuivre interstitiel, chargé positivement, et les particules de siliciure en début de formation. La barrière coulombienne serait ainsi supprimée dès que le quasi-niveau de Fermi des électrons dépasserait le niveau de neutralité des précipités [8, 9].

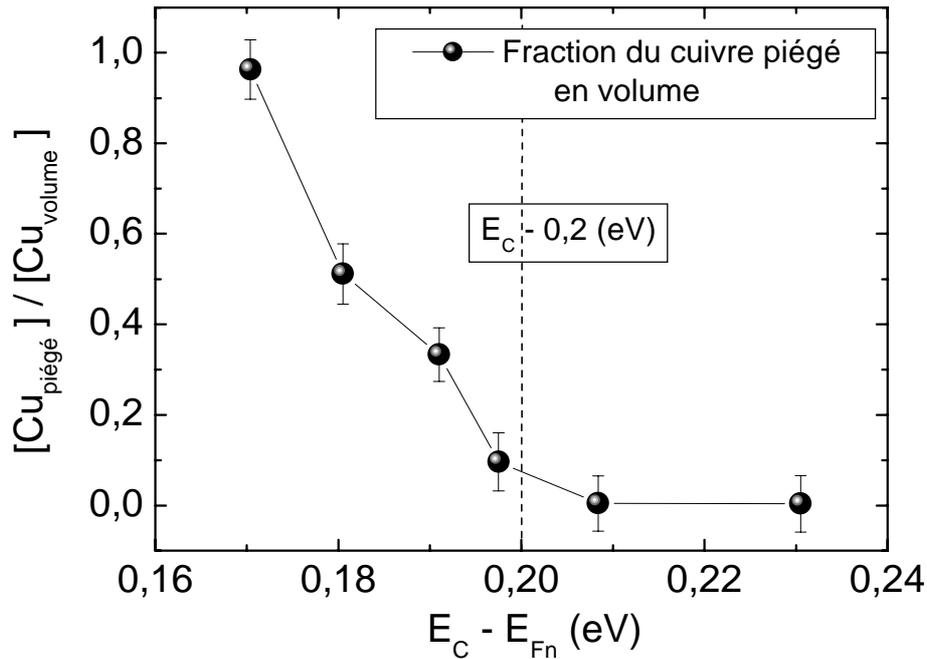


Figure IV-10 : Concentration de la fraction interstitielle piégée en volume en fonction du quasi-niveau de Fermi de l'électron.

Il n'est pas a priori exclu que le changement de l'état de charge soit associé à un défaut autre que les précipités de cuivre. Yli-Koski *et al.* [18] ont ainsi proposé récemment, en s'appuyant sur les observations DLTS de Istratov *et al.* [15], que le cuivre interstitiel pouvait lui aussi changer son état de charge lorsque E_{Fn} croise le niveau situé à $E_C - 0,15$ eV. Ce niveau a été assigné au cuivre interstitiel ou à un complexe contenant le cuivre interstitiel. Dans ce cas, la répulsion entre le Cu_i et d'éventuels défauts secondaires positivement chargés est annulée lorsque le quasi-niveau de Fermi s'approche de $E_C - 0,15$ eV.

Nous avons voulu mettre à l'épreuve l'hypothèse du changement d'état de charge d'un des défauts impliqués dans la réaction (cuivre interstitiel ou défaut secondaire) en confrontant nos

résultats expérimentaux à un modèle simple, prenant en compte le piégeage entre le cuivre interstitiel et des défauts secondaires. Le mécanisme de piégeage est supposé être limité par la diffusion du cuivre interstitiel. Le changement d'état de charge induit par l'illumination est introduit dans le modèle à travers un niveau donneur situé soit à 0,2 eV (particule de siliciure) soit à 0,15 eV (cuivre interstitiel) de la bande de conduction. Seule la fraction du défaut à l'état neutre participe à la réaction (autrement dit, l'existence d'une barrière coulombienne). Par ailleurs, nous supposons que les pièges sont caractérisés par un rayon de capture constant et que leur nombre reste fixe. Dans le cadre de ce modèle, l'évolution de la concentration en cuivre interstitiel suit une loi du premier ordre avec une constante caractéristique qui dépend de la position du quasi-niveau de Fermi. Le taux de piégeage du cuivre peut en première approximation être décrit par l'expression suivante :

$$[Cu_{\text{piégé}}] = 1 - \exp\left(-t \cdot \frac{4\pi \cdot D_{Cu} R_C N_{\text{tot}}}{1 + \exp\left(\frac{E_{Fn} - E_T}{kT}\right)}\right) \quad \text{Eq. IV-4}$$

où N_{tot} est la concentration des défauts secondaires et R_C leur rayon de capture. Notons que seul le produit $R_C \times N_{\text{tot}}$ influence la cinétique. Le terme D_{Cu} est le coefficient de diffusion du cuivre à température ambiante, E_T est le niveau du défaut pouvant changer d'état de charge (Cu_i ou siliciure), E_F est le quasi-niveau de Fermi de l'électron et t la durée d'illumination. Les résultats du calcul obtenus pour différentes valeurs de $R_C \times N_{\text{tot}}$, prises entre 10^5 et 10^2 cm^{-2} , et pour les deux positions du niveau profond E_T , sont reportés dans la Figure IV-11. Nous remarquons que les courbes théoriques ne reproduisent pas l'évolution de la concentration du cuivre piégé observée expérimentalement, pour les deux niveaux profonds et quelle que soit la valeur du produit $R_C \times N_{\text{tot}}$.

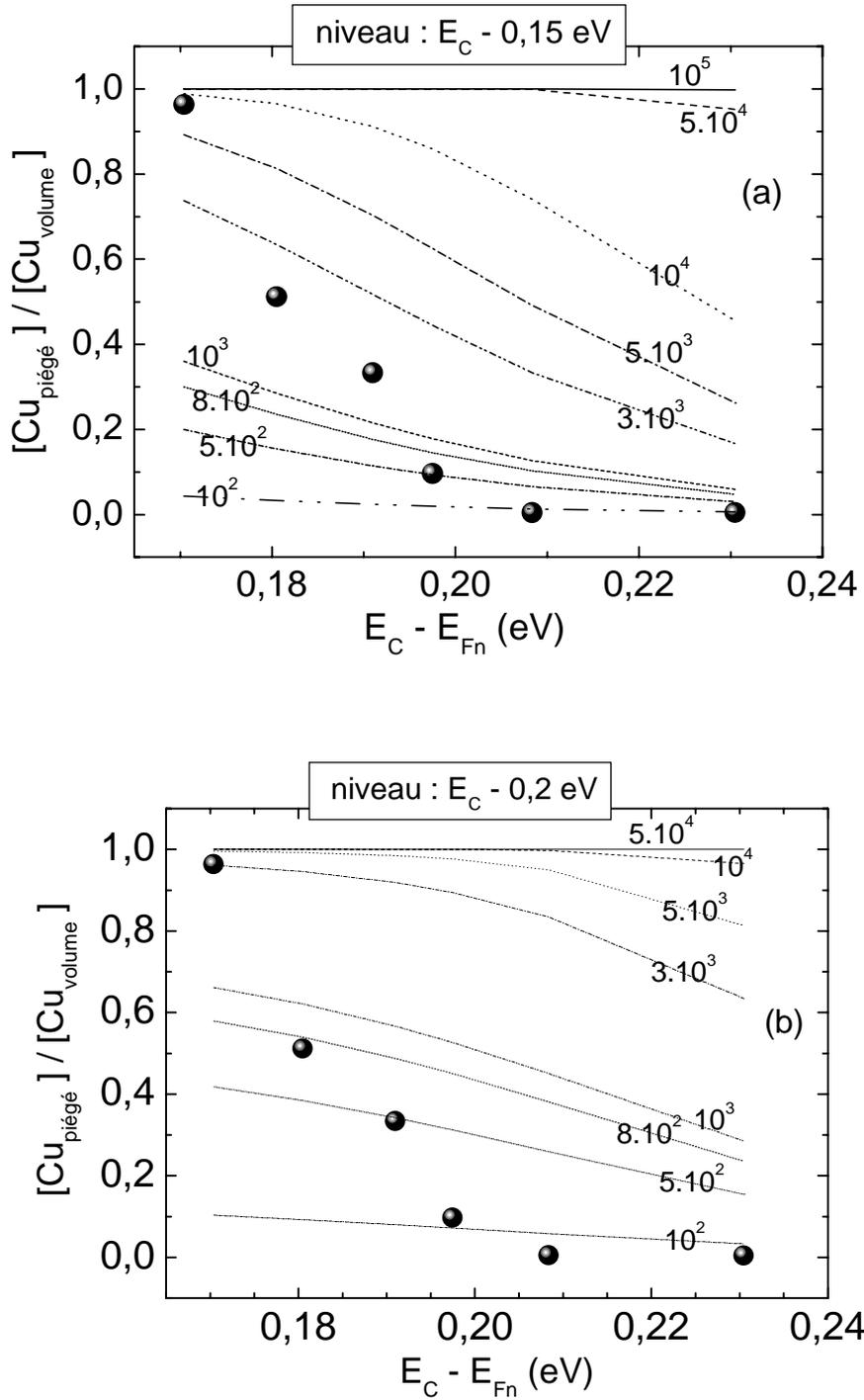


Figure IV-11 : Les résultats du calcul obtenus pour différentes valeurs de $R_C \times N_{\text{tot}}$, prises entre 10^5 et 10^2 cm^{-2} , et pour les deux positions du niveau profond : (a) $E_C - 0,15$ eV, (b) $E_C - 0,2$ eV.

Le modèle simplifié, proposé ci-dessus, ne suffit donc pas pour expliquer le mécanisme de réaction sous l'effet de la lumière. Nous pouvons envisager de compléter le modèle de différentes manières:

- introduction d'une bande d'énergie caractérisée par un niveau de neutralité situé à 0,2 eV de E_C (modèle de Flink),
- prise en compte du fait que chaque défaut secondaire ne peut piéger qu'un nombre limité d'atomes de cuivre,
- prise en compte de l'évolution du rayon de capture au cours du procédé.

Des mesures complémentaires de spectroscopie des niveaux profonds (DLTS ou MCTS) devraient nous permettre en principe de préciser la position du niveau profond responsable, dans nos échantillons, du phénomène observé.

IV.4 Stabilité des complexes formés

L'étude de la stabilité thermique des complexes formés sous illumination peut apporter une information complémentaire quant à la nature du défaut formé. Les défauts de type Cu_i - défaut ponctuel sont connus pour être instables à des températures relativement faibles (inférieure à 300°C, voir chapitre 1) [20, 21, 22], alors que les particules de siliciure ne se dissolvent que, dans le meilleur des cas (dissolution limitée par la diffusion), lorsque le cuivre est en sous-saturation (500°C pour $[Cu] = 5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$).

