



HAL
open science

Etude des défauts induits par recuit laser excimère dans le silicium

Richard Monflier

► **To cite this version:**

Richard Monflier. Etude des défauts induits par recuit laser excimère dans le silicium. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2019. Français. NNT : 2019TOU30067 . tel-02162058v2

HAL Id: tel-02162058

<https://laas.hal.science/tel-02162058v2>

Submitted on 28 Aug 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

En vue de l'obtention du DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

Présentée et soutenue par
Richard MONFLIER

Le 19 mars 2019

Etude des défauts induits par recuit laser excimère dans le silicium

Ecole doctorale : **GEET - Génie Electrique Electronique et Télécommunications : du système au nanosystème**

Spécialité : **MicroNano Systèmes**

Unité de recherche :

LAAS - Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes

Thèse dirigée par

FILADELFO CRISTIANO et Elena BEDEL PEREIRA

Jury

M. Hervé RINNERT, Rapporteur

M. Abdelilah SLAOUI, Rapporteur

Mme Caroline BONAFOS, Examinatrice

Mme Francesca CHIODI, Examinatrice

M. Sébastien Kerdilès, Examineur

M. Filadelfo CRISTIANO, Directeur de thèse

Mme Elena BEDEL-PEREIRA, Co-directrice de thèse

THESE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse 3 – Paul Sabatier

Présentée et soutenue par *Richard MONFLIER*

Le 19 Mars 2019

Titre : Etude des défauts induits par recuit laser excimère
dans le silicium

JURY

Hervé RINNERT	Université de Lorraine	Rapporteur	Professeur
Abdelilah SLAOUI	ICube	Rapporteur	Directeur de recherche
Caroline BONAFOS	CEMES	Examineur	Directeur de recherche
Francesca CHIODI	C2N	Examineur	Maître de conférences
Sébastien Kerdiles	CEA-LETI	Examineur	Ingénieur de recherche
Toshiyuki TABATA	SCREEN-LASSE	Invité	Ingénieur de recherche

Ecole doctorale : GEET

Unité de recherche : LAAS-CNRS

Directeur(s) de Thèse : Fuccio CRISTIANO / Elena BEDEL-PEREIRA

Table des matières

Introduction générale	5
Références de l'introduction générale	7
Chapitre 1 : Le recuit laser	9
I.1 Le recuit laser et la fabrication de composants	9
I.1.1 La miniaturisation	9
I.1.2 Le dopage	10
I.1.3 L'évolution du recuit	13
I.1.4 Vers des dopages innovants	14
I.1.5 Vers la localisation du recuit	15
I.1.5 Bilan	18
I.2 Le recuit laser et les performances obtenues dans la littérature	18
I.2.1 Les différents recuits laser et leur fonctionnement	18
I.2.2 Les performances obtenues	20
I.2.3 Bilan	27
I.3 Objectif de la thèse	28
I.4 Conclusion du chapitre	29
I.5 Références du Chapitre I	29
Chapitre 2 : Description des échantillons et méthodes expérimentales	33
II.1 Le procédé de recuit laser SCREEN-LASSE	35
II.1.1 Laser à excimère : généralités	35
II.1.2 Caractéristiques de la machine à procédé laser LT3100	35
II.1.3 Conclusion	36
II.2 Description des échantillons	36
II.2.1 Echantillons sélectionnés pour le volet physique	37
II.2.2 Composants élaborés pour le volet électrique	39
II.3 Techniques expérimentales utilisées	43
II.3.1 Volet physique	43
II.3.2 Volet électrique	55
II.4 Conclusion du chapitre	59
II.5 Références du chapitre 2	59
Chapitre 3 : Impact du recuit laser sur les propriétés physiques du silicium	61
III.1 Impact du traitement laser sur la morphologie	62

III.1.1 Observation par microscopie optique	62
III.1.2 Observation par profilométrie optique.....	62
III.1.3 Conclusion	64
III.2 Impact du recuit laser sur les propriétés physiques	64
III.2.1 Introduction.....	64
III.2.2 Analyse des liaisons chimiques présentes	64
III.2.3 Analyse des défauts radiatifs	65
III.2.4 Evolution de la concentration et de la diffusion des impuretés	66
III.2.5 Analyse structurale	67
III.2.6 Conclusion	68
III.3 Vers la localisation des défauts formés	69
III.3.1 par la variation de la longueur d'onde de PL.....	69
III.3.2 par gravure en profondeur.....	70
III.3.3 Conclusion	70
III.4 Impact des différents paramètres de recuit	71
III.4.1 Influence de la densité d'énergie	71
III.4.2 Influence du nombre de tirs	74
III.4.3 Elévation de la température du substrat	76
III.4.4 Nature du matériau recuit	77
III.4.5 Conclusion	78
III.5 Vers la détermination de la source des impuretés	79
III.5.1 Contribution de l'atmosphère	79
III.5.2 Contribution de l'oxyde	79
III.5.3 Conclusion	84
III.6 Composition des précipités formés	84
III.6.1 Principe de formation.....	85
III.6.2 Limite de solubilité dans le silicium liquide.....	85
III.6.3 Comparaison avec les résultats SIMS.....	86
III.6.5 Conclusion	88
III.7 Conclusion du chapitre	89
III.8 Références du Chapitre 3.....	89
Chapitre 4 : Impact du recuit laser sur les propriétés électriques.....	91
IV.1 Impact sur la concentration de dopants	92
IV.2 Impact du recuit laser sur les caractéristiques des diodes Schottky.....	93
IV.2.1 Effet de la densité d'énergie	94