Nous avons évalué la stabilité des défauts formés sous illumination en effectuant une étude de la cinétique de dissolution.

IV.4.1 Cinétique de dissolution

Différents échantillons, contaminés uniformément en volume (10^{14} cm^{-3}), ont été illuminés avec une intensité de 7 Watt.cm^{-2} pendant 10 minutes. La concentration du cuivre interstitiel après illumination est de l'ordre de la détection limite de la méthode TID (de l'ordre de 10^{10}

cm⁻³). Un traitement chimique de la surface permet de garder uniquement la fraction du cuivre présente en volume ($\sim 5 \cdot 10^{13}$ cm⁻³, voir paragraphe précédent). Différents traitements thermiques ont été réalisés ensuite à différentes températures (entre 450 et 900°C) pendant 1 minute pour activer le cuivre interstitiel en volume. La concentration du cuivre interstitiel a été mesurée immédiatement après trempe. Elle a été normalisée par rapport à la concentration du cuivre restant en volume après illumination. Les différents résultats obtenus sont donnés dans la Figure IV-12. Les barres d'erreurs sont dues aux fluctuations entre les différents points de mesures. Nous remarquons que la fraction du cuivre dissoute en volume augmente avec la température du recuit pour atteindre à peu près 100 % après un recuit à 900°C. Pour les basses températures (450 et 500°C), la concentration du cuivre interstitiel dissout ne dépasse pas 15% de la concentration totale présente en volume.

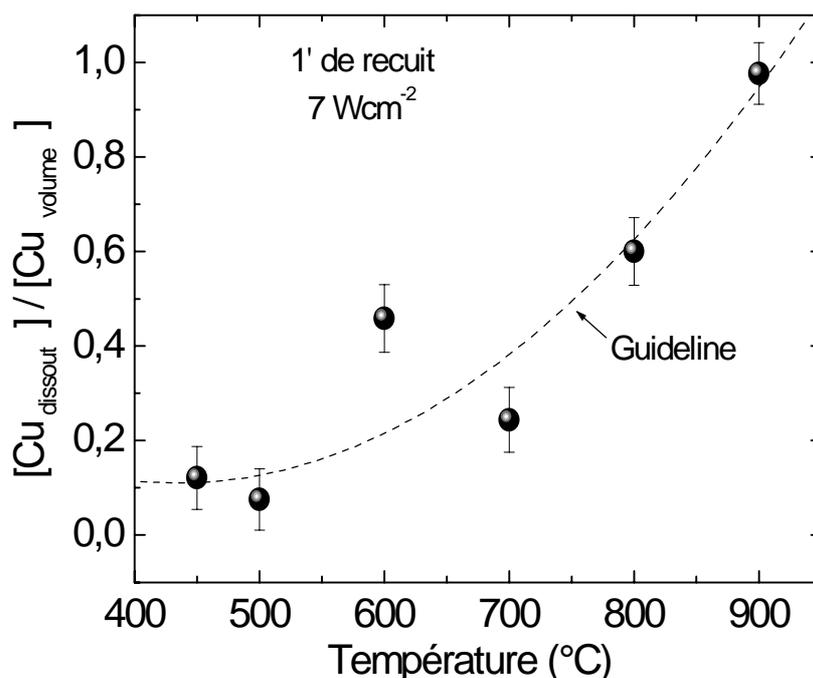


Figure IV-12 : Concentration du cuivre mesurée par TID, après traitement chimique, en fonction de la température du recuit.

Une autre série d'échantillons, préparés dans les mêmes conditions expérimentales (illumination et traitement chimique) ont subi différents traitements thermiques à 800°C pendant différentes durées (30, 60, 90 et 120 s). Nous n'avons pas pu dépasser 120 s de recuit

à cause des limitations techniques du four à lampes halogènes utilisé. Les résultats obtenus sont donnés dans la Figure IV-13. La concentration du cuivre, mesurée par TID, a été normalisée par rapport à celle du cuivre piégé en volume.

Nous constatons que la concentration du cuivre interstitiel dissout augmente avec la durée du recuit. Au bout de 120 secondes de recuit à 800°C, nous récupérons à peu près 90% de la concentration du cuivre piégé. Ce résultat montre que les complexes formés sous illumination sont étonnamment stables, comparés aux défauts de type Cu_i - défaut ponctuel, dont la formation devient par conséquent peu probable.

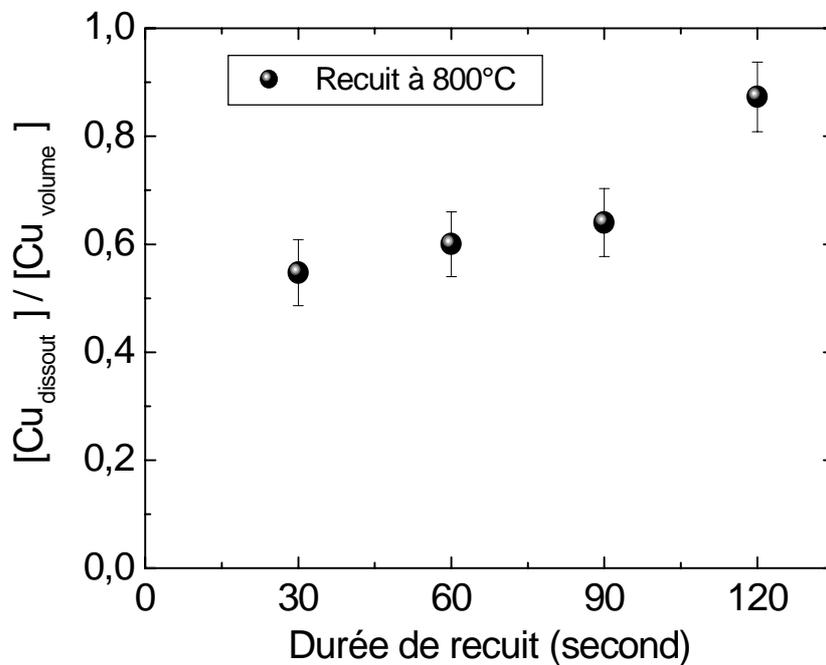


Figure IV-13 : Concentration du cuivre mesurée par TID, après traitement chimique, en fonction de la durée du recuit à 800°C.

Pour comparer ces mesures à un processus de dissolution de précipités, nous avons réalisé une simulation dans laquelle nous considérons que de la cinétique de dissolution des précipités est limitée uniquement par le processus de diffusion.

IV.4.2 Modèle de dissolution

i Interaction cuivre – précipité

Des études ont été effectuées par Whelan [23] et Aaron *et al.* [24] pour comprendre les mécanismes physiques mis en jeu lors de la dissolution des précipités d'un soluté en sous-saturation dans une matrice solide. La cinétique de dissolution dépend de différents paramètres tels que la diffusion du soluté, la dissociation soluté – précipité, la forme géométrique et la densité du soluté du précipité. La dissolution d'un précipité peut être considérée comme étant le résultat de deux processus physiques :

- La rupture de la liaison soluté–précipité (énergie de liaison).
- Diffusion du soluté de l'interface précipité–soluté vers le volume (loin du précipité).

Si l'énergie de liaison soluté–précipité est faible, la cinétique de dissolution est limitée par la diffusion et par le degré de sous-saturation du soluté en volume. Cependant, si l'énergie de liaison est élevée, la dissolution est limitée par l'interaction de l'interface précipité–soluté. Dans ce qui suit, nous utiliserons le modèle de dissolution développé par Aaron *et al.* [24] où la dissolution des précipités de cuivre est limitée uniquement par la diffusion. Les résultats obtenus seront ensuite comparés aux résultats expérimentaux.

ii Application du modèle

Avant d'appliquer le modèle de la dissolution développé par Aaron *et al.* [24], il convient de préciser les différentes hypothèses prises en compte :

- La dissolution est limitée uniquement par la diffusion.
- Les précipités du cuivre ont une forme géométrique sphérique de même rayon R.
- Les précipités du cuivre sont sous forme de siliciure Cu_3Si .

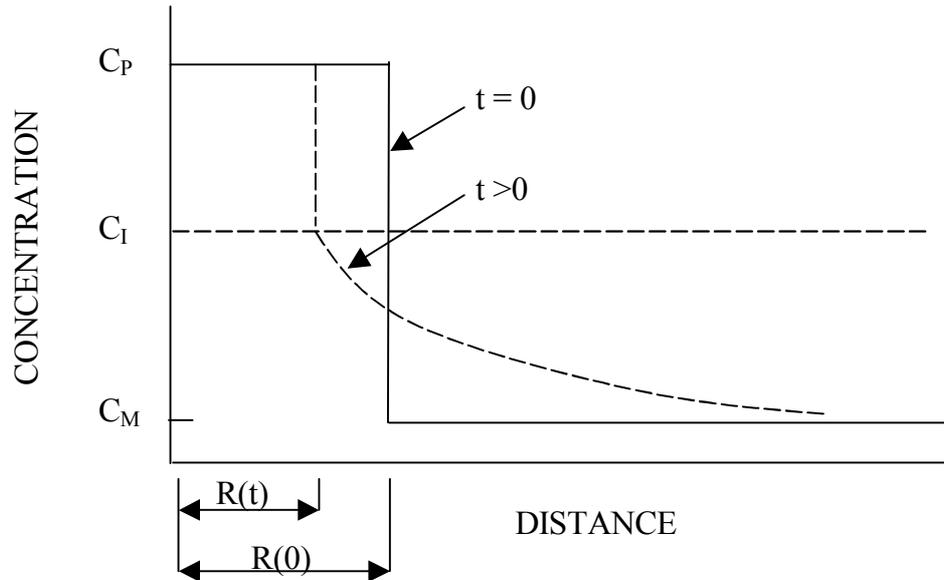


Figure IV-14 : Profil de la concentration du soluté autour du précipité en cours de dissolution [24].

La Figure IV-14 illustre le profil de la concentration du soluté autour du précipité en phase de dissolution. Les termes C_P , C_I et C_M désignent respectivement la densité des précipités de siliciure qui est de l'ordre de $8,70 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ [25, 26], la solubilité limite du cuivre dans le silicium et la concentration du cuivre loin des précipités. Dans notre cas, le terme C_M est très faible devant C_I puisque initialement la totalité du cuivre est sous forme de précipités et qu'après dissolution complète le cuivre reste en forte sous-saturation (pour les températures supérieures à 500°C). La variation du rayon $R(t)$ des précipités en fonction du temps t , pour une température donnée, est donnée par [24] :

$$\frac{dR}{dt} = -k \left[\frac{D}{R} + \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \right] \quad \text{Eq. IV-5}$$

avec :

$$k = \frac{2(C_I - C_M)}{(C_P - C_I)} \quad \text{Eq. IV-6}$$

où D est le coefficient de diffusion du cuivre dans le silicium. L'équation IV-4 a été intégrée par Whelan [23], et elle devient :

$$\frac{dy}{d\tau} = -\frac{1}{2y} - \frac{p}{\sqrt{t}} \quad \text{Eq. IV-7}$$

avec :

$$y = \frac{R}{R_0} \quad \text{Eq. IV-8}$$

$$\tau = \frac{a^2 t}{R_0^2} \quad \text{Eq. IV-9}$$

$$p = \sqrt{\frac{(C_I - C_M)}{2\pi (C_P - C_I)}} \quad \text{Eq. IV-10}$$

$$a^2 = 2D \frac{C_I - C_M}{C_P - C_I} \quad \text{Eq. IV-11}$$

Les calculs théoriques ont été réalisés pour différentes températures (500 – 900°C) et pour différents rayons de précipités. Les résultats obtenus a travers cette étude sont présentés sous forme d'« abaque » et sont comparés aux résultats expérimentaux (Figure IV-15). Les chiffres indiqués dans la figure désignent les rayons initiaux des précipités (en nanomètre).

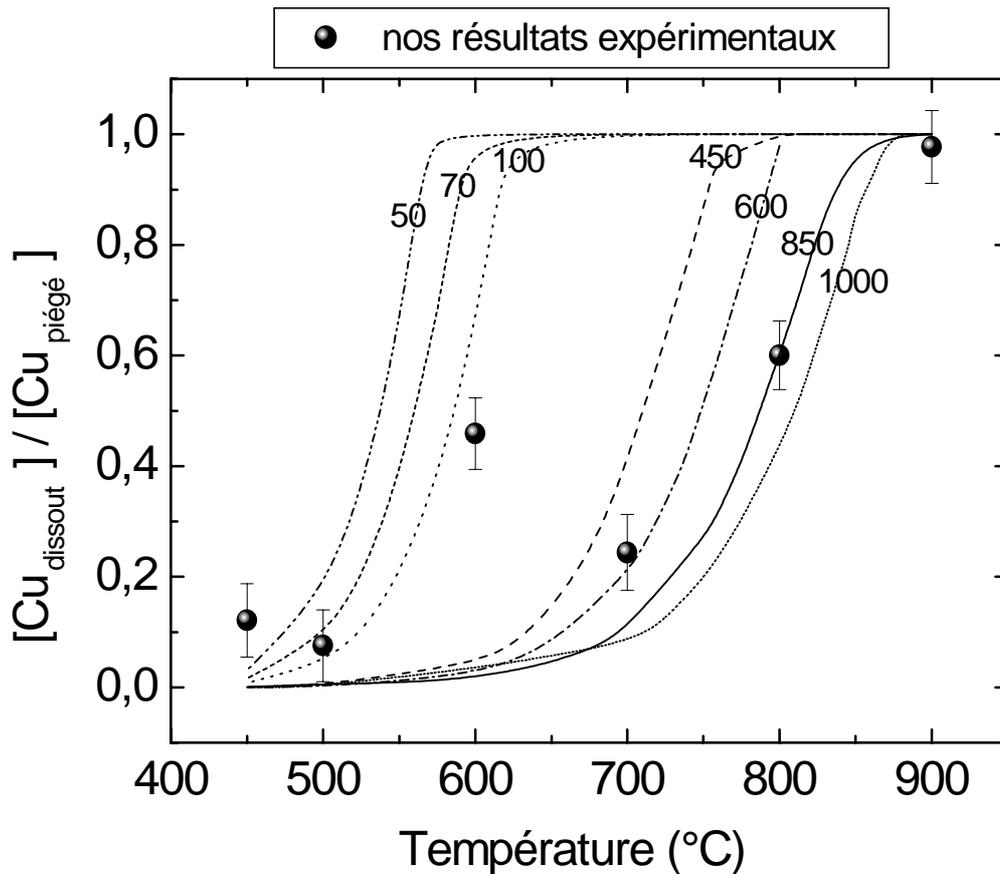


Figure IV-15 : Mesure de la concentration du cuivre dissout en volume en fonction de la température. Les courbes illustrent les valeurs calculées à partir du modèle de dissolution pour différents rayons de précipités [23].

Nous pouvons constater que, mis à part la donnée à 600°C, nos résultats expérimentaux sont proches de la cinétique prévue pour un rayon de 850 nm. Cette valeur nous semble cependant très invraisemblable, puisque le cuivre ne disposait que d'une durée de 10 minutes pour former les complexes à température ambiante. Pour néanmoins appuyer ce constat, nous avons estimé l'ordre de grandeur de la durée nécessaire pour former des précipités de siliciure par un mécanisme limité par la diffusion du cuivre. Rappelons que sous illumination à forte intensité, la répulsion coulombienne entre le cuivre interstitiel et les précipités est vraisemblablement supprimée. Dans ce cas, la cinétique de piégeage peut être caractérisée par un temps caractéristique donné par l'expression suivante :

$$\tau = \frac{1}{4\pi \cdot R_C \cdot D_{Cu} \cdot N_{tot}} \quad (s) \quad \text{Eq. IV-12}$$

où R_C est le rayon de capture, D_{Cu} est le coefficient de diffusion du cuivre à température ambiante, et N_{tot} la concentration des précipités formés. Nous avons fixé R_C égal au rayon moyen final des précipités. La valeur de τ ainsi obtenue est nécessairement sous-estimée et ne fixe qu'une limite inférieure à la valeur réelle. En effet, en début de cinétique le rayon de capture (\sim rayon des précipités) est plus petit, ce qui a pour conséquence une cinétique de précipitation plus lente. Les deux paramètres R_C et N_{tot} sont choisis en faisant un « bilan de matière », c'est-à-dire en imposant que la concentration totale du cuivre localisé dans les précipités est égale à la valeur expérimentale ($5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$). Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau IV-1. Ils sont à comparer à la durée d'illumination (10 minutes) au cours de laquelle a lieu la formation supposée des précipités.

R_c (nm)	850	600	425	100	70	5	1
τ (secondes)	$\sim 3 \times 10^5$	$\sim 10^5$	$\sim 5 \times 10^4$	$\sim 5 \times 10^3$	$\sim 3 \times 10^3$	~ 600	~ 30
N_{tot} (cm^{-3})	$\sim 10^2$	$\sim 5 \times 10^2$	$\sim 10^3$	$\sim 10^5$	$\sim 5 \times 10^5$	$\sim 10^9$	$\sim 10^{11}$

Tableau IV-1 : Résultats du calcul approximatif réalisé pour différentes dimensions de précipités.

Nous pouvons remarquer que la durée caractéristique de la précipitation est de 10 min pour un rayon de capture de 5 nm et une concentration de 10^9 cm^{-3} . La limite supérieure de la taille des précipités formés dans le temps de la réaction est par conséquent de l'ordre de quelques nanomètres seulement. Notons également que toute barrière énergétique s'opposant à la formation des précipités aurait pour conséquence un rayon encore plus petit.

Tout bien considéré, la taille des précipités formée au cours de l'illumination à température ambiante ne peut dépasser quelques nanomètres. En se référant au modèle de dissolution limitée par la diffusion du cuivre, nous pouvons conclure que la cinétique isochrone de

dissolution des précipités de cette dimension sont incompatibles avec nos résultats expérimentaux (Fig IV-15). Deux explications possibles peuvent être citées.

- La dissolution des précipités de cuivre est limitée par une barrière énergétique non prise en compte dans le modèle de Aaron, et dont l'existence ralentirait la cinétique. L'origine physique de cette barrière énergétique reste à déterminer.
- Formation de précipités plus stable que le siliciure Cu_3Si et impliquant une solubilité limite du cuivre interstitiel plus faible [27, 28].

Dans ce dernier cas, la valeur réduite de C_I induirait, dans le cadre du modèle d'Aaron, un gradient de concentration plus faible et par conséquent une cinétique de dissolution plus lente.

IV.5 Conclusion

En conclusion, l'étude de la stabilité du cuivre interstitiel pour différentes configurations (obscurité, lumière, état de surface) nous a permis de déterminer les paramètres qui déterminent la durée de vie du cuivre interstitiel et de clarifier les mécanismes physiques impliqués. Nous avons montré en particulier qu'il y a compétition entre exo-diffusion et piégeage en volume selon l'intensité lumineuse et l'état de surface du silicium. Nos résultats confirment également la formation de défauts relativement stables sous forte intensité lumineuse dont la présence est vraisemblablement responsable de la dégradation irréversible de la durée de vie des porteurs minoritaires.

Référence :

- [1] R. H. Hall, J. H. Racette, *J. Appl. Phys.*, **35** (1964) 379
- [2] K. Graff, *Metal Impurity in Silicon-Device Fabrication*, Springer Series in Material Science, Second, Revised Edition
- [3] T. Heiser, A. Mesli, *Appl. Phys. Rev. A*, **57** (1993) 325
- [4] T. Heiser, S. McHugo, H. Hieslmair, E. R. Weber, *Appl. Phys. Lett.*, **70** (1997) 3576
- [5] Th. Presha, J Weber, *Mat. Sci. Forum* **83-87**, (1992) 167
- [6] M. B. Shabani, T. Yoshimi and H. Abe, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 2025
- [7] M. B. Shabani, S. Okuuchi, T. Yoshimi, T. Shingyoji, F. G. Kitscht, In *High Purity Silicon Ads: C. Claeys, M. Watanabe, P. Stallhofer, H. J. Dawson, PV 98-13, p. 313, The Electrochemical Society Proceeding Series, Pennigton, NJ (1998)*
- [8] C. Flink, H. Feick, S. A. McHugo, A. Mohammed, W. Seifert, H. Hieslmair, T. Heiser, A. A. Istratov, E. R. Weber, *Physica B*, **273-274** (1999) 437
- [9] C. Flink, H. Feick, S. A. McHugo, W. Seifert, H. Hieslmair, T. Heiser, A. A. Istratov and E. R. Weber, *Phys. Rev. Lett.*, **85** (2000) 4900
- [10] D. A. Ramappa, and W.B. Henley, *Appl. Phys. Lett.*, **72** (1998) 2298.
- [11] W. B. Henley, D. A. Ramappa and J. Jastrezbski, *Appl. Phys. Lett.*, **74** (1999) 278
- [12] D. A. Ramappa, *Appl. Phys. Lett.*, **76** (2000) 3756.
- [13] H. Väinölä, M. Yli-Koski, A. Haarahiltunen, and J. Sinkkonen, in the *Proc. of 202d Electrochem. Soc. Meeting, Salt-Lake City, USA (2002)*.
- [14] M.B. Shabani, S. Okuuchi, and Y. Shimanuki, in *Analytical and Diagnostic Techniques for Semiconductor Materials and Processes*, B.O. Kolbesen, C. Claeys, P. Stallhofer, F. Tardif, J. Benton, T. Shaffner, D. Schroder, S ; Kishino, and P. Rai-Choudhury, Editors, PV 99-16 p. 510, *The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ (1999)*.
- [15] A. A. Istratov, H. Hieslmair, C. Flink, T. Heiser, E. R. Weber, *Appl. Phys. Lett.*, **71** (1997) 2349
- [16] J. Crank, *The mathematics of diffusion*, Second edition, Oxford Science Publications