IV.2.2 Impact du nombre de tirs	100
IV.2.3 Conclusion	101
IV.3 Localisation des porteurs en profondeur	102
IV.3.1 Par la caractérisation de diodes Schottky sur marches	102
IV.3.2 Par la caractérisation des diodes PN	104
IV.3.3 Conclusion	106
IV.4 Identification des pièges	107
IV.4.1 Spectres typiques des pièges formés par recuit au laser	107
IV.4.2 Energie d'activation des pièges	108
IV.4.3 Conclusion	109
IV.5 Conclusion du chapitre	109
IV.6 Références du Chapitre 4	110
Conclusion générale	113
Annexe 1 : Simulations des profondeurs fondues	115
Annexe 2 : Impact de la gravure RIE	117
Annexe 3 : Identification des défauts observés en PL	119
A3.1 Références de l'Annexe 2	120
Annexe 4 : Simulation de la zone de charge d'espace	123
Annexe 5 : MOS	127
A5.1 Simulation	127
A5.2 Processus composant MOS	127
A5.3 MOS barre de hall	130
A5.4 Banc d'effet hall	130
A5.5 Conclusion	132
A5.6 Références de l'Annexe 5	133
Production scientifique	135
Résumé de la thèse en français	139
Résumé de la thèse en anglais	140

Introduction générale

L'évolution générale des technologies en microélectronique a été marquée depuis plusieurs décennies par la miniaturisation incessante de son composant de base, le transistor MOS, afin d'obtenir une plus grande complexité des circuits, de meilleures performances ainsi qu'une réduction des coûts. Historiquement, la réalisation des zones dopées source/drain a nécessité une réduction continue de leur taille, accompagnée par une augmentation de la concentration de dopants actifs. Aujourd'hui, dans le contexte des nouvelles architectures des composants MOS, FD-SOI ou FinFET, c'est surtout l'augmentation de la concentration de dopants actifs qui reste un point clé pour l'amélioration des performances. Pour cela, des nouveaux procédés de recuit thermique, tel le recuit par laser (LTA), sont étudiés pour remplacer les recuits thermiques conventionnels. En plus de permettre la réalisation de jonctions ultra-minces et ultra-dopées [1], le recuit LTA permet une très forte activation locale (en surface et en profondeur) [2] et une distribution uniforme des dopants [3]. Ce procédé étudié dans le milieu de la recherche depuis les années 1980 pour la fabrication des cellules solaires [4] offre également de nouvelles possibilités technologiques comme le développement d'architecture 3D [5]. Il a également été étudié pour la réalisation de jonctions localisées lors de procédé de passivation de capteurs d'imageur MOS (*Metal Oxide Semiconductor*).

Les avantages du recuit LTA (localisation, fort taux d'activation...) en font donc un nouvel atout technologique. Néanmoins, des dégradations électriques de paramètres sensibles aux défauts tels que la mobilité et le courant inverse d'un transistor MOS [6, 7] ou la durée de vie des porteurs dans le cas de cellule photovoltaïque [8] ont été rapportés. Bien qu'il soit possible, dans un matériau recuit au laser, d'empêcher la formation des défauts étendus observables par Microscopie Electronique en Transmission (TEM), notamment en régime de fusion [9], des équipes ont rapporté l'introduction d'impuretés comme l'oxygène et le carbone [10, 11]. Cependant, la distribution en profondeur des dommages induits par le laser est rarement étudiée en détail. Quelques travaux [12] s'appuient sur la spectroscopie de photoluminescence (PL) pour identifier les défauts générés par recuit laser, mais les modifications spectrales observées restent difficiles à interpréter, et plus particulièrement quand un procédé d'implantation, ajoutant des défauts, est effectué avant le recuit et quand aucune autre méthode de caractérisation complémentaire n'est utilisée.

Dans ce contexte, et dans le cadre d'un projet collaboratif¹ entre le LAAS et les sociétés STMicroelectronics et SCREEN-LASSE² cette thèse propose une étude rigoureuse des défauts générés par recuit laser à travers deux volets. Le premier volet traitera de l'impact du recuit laser sur les propriétés physiques du silicium reposant essentiellement sur une caractérisation approfondie par spectroscopie de photoluminescence d'échantillons silicium non-intentionnellement dopés soumis à diverses conditions de recuits par impulsions laser à excimère. Les objectifs principaux de ce volet étant d'identifier et de localiser les défauts puis de déterminer leurs origines. Le second volet permet de répondre au second objectif qui consiste à évaluer l'impact du recuit laser sur les propriétés électriques de composants à base

¹ MORLEX (Modélisation et Optimisation du Recuit Laser Excimer). Le projet a été financé par le programme national Nano2017

² <https://www.screen.co.jp/eng/spe/lasse/>

de silicium. Il s'appuie sur la caractérisation de diodes PN et Schottky préalablement fabriquées. Les résultats obtenus constituent un moyen supplémentaire pour non seulement localiser les défauts électriquement actifs mais également pour les identifier en corrélant les conclusions tirées des mesures réalisées dans le premier volet de cette étude.

Le Chapitre I concerne le recuit laser LTA dans sa généralité. Il est composé de trois parties, la première décrit les méthodes conventionnelles utilisées pour réaliser une jonction et leurs limitations. Les applications spécifiques, pour lesquelles ce recuit est une réponse à la problématique posée, sont aussi abordées. La seconde partie présente le principe de fonctionnement du recuit laser. Elle souligne les performances électriques atteintes pour des composants dont le procédé de fabrication intègre une étape de recuit laser. Ces performances ne sont toutefois pas systématiquement améliorées, par des exemples de la littérature nous illustrons quelques problèmes rencontrés. Des études se sont alors focalisées sur l'impact du recuit laser et ont montré l'introduction d'impuretés et la formation de défauts. Nous concluons ce chapitre en présentant les objectifs de ces travaux de thèse.