- [17]. Y. Kitagawara, H. Takeno, S. Tobe, Y. Hayamizu, T. Koide, T. Takenaka, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 510*, 3 (1998).
- [18] M Yli-Koski, M. Palokangas, A. Haarahiltunen, H. Väinölä, J. Storgårds, H. Holmberg and J. Sinkkonen, *J. Phys.40 Condens. Matter.* **14** (2002) 13119-13125
- [19] D.A. Clugston and P.A. Basore, *Proceedings of 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, (Anaheim, USA, 1997), p. 207.
- [20] S. D. Brotherton, J. R. Ayres, A. Gille, *J. Appl. Phys.*, **62** (1987) 1826
- [21] H. Lemke, *Phys. Stat. Sol. A*, **95** (1986) 665
- [22] S. J. Pearton, A. J. Tavendale, *J. Appl. Phys*, **54** (1983) 1375
- [23] M. J. Whelan, *Metal. Sci. J.*, **3** (1969) 95
- [24] H. B. Aaron, G. R. Kotler, *Metall. Trans.*, **2** (1971) 393
- [25] L. Stolt, F. M. D'Heurle, *Thin. Solid. Film*, **189** (1990) 269
- [26] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Standard Powder Diffraction File, Card 23-224, 1973 (International Center for Powder Diffraction, Swathmore, PA)0
- [27] S. A. McHugo, C. Flink, *Appl. Phys. Lett*, **77** (2000) 3598
- [28] S. A. McHugo, A. Mohammed, A. C. Thompson, *J. Appl. Phys.*, **91** (2002) 6396

*Chapitre V : Comportement du cuivre
dans le matériau FZ*

V.1 Introduction

Nous avons vu dans le troisième chapitre un comportement inattendu du cuivre interstitiel dans le silicium FZ. Pour un traitement thermique identique à celui effectué sur le matériau CZ, l'activation du cuivre était inhomogène et fortement corrélé à la distribution des défauts de type lacunaire. Dans ce chapitre nous décrivons une étude complémentaire qui a été réalisée pour déterminer l'influence de divers paramètres expérimentaux (température et durée du traitement thermique, vitesse de refroidissement) sur le comportement du cuivre interstitiel et pour mettre en évidence l'existence d'un mécanisme de réaction spécifique au matériau FZ.

V.2 Influence des paramètres du recuit

V.2.1 Démarche scientifique

Pour étudier le comportement du cuivre interstitiel dans le silicium FZ, différents traitements thermiques ont été réalisés :

- Recuits isochrones (une minute) à différentes températures dans une gamme comprise entre 500°C et 900°C.
- Recuits isothermes (pour toute la gamme de température utilisée précédemment) pendant différentes durées (1 et 5 minutes).
- Recuits à 800°C pendant une minute, suivi de différentes vitesses de refroidissement.

Nous avons utilisé des $\frac{1}{4}$ de plaquettes de silicium FZ de 10 cm de diamètre, de 26-34 Ω .cm de résistivité et de 725 μm d'épaisseur. Tous les échantillons ont été contaminés au cuivre en surface avec $(1 \pm 0,3) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Les recuits thermiques ont été réalisés dans un four à lampes halogènes.

Les mesures TID ont été effectuées immédiatement après recuit. Une cartographie latérale de la concentration du cuivre a été possible grâce à l'utilisation de la sonde à mercure. Elle a

été réalisée manuellement selon les deux axes X et Y de l'échantillon (Figure V-1). La distance entre les différents point de mesures de l'échantillon est approximativement de 5 mm et de 1 cm le long de la direction horizontale et verticale respectivement.

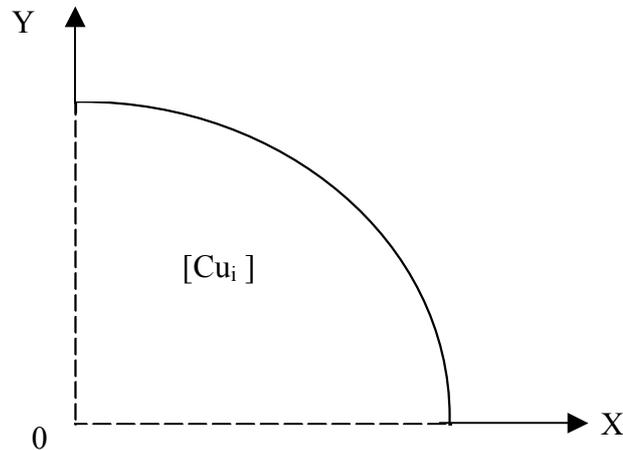
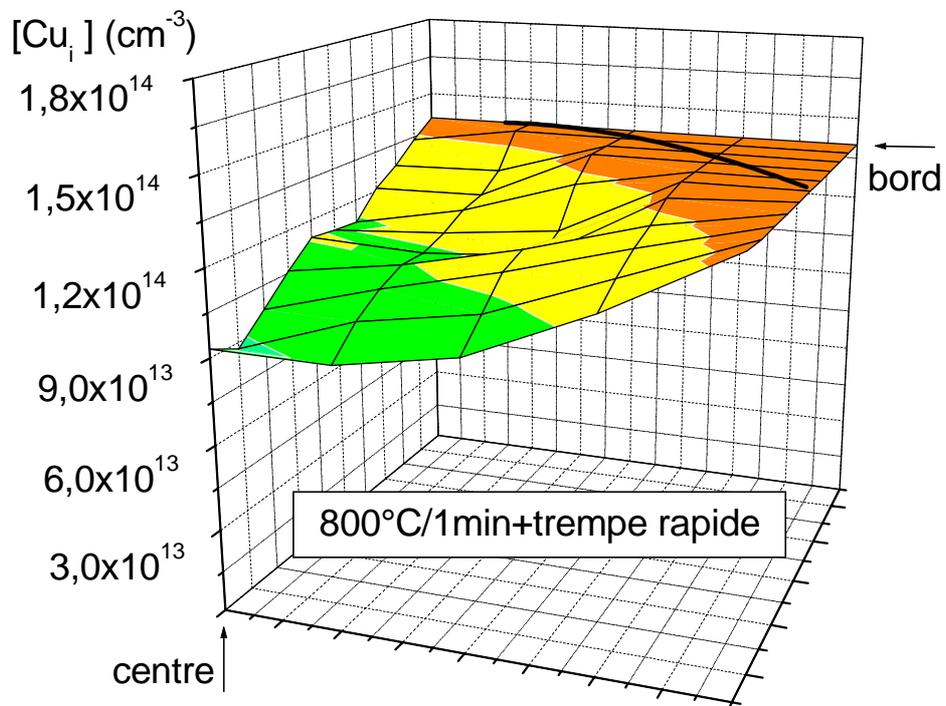
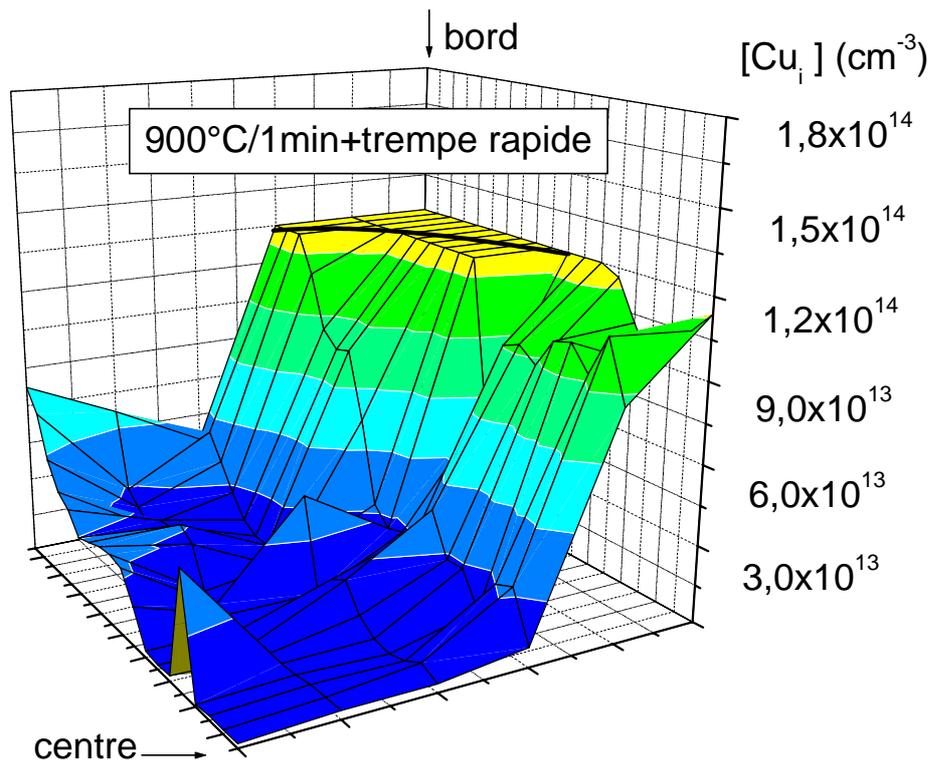
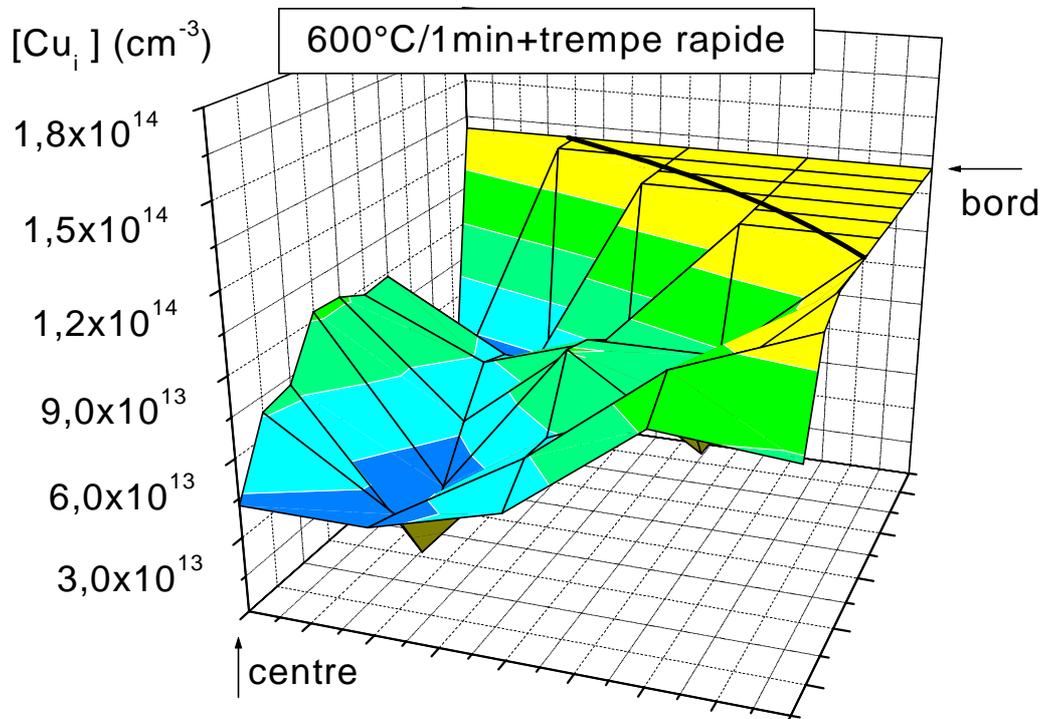
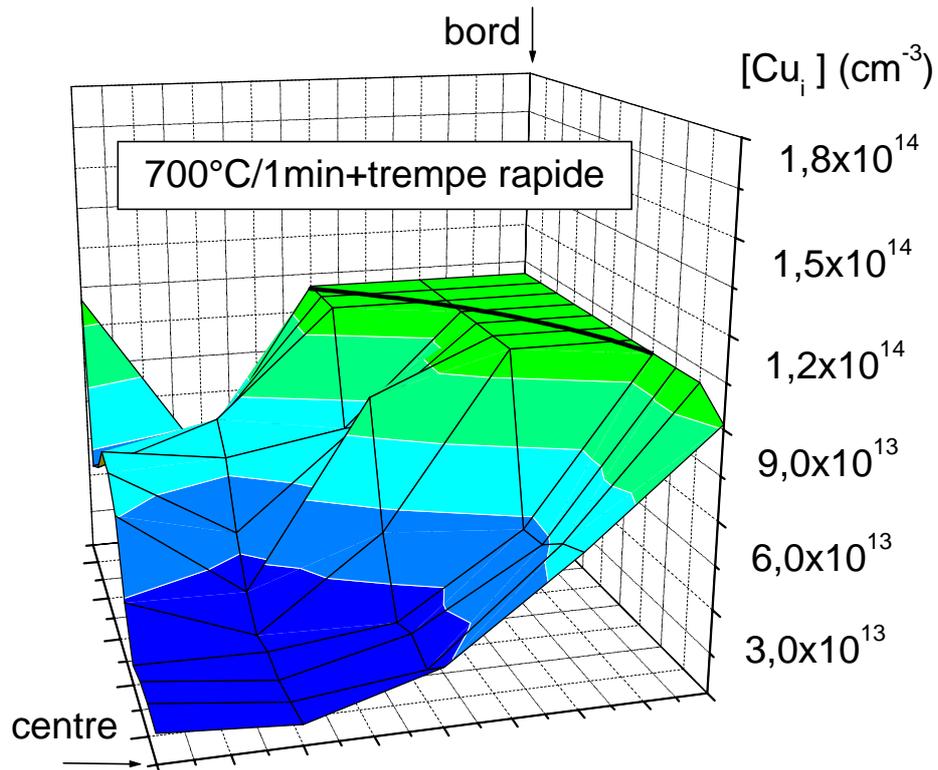


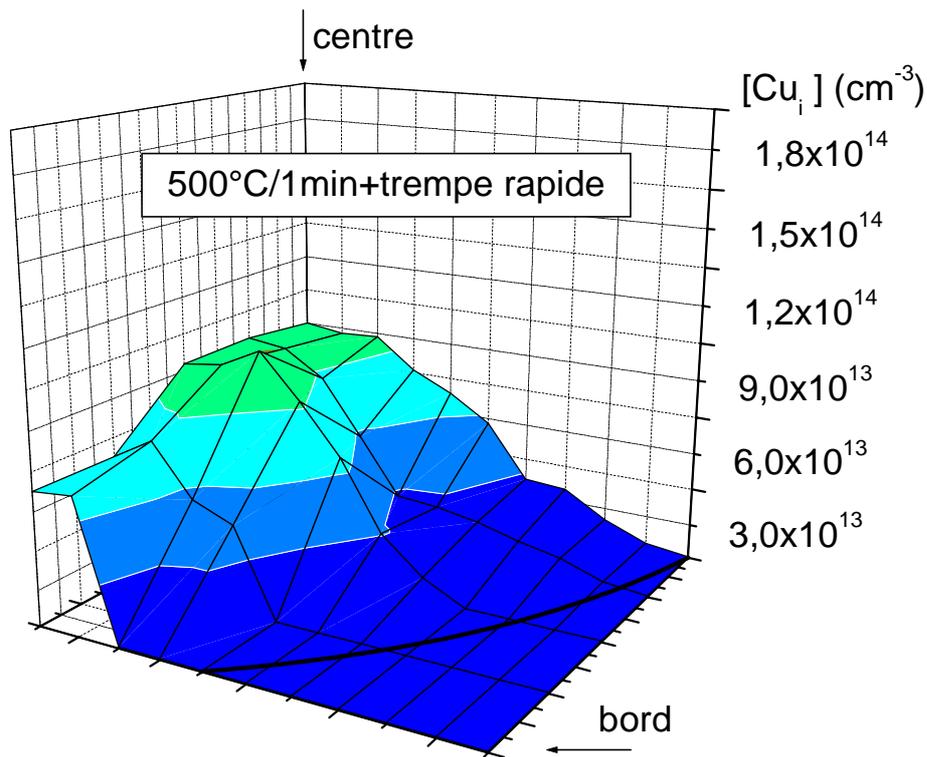
Figure V-1 : Réalisation de la cartographie de la concentration du cuivre sur un quart de plaquette de silicium.

V.2.2 Effet de la température du recuit

Les résultats de la cartographie latérale de la concentration du cuivre interstitiel, obtenus à travers cette étude, sont représentés dans les figures ci-dessous. Notons que les termes « centre » et « bord », présentés dans les figures, désignent le centre et le bord de la plaquette entière. Les lignes en gras désignent le contour circulaire de la plaquette.







Les résultats obtenus montrent une variation radiale de la concentration du cuivre interstitiel quelle que soit la température du recuit. La forme précise de la distribution radiale varie néanmoins d'une température à une autre. Dans le cas d'un recuit à 900°C, nous constatons une différence très prononcée de la concentration du cuivre interstitiel entre le bord (10^{14} cm^{-3}) et le milieu de l'échantillon (10^{12} cm^{-3}). Après le recuit à 800°C l'amplitude de variation (entre le centre et le bord) n'est plus que de 30% de la valeur au bord. La variation est plus élevée à nouveau pour le recuit effectué à 700°C. La valeur maximale, de l'ordre de $9 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ est légèrement inférieure à celles obtenues aux températures plus élevées, mais reste proche de l'activation complète estimée à $1,2 \pm 0,2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Par contre, à 500°C la distribution est radiale mais inversée, maximale au centre avec $8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ et proche de 10^{12} cm^{-3} au bord. Finalement, à 600°C la distribution est plus irrégulière, avec un minimum situé approximativement sur une bande circulaire. Ce comportement semble intermédiaire entre ceux observés à 700°C et 500°C.

Il faut noter que ces expériences ont été répétées à plusieurs reprises dans des conditions identiques donnant lieu à des résultats similaires. On peut donc écarter l'hypothèse selon laquelle le phénomène physique pourrait varier d'une plaquette à une autre en raison d'éventuelles fluctuations de la concentration de défauts secondaires. C'est bien la température du recuit qui influence la réaction en cours.

V.2.3 Effet de la durée du recuit

D'autres quarts de plaquette ont subi un recuit thermique pendant 5 minutes sous les mêmes conditions expérimentales que celles décrites précédemment. Les résultats sont résumés sur la Figure V-2, où seule une ligne radiale par condition expérimentale est représentée. A titre de comparaison, la Figure V-3 reprend les données obtenues après un recuit d'une minute seulement.

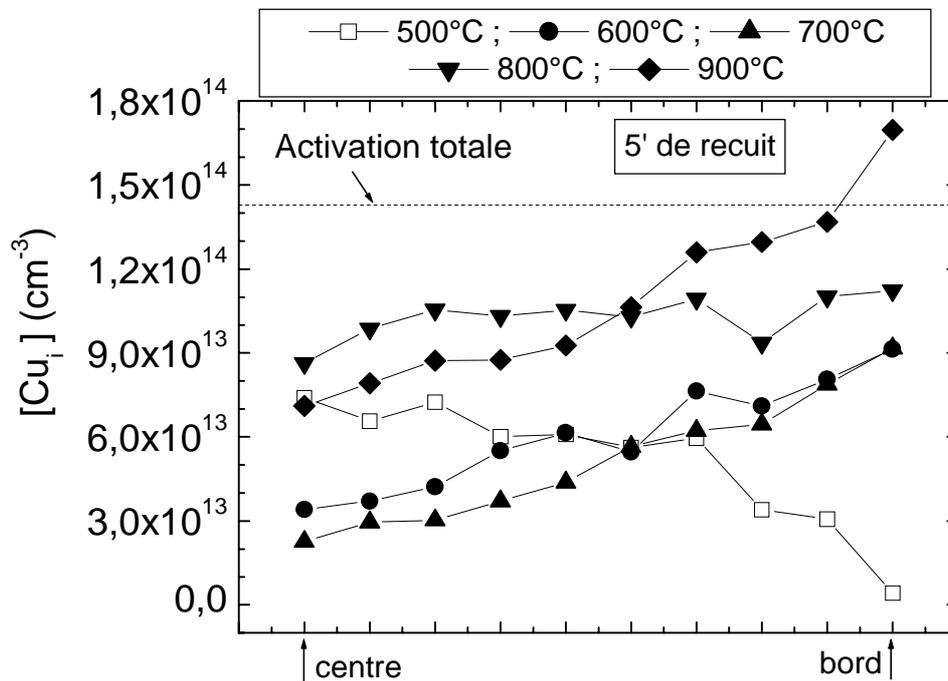


Figure V-2 : Mesures réalisées selon une ligne radiale de la concentration du cuivre après un recuit de cinq minutes