Dans la première partie du Chapitre II, nous décrivons l'équipement utilisé pour la réalisation des différents échantillons sélectionnés pour répondre aux besoins des volets physique et électrique. Les procédures de fabrication des diodes Schottky et PN mis en place pour analyser l'impact électrique du recuit laser sont également présentées. Dans la seconde partie, les principales méthodes de caractérisation, notamment les spectroscopies de photoluminescence et de niveaux profonds par transitoires de capacité, sont expliquées et les bancs disponibles au sein du LAAS sont décrits.

Le Chapitre III est consacré à l'impact du recuit laser sur les propriétés physiques du silicium. Dans un premier temps, nous nous intéressons à l'impact du traitement laser sur la morphologie des structures irradiées en nous appuyant sur des observations au microscope et au profilomètre optique. Ensuite, nous nous intéressons aux modifications des propriétés optiques induites par le traitement thermique pour identifier les défauts générés. Ces mesures sont complétées par des caractérisations par spectroscopie de masse à ionisation secondaire et de microscopie électronique en transmission. Puis, nous nous penchons sur la localisation des défauts en profondeur en suivant l'influence des différentes conditions utilisées lors du recuit. La fin de ce chapitre est consacrée à la détermination de la source des impuretés identifiées et à la compréhension de la formation des défauts.

Le Chapitre IV traite de l'impact du recuit laser sur les propriétés électriques, nous commençons par une étude des modifications générées par l'introduction d'impuretés sur le profil de concentration de dopants. Nous discutons ensuite des résultats des caractéristiques courant - tension obtenues sur des diodes Schottky et PN comportant une étape de recuit LTA. Les résultats concernant l'évaluation et la localisation de l'impact du recuit sont discutés et sont rapprochés de ceux relevés dans le volet physique. Des mesures de DLTS permettant l'extraction des énergies d'activation des défauts identifiés par comparaison avec la littérature terminent cette étude.

Références de l'introduction générale

- [1] O. Glushenkov and H. Jagannathan, "Laser Annealing in CMOS Manufacturing", *ECS Transactions*, 85 (6) pp. 11-23, 2018.
- [2] K. Huet, F. Mazzamuto, T. Tabata, I. Toqué-Tresonne, and Y. Mori, "Doping of semiconductor devices by Laser Thermal Annealing," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 62, pp. 92–102, May 2017.
- [3] M. Hackenberg, K. Huet, R. Negru, J. Venturini, G. Fisicaro, A. La Magna and P. Pichler, "Modeling Boron Profiles in Silicon after Pulsed Excimer Laser Annealing", *AIP Conf. Proc.* 1496, pp. 241-244, 2012.
- [4] Paul Gundel, Martin C Shubert, Friedemann D Heinz, Robert Woehl, Jan Benick, Johannes A Giesecke; Dominik Suwito and Wilhelm Warta, "Micro-spectroscopy on silicon wafers and solar cells," *Nanoscale research letters*, vol. 6, no. 1, p. 197, 2011.
- [5] C. Fenouillet-Beranger, B. Mathieu, B. Previtali, M-P. Samson, N. Rambal, V. Benevent, S. Kerdiles, J-P. Barnes, D. Barge, P. Besson, R. Kachtouli, P. Batude, M. Cassé, X. Garros, A. Laurent, F. Nemouchi, K. Huet, I. Toqué-Trésonne, D. Lafond, H. Dansas, F. Aussenac, G. Druais, P. Perreau, E. Richard, S. Chhun, E. Petitprez, N. Guillot, F. Deprat, L. Pasini, L. Brunet, V. Lu, C. Reita and M. Vinet, "New insights on bottom layer thermal stability and laser annealing promises for high performance 3D VLSI", *IEEE International Electron Devices Meeting*, 2014.
- [6] R. Nipoti, M. Bianconi, R. Fabbri, M. Servidori, S. Nicoletti, and R. Canteri, "Electrical and structural characterization of silicon layers directly doped with boron by excimer laser irradiation," *Applied Surface Science*, vol. 43, no. 1–4, pp. 321–324, 1989.
- [7] V. Privitera, A. La Magna, C. Spinella, G. Fortunato, L. Mariucci, M. Cuscunà, CM. Camalleri, A. Magri, G. La Rosa, B. G. Svensson, E. V. Monakhov and F. Simon, "Integration of Melting Excimer Laser Annealing in Power MOS Technology," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 54, no. 4, pp. 852–860, Apr. 2007.
- [8] M. Ametowobla, G. Bilger, J. R. Köhler, and J. H. Werner, "Laser induced lifetime degradation in p-type crystalline silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 111, no. 11, p. 114515, Jun. 2012.
- [9] Y. Qiu, F. Cristiano, K. Huet, F. Mazzamuto, G. Fisicaro, A. La Magna, M. Quillec, N. Cherkashin, H. Wang, S. Duguay, D. Blavette, *Nano Letters* 14 (2014) 1967-1775
- [10] K. Hoh, H. Koyama, K. Uda, and Y. Miura, "Incorporation of Oxygen into Silicon during Pulsed-Laser Irradiation", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 19, No. 7, pp. 375-378, 1980.
- [11] M. Berti, L. F. Doná dale Rose, and A. V. Drigo, "Matrix atomic losses and oxygen incorporation under ruby-laser irradiation of silicon in gaseous atmospheres," *Physical Review B*, vol. 34, no. 4, p. 2346, 1986.
- [12] Y.-J. Han, E. Franklin, A. Fell, M. Ernst, H. T. Nguyen, and D. Macdonald, "Low-temperature micro-photoluminescence spectroscopy on laser-doped silicon with different surface conditions," *Applied Physics A*, vol. 122, no. 4, Apr. 2016.