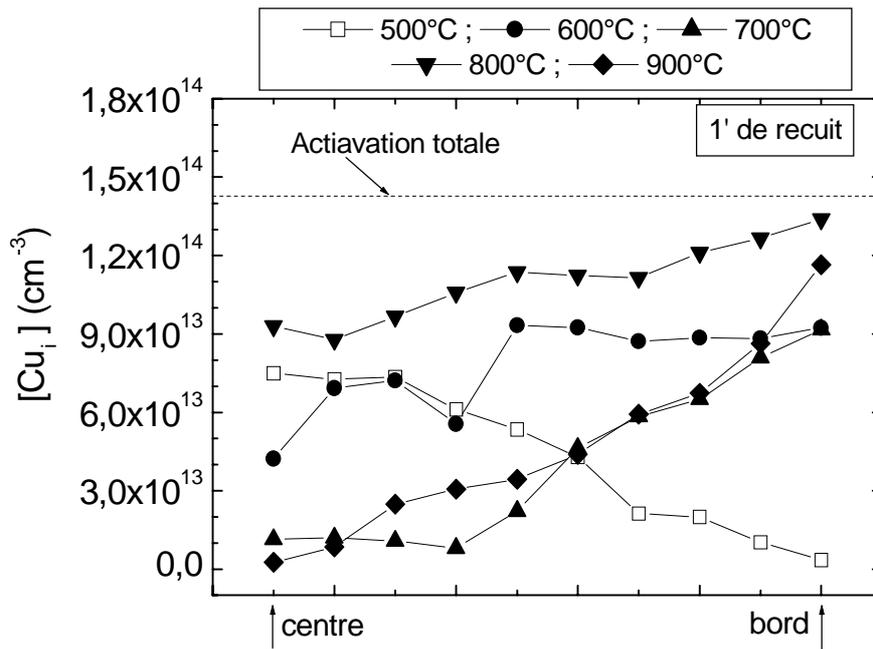


Figure V-3 : Mesures réalisées selon une ligne radiale de la concentration du cuivre après un recuit d'une minute

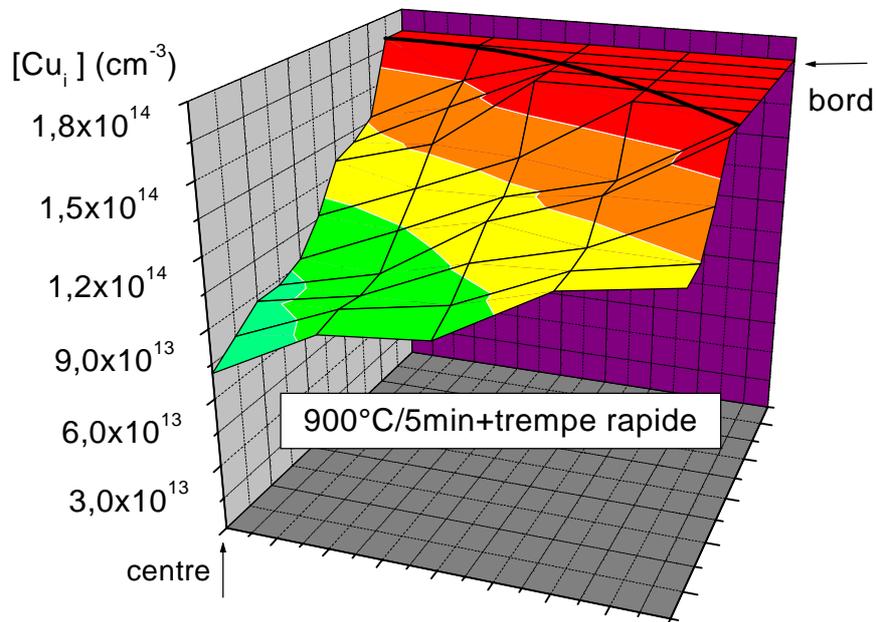


Figure V-4 : Cartographie latérale réalisée de la concentration du cuivre interstitiel mesurée après un recuit de 5 minutes à 900°C.

Nous remarquons que pour les températures comprises entre 600°C et 900°C l'augmentation de la durée du recuit a pour effet une réduction de l'amplitude de variation entre le centre et le bord des plaquettes. Pour 900°C et 700°C il apparaît clairement que la concentration au centre est supérieure à celle observée précédemment après une minute de recuit. Le résultat le plus significatif est obtenu à 900°C où la concentration mesurée est comprise entre 7×10^{13} et $1,5 \times 10^{14}$ cm⁻³ (au lieu de 3×10^{12} et $1,2 \times 10^{14}$ cm⁻³ obtenu après 1 minute de recuit) au bord et au centre de l'échantillon respectivement. La Figure V-4 représente la cartographie latérale réalisée sur cette plaquette.

A 800°C la distribution obtenue est presque uniforme. La concentration au centre semble inchangée, mais vue la faible amplitude de variation et l'incertitude sur la concentration totale en cuivre (~20%) il est impossible de conclure si c'est une désactivation au bord ou une activation au centre plus élevée qui est responsable de l'amélioration de l'homogénéité. Enfin, la durée de recuit à 500°C ne semble pas avoir d'impact sur la distribution du cuivre.

V.2.4 Influence de la vitesse de refroidissement

Des échantillons de silicium ont été recuits à 800°C pendant une minute suivis d'une trempe. La vitesse de refroidissement, à la fin de chaque traitement thermique, a été varié en modifiant la durée de la trempe. Elle a été évaluée entre la température du recuit et 350°C ; les valeurs obtenues sont comprises entre 3°C/s et 40°C/s. Il convient de préciser que le refroidissement des échantillons après 350°C est un refroidissement naturel et à peu près identique pour tous les traitements réalisés. Les mesures TID ont été réalisées, juste après la trempe, le long de la direction radiale des échantillons (Figure V-5) et pour différents position de mesure (Figure V-6).

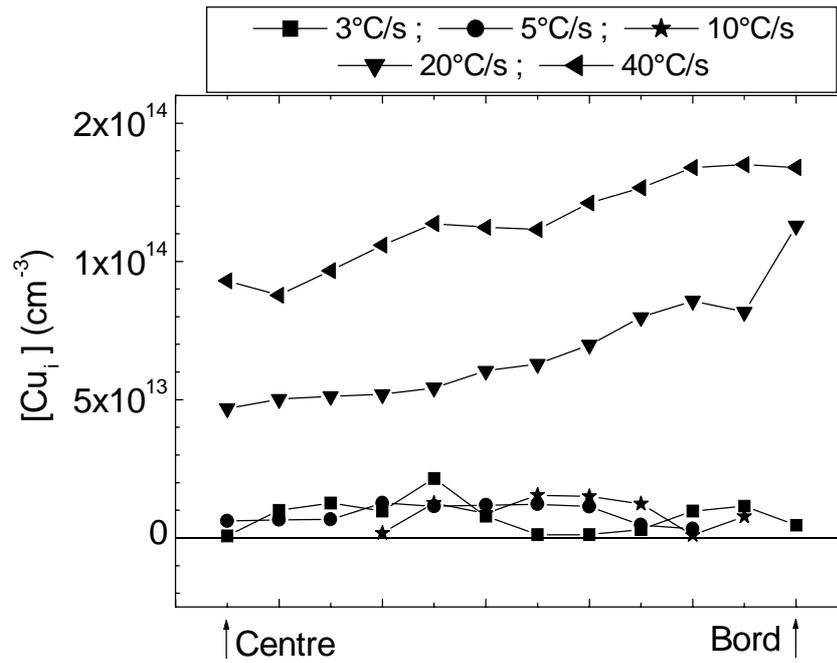


Figure V-5 : Concentration du cuivre interstitiel, mesurée par TID pour différentes vitesses de refroidissement, le long de l'axe radial de l'échantillon.

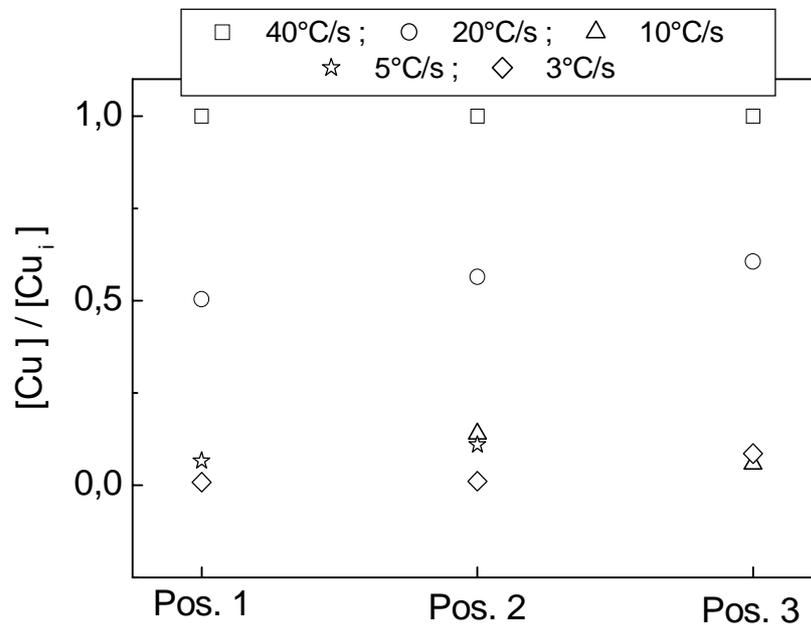


Figure V-6 : Concentration du cuivre interstitiel, mesurée par TID pour différentes vitesses de refroidissement, pour trois différentes positions de mesure.

Nous constatons une variation radiale de la concentration du cuivre interstitiel pour les deux grandes vitesses de refroidissement (40 et 20°C/s). Pour les autres valeurs (10, 5 et 3°C/s), nous remarquons d'une part une diminution très significative de la concentration du cuivre en volume où nous ne récupérons que ~10% de la concentration initiale. D'autre part, la distribution du cuivre interstitiel ne marque plus la caractéristique radiale. Rappelons que dans le cas du silicium CZ, une vitesse de refroidissement de 3°C/s était suffisante pour assurer une activation totale du cuivre. D'autre part, la Figure V-6 montre que la variation de la concentration en cuivre en fonction de la vitesse de refroidissement ne dépend que faiblement de la position sur la plaquette.

V.2.5 Discussion

La température et la durée du recuit influencent fortement l'activation du cuivre interstitiel dans le matériau FZ. La distribution radiale observée dans le matériau FZ est corrélée avec la distribution de défauts de type lacunaires [1, 2]. Cette corrélation suggère une réaction entre les atomes de cuivre avec ces défauts lors ou après la trempe. L'évolution du profil avec les conditions du recuit serait, dans ce cas, liée au devenir de ces défauts au cours du recuit. Il n'est pas surprenant que des défauts extrinsèques, formés lors de la croissance cristalline, puissent évoluer au cours de recuits ultérieurs à des températures suffisamment élevées et modifier ainsi leur interaction avec le cuivre interstitiel. Dans ce cas une activation plus élevée du cuivre serait synonyme d'une concentration réduite de défauts pièges (capable de capturer un atome de cuivre interstitiel). L'évolution en fonction de la température, et en particulier la faible amplitude de l'effet observée à 800°C, ne peut être comprise qu'à partir d'une connaissance plus large des propriétés physique (stabilité, concentrations, ... etc.) de ces défauts secondaires hypothétiques.

Selon les calculs réalisés par Estreicher et al. [3, 4], des complexes formés d'un assemblage de six lacunes (hexa-vacancies) constituent un piège efficace pour le cuivre. Ces mêmes calculs montrent néanmoins une stabilité élevée de ces défauts, ce qui semble écarter l'éventualité d'une telle interaction dans nos échantillons comme explication de nos observations. Par ailleurs, les défauts associant des lacunes avec un ou plusieurs atomes

d'azotes (présents à fortes doses dans notre matériau FZ) sont aussi supposés être extrêmement stables [5] et ne peuvent expliquer nos résultats.

L'absence de cette réaction dans le matériau CZ n'est pas synonyme d'absence de défauts secondaires mais plutôt de la présence de défauts de nature différente, dont l'interaction avec le cuivre interstitiel est plus faible. Des études récentes ont mis en évidence l'interaction entre les défauts lacunaires (voids) et les atomes d'oxygène, présents en forte concentration dans tout matériau CZ lors d'un traitement thermique [6]. Une telle réaction ne peut avoir lieu dans le matériau FZ, pauvre en oxygène pouvant interagir avec les défauts lacunaires. Par ailleurs le dopage à l'azote du matériau FZ a pour conséquence une diminution de la taille des défauts lacunaires.

L'évolution observée à 500°C est particulière, puisque inversée et non sensible à la durée du recuit. Ce comportement peut vraisemblablement être attribué au fait que le cuivre est en sursaturation pendant le recuit (solubilité limite à 500°C = $6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$). Le degré de sursaturation, et par conséquent la force motrice pour la précipitation, est réduit lorsque la fraction de cuivre piégé est importante. Ainsi, on peut s'attendre à ce que la formation de siliciure se fasse préférentiellement proche du bord de l'échantillon. La distribution finale observée serait alors obtenue suite au gettering du cuivre interstitiel par des particules de siliciures lors de la trempe. Cette interprétation est aussi compatible avec le fait que la durée du recuit n'influe pas la distribution finale.

Les mesures effectuées après différentes vitesses de refroidissement après un recuit à 800°C mettent en évidence le piégeage du cuivre durant cette phase du procédé. Le mécanisme en jeu ne peut donc pas se résumer à une interaction entre le cuivre et des défauts secondaires à température constante. La sursaturation lors de la trempe et la tendance à former des précipités contribue également au mécanisme. Il est important de noter que la variation relative de la concentration en cuivre en fonction de la vitesse de refroidissement ne dépend que faiblement de la position sur la plaquette. Ce résultat indique que le mécanisme à l'œuvre au cours de la trempe n'implique pas les défauts secondaires. En outre, comme à 800°C le cuivre était en sous-saturation, il ne peut y avoir eu formation de siliciure avant la trempe.

La nature des défauts qui interagissent avec le cuivre dans nos matériaux reste indéterminée. Il convient de préciser que la durée maximale du recuit, compatible avec les limitations du four FAV4 (seul four disponible lors de cette étude) était de 5 minutes. Une étude plus complète, nécessaire pour faciliter la compréhension du phénomène, n'était pas faisable.

V.3 Etude DLTS

Pour mettre en évidence la formation des défauts Cu – défauts, une étude de spectroscopie a été menée pour identifier d'éventuels niveaux profonds associés. Les analyses DLTS ont été réalisées sur un $\frac{1}{4}$ de plaquette ayant subi un recuit à 900°C pendant 1 minute suivi d'une trempe naturelle. Les spectres obtenus nous ont révélé l'apparition d'un pic à température ambiante. La concentration du défaut correspondant, mesurée le long de deux lignes radiales de l'échantillon, est illustrée dans la Figure V-7.

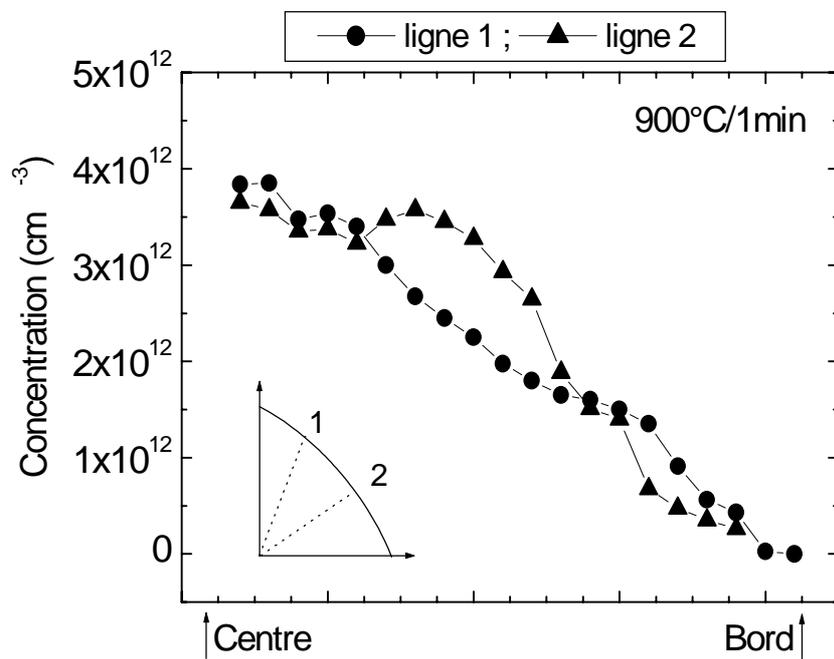


Figure V-7 : Concentration du défaut, obtenu par DLTS, à température ambiante le long de deux lignes radiales de l'échantillon.

Nous constatons une évolution radiale de la concentration du défaut du centre ($4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$) au bord ($2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$). Cette distribution met en évidence un lien entre le niveau profond observé (situé à $E_v+0.6\text{eV}$) et le défaut responsable du piégeage du cuivre. Néanmoins, la concentration maximale du défaut est deux ordres de grandeurs inférieures à la concentration du cuivre, ce qui exclu une identification directe entre le cuivre piégé et le défaut en question.

V.4 Stabilité du cuivre interstitiel

Dans cette dernière partie, nous avons voulu vérifier si le cuivre interstitiel interagissait avec les défauts secondaires à température ambiante. L'existence d'une telle interaction se traduirait par une évolution radiale de la durée de vie du cuivre interstitiel sous obscurité à température ambiante.

Pour cela, un quart de plaquette ayant subi un recuit à 800°C pendant une minute suivi d'une trempe naturelle (20°C/s) a été utilisé. Les mesures TID ont été effectuées en fonction de la durée de stockage sous l'obscurité en absence d'oxyde. La Figure V-8 montre le résultat obtenu en un point donné en fonction du temps. Les concentrations mesurées ont été normalisées par rapport à la concentration initiale obtenue juste après recuit. Ils sont comparés avec les résultats obtenus dans un matériau CZ. La Figure V-9 montrent les résultats obtenus selon une ligne radiale.

Les résultats montrent que la durée de vie du cuivre interstitiel dans le silicium FZ est comparable aux résultats obtenus sur le matériau CZ dans les mêmes conditions expérimentales. D'autre part, nous remarquons que la durée de vie est indépendante de la position radiale. Ce résultat indique que le cuivre n'interagit pas avec les défauts formés en volume. Il conforte la conclusion, faite à partir des mesures en fonction de la vitesse de refroidissement, que l'interaction cuivre-défaut secondaire n'a lieu essentiellement que pendant le recuit.

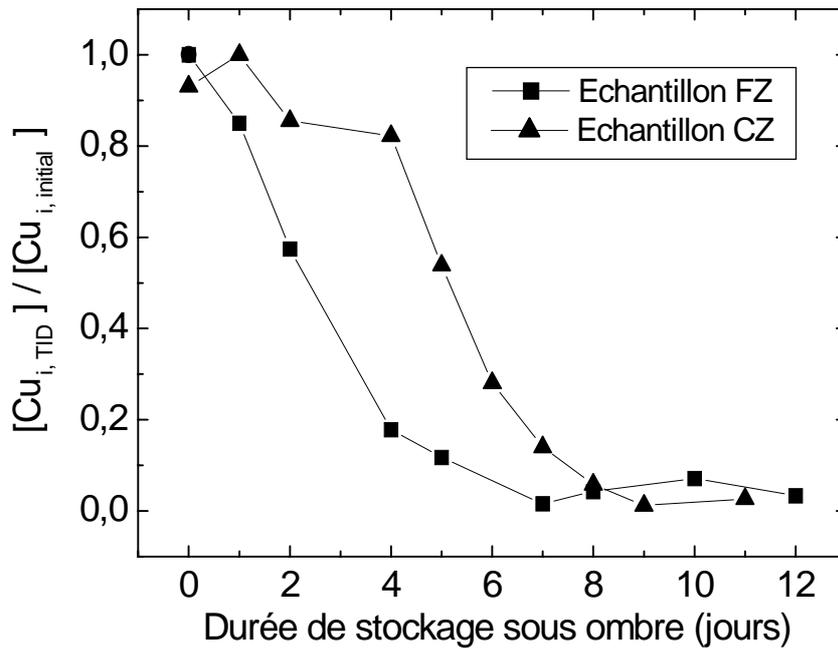


Figure V-8 : Evolution du cuivre interstitiel en fonction de la durée de stockage dans le matériau FZ et CZ.

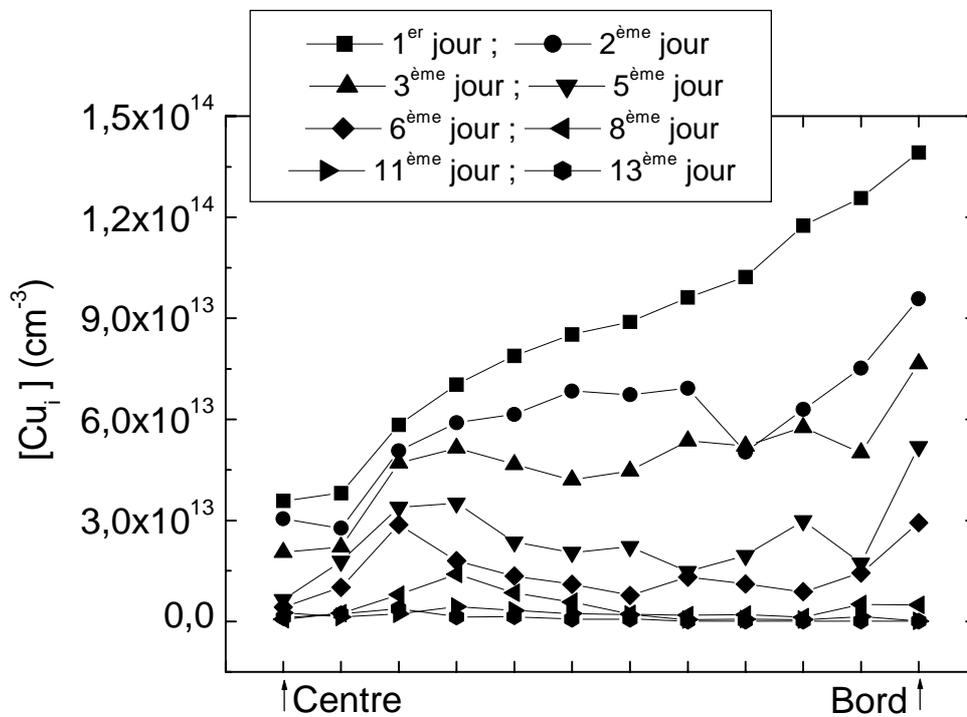


Figure V-9 : Concentration du cuivre mesurée par TID selon une ligne radiale en fonction du temps (jours).