Chapitre 1 : Le recuit laser

I.1 Le recuit laser et la fabrication de composants

La micro-électronique est un domaine exigeant en constante évolution motivée par le secteur applicatif et les besoins des utilisateurs. Elle est omniprésente dans tous les dispositifs du quotidien (ordinateurs, téléphones, robot ménagers, appareils photo) et tend vers des applications toujours plus intelligentes et intégrées (voiture autonome, domotique). Pour proposer des circuits intégrés toujours plus compacts, performants et moins coûteux, le domaine de la micro-électronique tend depuis toujours vers la miniaturisation de ces composants, et notamment de sa brique élémentaire qu'est le transistor MOS (Métal Oxyde Semiconducteur).

I.1.1 La miniaturisation

La tendance à la miniaturisation augmente la complexité des circuits qui sont maintenant constitués de plusieurs milliard de transistors et entraîne donc un très grand nombre d'étapes de fabrication. Néanmoins la fabrication d'un composant reste constituée d'une séquence de quelques étapes fondamentales plus ou moins complexes : nettoyage, dépôt, définition de motifs et dopage.

Le transistor MOS de base est schématisé Figure I.1 et peut être apparenté à un interrupteur contrôlé. Il est constitué de trois électrodes : la source, le drain et la grille permettant la circulation du courant. Deux réservoirs de charge (la source et le drain) sont séparés par une zone semi-conductrice appelée canal. Le canal devient conducteur par l'action d'un champ électrique vertical sur l'électrode de grille. Un diélectrique de grille permet de moduler la concentration de porteurs dans le canal.

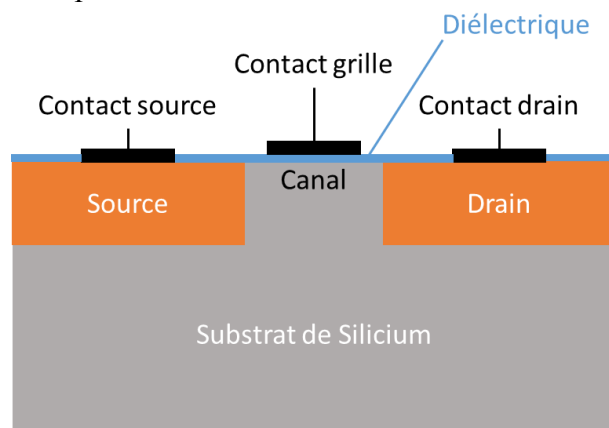


Figure I.1 : Schéma d'un transistor MOS.

La grille permet le passage de l'état d'interrupteur bloqué à l'état passant selon la tension appliquée. Si cette tension est inférieure à la tension de seuil (V_{th}), l'état du transistor est dit bloqué (les porteurs ne peuvent pas passer de la source au drain) et si elle lui est supérieure, l'état du transistor est dit passant (les porteurs vont de la source au drain).

Les performances électriques du transistor MOS s'améliorent continuellement. Depuis sa création, sa miniaturisation, et plus spécifiquement celle des trois régions sources, drain et canal, a permis de réduire son temps de réponse (et donc augmenter sa fréquence de

traitement), de diminuer son coût de fabrication et d'augmenter la densité de composants. Dans ce sens, de nouvelles architectures, illustrées Figure I.2 comme les structures (a) FD-SOI pour « Fully Depleted Silicon On Insulator » [1] et (b) FinFET pour « Fin Field-Effect Transistor » [2] ont vu le jour afin de poursuivre la réduction de la taille des transistors. Dans ces deux cas, les régions source et drain sont définies par la géométrie de la structure répondant à la problématique de la diffusion des dopants.

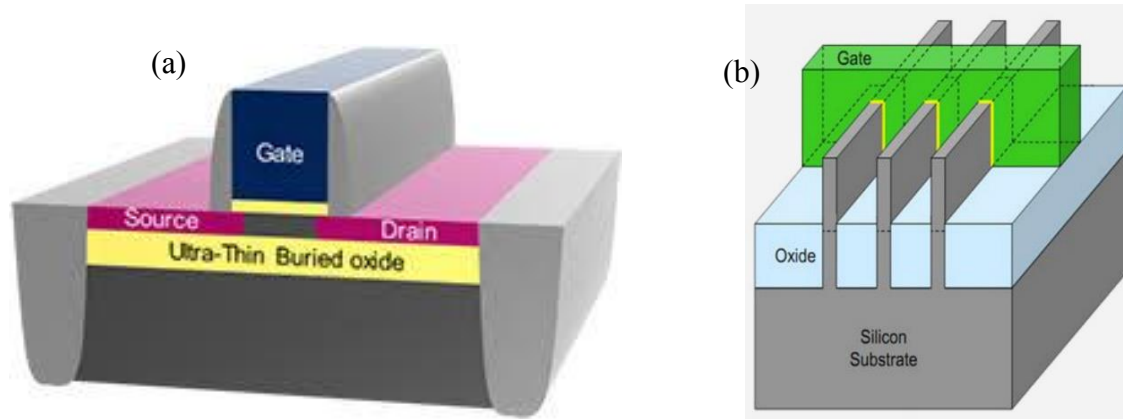


Figure I.2 : Schéma de structures (a) FD-SOI tiré de [3], (b) FinFET tiré de [4].

I.1.2 Le dopage

Dans l'optique d'améliorer les performances électriques du transistor MOS, la résistance de la jonction doit être diminuée en favorisant le passage des porteurs entre les contacts source et drain. La réalisation d'une jonction ultra-dopée est nécessaire.

✓ *Implantation des dopants*

Le dopage est effectué en deux étapes, la première consiste à introduire des impuretés « dopantes » dans la couche par un bombardement ionique. Inventée en 1954 par William Shockley (1910-1989), l'implantation ionique est la méthode la plus répandue pour incorporer des atomes dopants dans un substrat semi-conducteur. Les ions implantés vont modifier les propriétés électriques, optiques et mécaniques du matériau.

Le principe simplifié de l'implantation ionique repose sur le bombardement d'ions accélérés à une tension donnée sur un matériau cible. Ces ions vont pénétrer dans le volume où ils subissent de nombreuses collisions avec les atomes de la cible et perdent progressivement leur énergie cinétique jusqu'à s'immobiliser dans le matériau, à une distance R_p de la surface. L'avantage de cette technique est la maîtrise parfaite de ces paramètres. En effet, la profondeur d'arrêt est liée à l'énergie des ions et la dose de dopants incorporés est contrôlée par le courant du faisceau d'ions et le temps d'exposition. L'implantation ionique perturbe le réseau cristallin et engendre des défauts.

✓ *Activation des dopants*

La seconde étape du procédé de dopage consiste en un traitement thermique (le recuit) afin d'une part de recouvrer le réseau cristallin et d'autre part, d'activer les atomes dopants. Les impuretés se positionnent soit « entre » les atomes du réseau, on parle de position interstitielle (Figure I.3 (a)), soit à la place d'un atome de silicium, on parle de position substitutionnelle (Figure I.3 (b)).

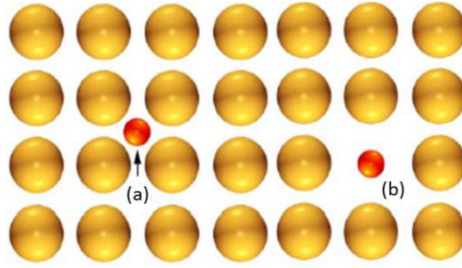


Figure I.3 : Impuretés dans un réseau cristallin : (a) en site interstitiel, (b) en site substitutionnel. Tiré de [5].

Pour être électriquement actifs, les atomes dopants doivent se trouver en position substitutionnelle, or la diffusion des impuretés interstitielles en site substitutionnel nécessite une certaine quantité d'énergie. Celle-ci est fournie lors du recuit nommé d'activation.

✓ Diffusion des dopants

Au cours de ce traitement, les impuretés suivent les mécanismes de diffusion régis par les lois de Fick. Ces lois traduisent le mouvement des impuretés dû à un gradient de concentration dans un matériau. L'approximation la plus simple relie le flux J (en particules. $s^{-1}.m^{-2}$) d'une espèce à son coefficient de diffusion D et à sa concentration C :

$$J = -D\vec{\nabla}C \quad (I.1)$$

Le signe négatif de l'équation (1) traduit la migration des particules de la zone de forte concentration des impuretés vers la zone de faible concentration. D est le coefficient de diffusion de l'espèce, il suit généralement une loi d'Arrhénius (I.2) :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (I.2)$$

En considérant qu'aucune particule n'est créée ni supprimée, l'évolution temporelle de la concentration de l'espèce diffusante en un point donné est établie par la deuxième loi de Fick (I.3).

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

En substituant l'équation (I.2) dans (I.3), on obtient l'équation (I.4) :

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

Dans la littérature, les différents coefficients de diffusion des principales impuretés dans le silicium sont reportés. La Figure I.4 présente ces coefficients (a) en phase solide en fonction de la température et (b) en phase liquide à la température de fusion. La comparaison de ces coefficients souligne une diffusion plus élevée dans le cas d'un recuit en phase liquide pour une même durée.

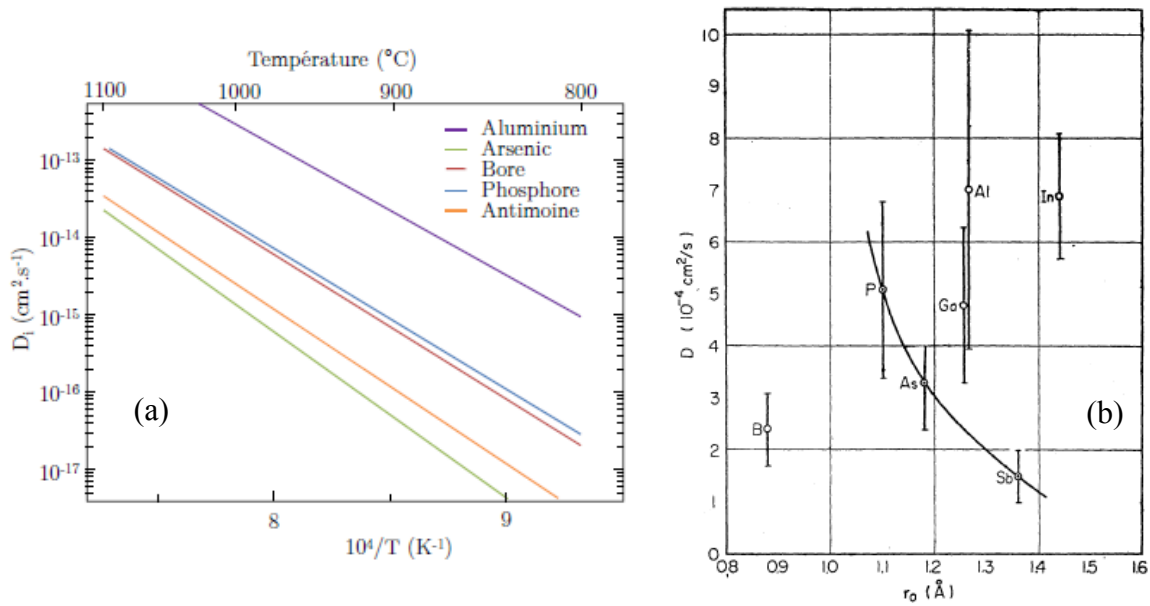
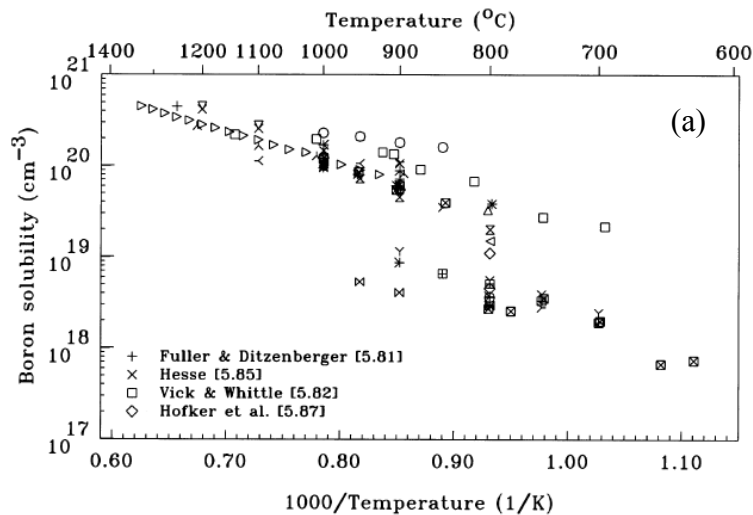