V.5 Conclusion

En conclusion, cette étude nous a permis de mettre en évidence l'influence des conditions de recuits sur l'interaction entre le cuivre et les défauts secondaires. Même si la nature de ces défauts reste inconnue, nous avons pu montrer que l'interaction a lieu essentiellement pendant la phase du recuit isotherme et peut interférer avec la formation de siliciure en situation de sursaturation.

En dehors de l'étude fondamentale des mécanismes mis en jeu, il est important de noter que les résultats obtenus mettent en avant l'utilité de pouvoir modifier la vitesse de refroidissement au cours du procédé d'activation du cuivre pour la détection du cuivre à l'état de trace par TID. En effet, une activation incomplète induirait une diminution de la concentration du cuivre observée par TID qui pourrait être interprétée comme une contamination plus faible. En mesurant alors la concentration du cuivre interstitiel en fonction de la vitesse de refroidissement (une vitesse plus lente réduirait d'avantage l'activation) on pourra différencier entre piégeage et contamination réduite.

REFERENCE :

- [1] T. Ueki, M. Itsumi, T. Takeda, Appl. Phys. Lett., **70** (1997) 1248
- [2] R. Falster, V. V. Voronokov, F. Quast, Phys. Stat. Soli. (b), **222** (2000) 219
- [3] S. K. Estreicher, J. L. Hastings, Materials Science and Engineering B, **58** (1999) 155
- [4] S. K. Estreicher, D. West, P. Ordejón, Solid State Phenomena, **82-84** (2002) 341
- [5] H. Kageshima, A. Taguchi, K. Wada, in Defect and Impurity Engineered Semiconductors and Device III, S. Ashok, J. Chevalier, N. M. Johnson, B. L. Sopori, H. Okushi, Editors, PV 719 p. 79, Materials Research Society, Warrendale, Pennsylvania, (2002).
- [6] Materials Science in Semiconductor Processing, Volume 5, Issues 4-5, August-October 2002, Pages 387-390

Conclusion Générale

L'objectif principal de ce travail a été d'étudier plusieurs aspects du comportement du cuivre dans le silicium de type-p, qui étaient encore l'objet de controverses, en utilisant la technique TID. Nous avons introduit dans le premier chapitre les enjeux technologiques quant au choix du cuivre. Nous nous sommes surtout intéressés à son comportement complexe dans le silicium où il a tendance à interagir avec les différents défauts présents en volume pour former d'autres défauts pouvant être à l'origine de dégradation des dispositifs.

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté la méthode TID où un travail d'optimisation a été réalisé. L'amélioration de la détection limite a été possible grâce à l'automatisation de la chaîne de mesure et au traitement du signal. L'utilisation d'une série de moyenne et d'un filtrage numérique (une méthode de corrélation) a permis d'atteindre une détection limite de l'ordre de $5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. Afin de réduire la durée de l'analyse TID et de la rendre « non-destructive », la sonde à mercure a été utilisée comme contact redresseur. Cet outil a permis de réaliser des cartographies de la concentration en cuivre avec une résolution millimétrique. Cette capacité s'est révélée très utile pour mettre en évidence, à travers des corrélations spatiales, l'interaction entre le cuivre et les défauts cristallins. En outre, pour différencier le signal TID des autres signaux électriques et prévenir toute erreur d'interprétation, la méthode de « double impulsion » a été introduite. Les résultats obtenus sur les échantillons calibrés en cuivre ont montré que cette méthode est utilisable jusqu'à la limite de détection de la technique.

Le troisième chapitre a été consacré à l'optimisation des paramètres du pré-traitement thermique nécessaire avant toute mesure TID dans le four à lampes halogènes. Le paramètre le plus critique est la vitesse de refroidissement car il dépend fortement de la concentration du cuivre présent en volume et de la qualité cristalline du défaut. Nous avons montré sur des échantillons calibrés en cuivre que des vitesses de refroidissement relativement faibles sont suffisantes pour figer la totalité du cuivre en site interstitiel dans nos échantillons CZ (faible contamination, qualité électronique) tout en gardant une uniformité de la contamination du cuivre sur toute la plaquette.

D'autre part, l'étude de la cinétique de diffusion et de dissolution ont montré qu'une activation totale du cuivre interstitiel en volume est possible tout en limitant les paramètres du recuit. Un recuit d'une minute à 600°C est effectivement suffisant pour une activation totale

dans le four RTP. Pour les températures 450°C et 500°C dans le four RTP et celles inférieures à 900°C dans le four conventionnel, l'activation du cuivre n'est cependant pas atteinte. Ce comportement est probablement lié à la durée pendant laquelle le cuivre reste en sursaturation lors de la rampe. Dans ce cas, une formation locale de siliciure est probable et peut jouer le rôle d'une barrière de diffusion pour le cuivre interstitiel.

Nous avons mis également en évidence l'ampleur de l'exo-diffusion du cuivre ou sa précipitation dans les premières couches atomiques à température ambiante. Ce résultat souligne la prédisposition du cuivre à s'accumuler aux interfaces et ainsi interférer avec le fonctionnement des composants.

La stabilité du cuivre interstitiel à température ambiante a fait l'objet du quatrième chapitre. Nous avons vu que la durée de vie du cuivre interstitiel dans le silicium est liée à la qualité cristalline du matériau utilisé, à sa pureté et à l'état de surface (présence ou non d'oxyde) plutôt qu'au recours à des techniques expérimentales différentes. En travaillant sous des conditions expérimentales proche de celles utilisées dans le domaine microélectronique, la durée de vie du cuivre obtenue sur nos échantillons est de l'ordre de quelques jours ou de quelques semaines en absence ou en présence d'oxyde natif respectivement.

Nous avons montré que cette stabilité est également influencée par la lumière. En effet, sous l'effet de la lumière, nous avons observé une diminution partiellement réversible de la concentration du cuivre interstitiel qui varie en fonction de l'intensité utilisée. Sous faible intensité, cette diminution est liée à la courbure de bande en surface (champ répulsive) pouvant favoriser ou freiner l'exo-diffusion du cuivre. Un modèle théorique, basé sur l'hypothèse que la surface fonctionne comme un piège parfait sous illumination, nous a confirmé ce résultat. Par contre aux intensités plus élevées, une fraction non-négligeable du cuivre se retrouve « piégé » dans le volume. Ce résultat est en accord avec la variation des propriétés de transport électronique observée après illumination et attribuée à une réaction à laquelle participerait le cuivre. En effet, la présence d'électrons photo-générés a pour effet de modifier l'état de charge de défauts initialement présents dans le matériau, et donc leur interaction avec le cuivre interstitiel (lui-même positivement chargé à l'obscurité). Cette modification de l'état de charge des défauts est liée à la variation du niveau de Fermi sous l'effet de la lumière. En effet, nous avons constaté que la fraction du cuivre interstitiel piégé

en volume augmente dès que le niveau de Fermi dépasse un niveau situé aux alentours de $E_C - 0,2 \text{ eV}$.

Une étude de la cinétique de dissolution des complexes formés sous l'effet d'intensité élevées a été réalisée. Les résultats montrent qu'une dissolution de précipités limitée uniquement par la diffusion du cuivre ne peut rendre compte de la stabilité observée. La détermination de la nature des complexes nécessite une étude plus large qui sort du cadre de ce travail. Une étude complémentaire en utilisant la spectroscopie des niveaux profonds (DLTS ou MCTS) devrait permettre en principe de préciser la position du niveau profond responsable du phénomène observé.

Finalement, le cinquième chapitre a été consacré au comportement du cuivre dans le matériau FZ où nous avons mis en évidence l'existence d'une interaction entre le cuivre interstitiel et les défauts de nature lacunaire. Un niveau profond associé à la formation de ces défauts a été identifié et est corrélé à la distribution du cuivre. La description du phénomène physique reste incomplète. Néanmoins, une étude de la cinétique d'activation a permis de déterminer des conditions permettant de minimiser cet effet.

Résumé

« CONTRIBUTION A L'ETUDE DU CUIVRE DANS LE SILICIUM ET D'UNE TECHNIQUE DE CARACTERISATION ASSOCIEE »

Le cuivre est un contaminant majeur du silicium, connu pour être à l'origine de défaillances de composants intégrés. Son introduction dans les composants submicroniques engendre un risque supplémentaire de contamination et de fait accentue le besoin d'outils pour la détection du cuivre à l'état de trace dans le silicium. Cette thèse a pour but d'étudier les propriétés physiques du cuivre dans le silicium en utilisant la technique TID (pour Transient Ion Drift) comme outil de détection.

Le chapitre I expose le comportement des impuretés métalliques en particulier le cuivre dans le silicium et les enjeux technologiques quant à la détection du cuivre à l'état de trace. Une description de la méthode utilisée dans ce travail a été détaillée dans le deuxième chapitre. L'optimisation de la cinétique d'activation, étape thermique nécessaire avant toute mesure TID, pour minimiser le risque de contamination supplémentaire a fait l'objet du troisième chapitre. Le chapitre IV a été consacré à l'étude du comportement du cuivre interstitiel sous l'effet de la lumière visible. Des modèles théoriques à l'appui ont été utilisés pour expliquer les différents résultats obtenus. La dernière partie du manuscrit sera consacrée à l'étude du comportement du cuivre dans le silicium de type FZ (Fusion de Zone).

Abstract

« ON THE COPPER BEHAVIOR IN SILICON AND ASSOCIATED CHARACTERIZATION TECHNIQUES »

Copper is well known to be a major contaminant in silicon and may cause electronic device failures. The recent introduction of copper interconnects into the silicon device technology enhance risk for copper contamination and a need for the development of highly sensitive and flexible detection tools. The aim of this thesis is to study the physical properties of copper in silicon using Transient Ion Drift (TID).

Chapter I introduces a metallic impurities behavior in silicon and reviews recent results on copper in silicon which are related to the field of copper trace detection. Transient Ion Drift method was detailed in the second chapter. The optimization of copper activation kinetics, necessary thermal stage before TID measurement, to minimize the additional risk of contamination was covered in the third chapter. Chapter IV investigate the influence of an exposure to visible light on interstitial copper. Theoretical models were used to explain the various results obtained. The last part of the manuscript will be focused on the copper behavior in Float Zone silicon.

Mots-clés :

Si, Cu, semiconducteur, traitement thermique, four rapide, TID, exo-diffusion, précipitation, dissolution, diffusion, solubilité,