Figure I.4 : Coefficients de diffusion des principaux dopants dans : (a) le silicium solide en fonction de la température [6] et (b) dans le silicium liquide à la température de fusion [7].

✓ Optimisation

Afin d'optimiser les propriétés des régions dopées, il est nécessaire d'augmenter le nombre d'atomes dopants actifs. La concentration maximale de dopants pouvant être activés est défini par la limite de solubilité du matériau pour une espèce donnée. Au-delà de cette valeur, des phénomènes de précipitation apparaissent. Dans le silicium, comme dans tout semi-conducteur, elle varie en fonction du type d'impuretés et avec la température. La Figure I.5 présente une compilation des résultats de limite de solubilité en fonction de la température pour les deux principaux dopants du silicium : (a) le bore et (b) le phosphore [8]. A partir de ces données, nous remarquons qu'une température élevée permet d'atteindre une limite plus élevée donc un plus fort taux d'activation de dopants.



- | | | |
|----------------------------|----------------------------|-------------------------|
| △ Schwetmann [5.88] | ⊠ Michel [5.90] | * Chu et al. [5.97] |
| ▽ Stach & Turley [5.83] | ⊞ Fan et al. [5.91] | ⊞ Fair [5.98] |
| ▽ Armigliato et al. [5.86] | ∧ Borisenko & Yudin [5.92] | * Kim et al. [5.99] |
| △ Ryssel et al. [5.89] | ∨ Angelucci et al. [5.93] | * Cowern et al. [5.100] |
| △ Guo [5.84] | < Sedgwick et al. [5.94] | ⊞ Solmi et al. [5.101] |
| * Schaber et al. [5.102] | > Kim et al. [5.95] | |
| ⊞ Garben et al. [5.103] | * Holland [5.96] | |

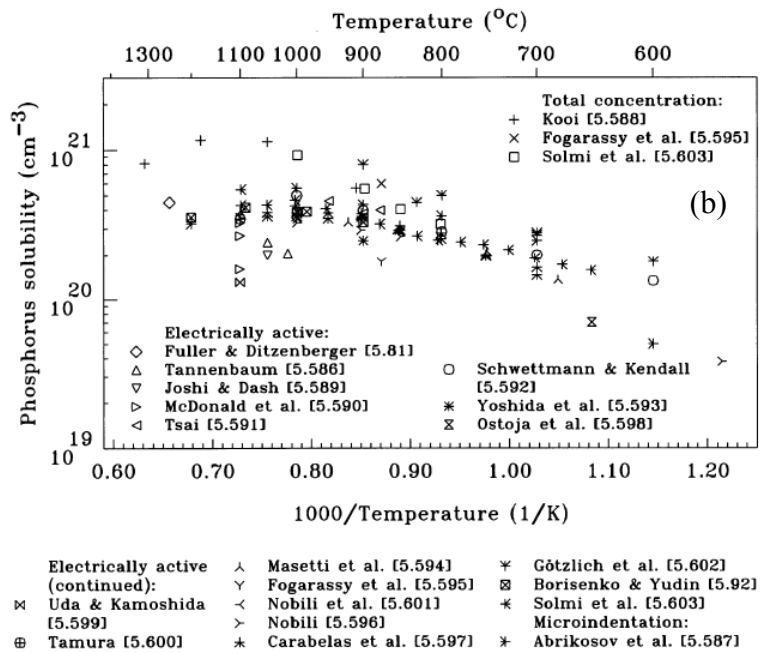


Figure I.5 : Compilation des résultats de solubilité limite du (a) bore et du (b) phosphore dans le silicium. (Tiré de [8]).

Le recuit idéal pour réaliser une jonction ultra-mince et ultra-dopée pour aller vers un transistor MOS ultime doit donc être d'une durée la plus courte possible à une température maximale. Ainsi les procédés de recuit ont donc eux aussi évolué avec les besoins de l'industrie de la micro-électronique.

1.1.3 L'évolution du recuit

Connu depuis les années 1950, le recuit RTA (Rapid Thermal Annealing) est un des principaux procédés utilisés pour l'activation des dopants. Il permet de limiter la diffusion des dopants tout en gardant une bonne activation grâce à des pics de température entre 1000 °C et 1100 °C ; à la fois grâce à des recuits « standards » comportant une montée à une température définie suivi d'un plateau à cette température pendant quelques dizaines de secondes et des recuits « spike » imposant un pic de température plus élevée et une durée de moins d'une seconde (montée suivie immédiatement par une descente). Ces recuits sont représentés sur la Figure I.6.

Expérimentalement, la plaque de silicium est chauffée radiativement, face avant, à l'aide de lampes de type tungstène-halogène disposées en nids d'abeilles permettant d'atteindre des vitesses de montées en température de plus de 400 °C/s et des rampes de descente de 100 °C/s. La plaque est en rotation afin de garantir une bonne uniformité du procédé. Le tout est sous atmosphère contrôlée (typiquement l'azote) pour éviter l'oxydation du silicium pendant le recuit.

Sur les bases du recuit RTA, des nouveaux systèmes de recuits nommées « Flash » (pour Flash Lamp Annealing) ont été mis au point afin d'augmenter considérablement les rampes de montée en température. Dans un premier temps, des lampes primaires incandescentes portent préalablement la plaque à des températures intermédiaires variant de 400 à 750 °C afin d'éviter une montée de la température trop brutale du matériau. Puis dans un second temps, un réseau de lampes à décharge fonctionnant à l'argon ou au xénon et

émettant entre 300 et 800 nm induisent un échauffement impulsionnel du substrat avec une densité d'énergie supérieure à 100 J/cm² et une durée entre 100 μs et 500 ms. La rampe de montée en température atteint 10⁶ °C/s pour des pics de température de l'ordre de 1200 à 1300 °C. Bien que la décharge lumineuse des lampes soit très reproductible, l'uniformité du recuit sur l'échantillon peut-être un inconvénient de cette technique.

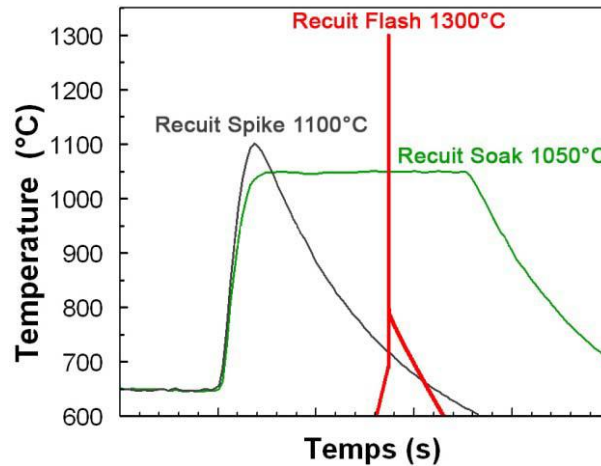


Figure I.6 : Comparaison des profils de températures obtenus par un recuit RTA (Soak et Spike) avec un recuit Flash [9].

Face aux limites des techniques de recuit classiques atteintes aujourd'hui, le procédé de recuit lasers impulsionnels permet de conduire à la réalisation de jonctions ultra-dopées. Ce procédé, étudié depuis les années 1970, repose sur des cycles de chauffage / refroidissement du substrat, avec ou sans phase de fusion du matériau. Le recuit laser permet une montée en température jusqu'à 3500 °C pendant une durée allant de la femtoseconde à la milliseconde. Il a commencé à être utilisé pour la microélectronique dans les années 80 aux USA.

I.1.4 Vers des dopages innovants

Pour réaliser des jonctions ultra-minces, d'autres techniques ont été inventées et mises en œuvre. Parmi elles, deux procédés de dopage sont à distinguer : le dopage GILD (Gas Immersion Laser doping) et le dopage par recuits LTA (Laser Thermal Annealing). Dans ce dernier cas, les dopants sont préalablement implantés, alors qu'ils sont incorporés directement pendant le traitement GILD.

La technique GILD, apparue fin des années 1980 [10], a prouvé ses capacités à réaliser des jonctions ultra-minces avec un taux d'activation dépassant le seuil de solubilité limite en phase solide. Cependant, des problèmes technologiques ainsi que de coût, font que cette technique reste peu utilisée.

E. Rosseel *et al.* [11] ont montré l'efficacité du recuit laser à haute température pour la réalisation de jonctions ultra-dopées. Des mesures de concentration et de mobilité de Hall sont reportées pour des échantillons implantés avec une même dose de phosphore et ayant subi différents recuits. Ces résultats sont illustrés Figure I.7. Dans cet exemple, un recuit de type « spike » avec un pic de température à 950 °C permet d'obtenir une concentration active de 3x10²⁰ atomes/cm⁻³, le même type de recuit à 1000 °C permet d'activer 5x10²⁰ atomes/cm⁻³. Le recuit laser milliseconde à 1200 °C (sans fusion) permet, quant à lui une activation de 7x10²⁰ atomes/cm⁻³ et une activation de 3x10²¹ atomes/cm⁻³ pour un recuit laser à excimère à

la température de fusion du silicium. En atteignant la température de fusion, la limite de solubilité est plus importante et conduit à une meilleure activation des dopants. Ces résultats confirment l'intérêt du recuit laser à des températures plus élevées.

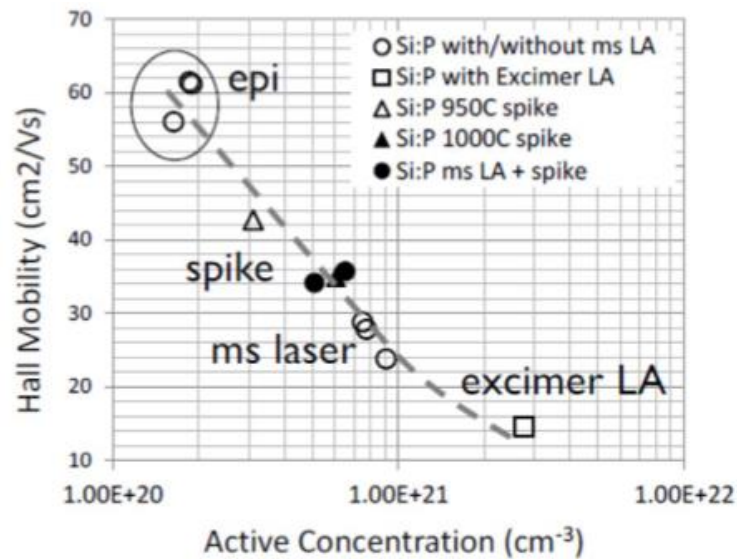


Figure 1.7 : Mobilité de Hall en fonction de la concentration de porteurs obtenue pour différents types de recuit [11].

Le recuit laser a été introduit initialement pour l'activation des dopants, comme montré ci-dessus. Toutefois ce type de procédé présente d'autres caractéristiques d'intérêt dont la localisation, ouvrant la voie à des applications innovantes.

I.1.5 Vers la localisation du recuit

Un faisceau laser est une source « monochromatique », cohérente et directionnelle. Cette caractéristique est liée à la cavité où est produite et amplifiée la lumière laser avant émission. Elle est un avantage pour réaliser des recuits localisés toutefois elle est un inconvénient pour des recuits de grande surface.

Par ailleurs, la longueur d'onde permet de contrôler, par les propriétés d'absorption du silicium, la zone de diffusion thermique des zones adjacentes au volume concerné par l'énergie laser, limitant l'échauffement.

Dans cette section, nous allons discuter d'applications utilisant la caractéristique de la localisation du recuit laser.

I.1.5.1 Localisation en surface

La localisation en surface est notamment utilisée dans le développement des cellules solaires photovoltaïques (PV) où chaque photodiode composant une cellule permet la conversion de la lumière et la génération de charges, la collecte de ces charges et leurs transferts. Ce phénomène est possible grâce à l'effet photovoltaïque qui consiste en l'absorption de photons dans un matériau semi-conducteur possédant au moins une transition possible entre deux niveaux d'énergie. C'est le cas des photons incidents ayant une énergie supérieure à la largeur de la bande interdite. Les photons absorbés créent des paires électron-trou, celles-ci génèrent un courant électrique si les charges positive (électrons) et les charges négatives (trous) sont séparées et accélérées par un champ électrique. Pour cela, une jonction PN est créée, les porteurs majoritaires restent dans la région où ils sont créés tandis que les

porteurs minoritaires diffusent vers la jonction. S'ils diffusent suffisamment loin pour atteindre la jonction, ils sont alors accélérés par le champ électrique et collectés au moyen d'électrodes métalliques.

Afin d'exploiter au maximum le potentiel des cellules solaires et d'obtenir la plus haute efficacité de chaque cellule, des procédés de passivation de la face arrière et réalisables dans un milieu industriel sont nécessaires. La couche de passivation permet de limiter la contribution du métal à la dégradation du courant de saturation par sa forte activité recombinante. Un des procédés de passivation, illustré Figure I.8, consiste au dépôt d'une couche amorphe fortement dopée (appelé « PassDop » dans la figure) qui sert à la fois de couche de passivation électrique et de couche de source de dopants [12, 13]. Le faisceau localisé du laser permet d'introduire les atomes de la couche « PassDop » à l'intérieur du matériau et de les activer pour créer une jonction. Finalement le dépôt d'un contact aluminium pleine plaque permet de réaliser un contact ohmique aux endroits gravés et minimise l'influence du métal sur le courant de saturation.

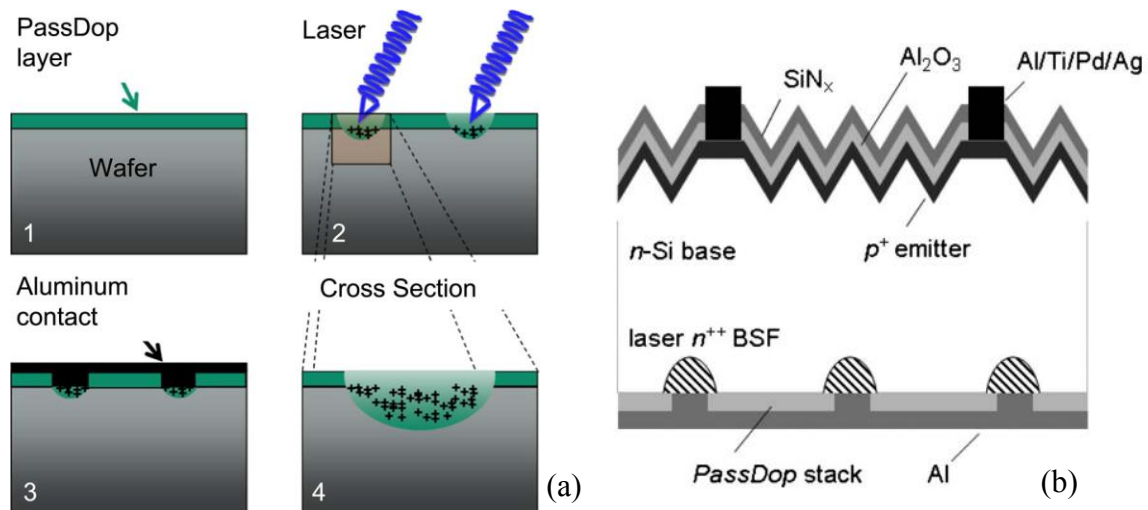


Figure I.8 : (a) Séquence du procédé de passivation comprenant une étape de recuit laser, (b) cellule photovoltaïque finale [12, 13].

I.1.5.2 Localisation en profondeur

Le recuit laser est une technique également incontournable dans le procédé de fabrication des structures à trois dimensions. L'intégration 3D permet l'empilement de composants pour augmenter leur densité tout en conservant le même encombrement que celui obtenu par un procédé classique. Par ailleurs, elle permet l'interconnexion verticale des dispositifs pour diminuer la longueur moyenne des lignes métalliques et diminuer de fait les délais de propagation des signaux [14].

Deux types d'intégration 3D existent, l'intégration parallèle pour laquelle les différentes couches sont fabriquées séparément avant d'être empilées et l'intégration séquentielle où les couches sont fabriquées successivement les unes sur les autres sur un seul et même substrat comme schématisé Figure I.9.

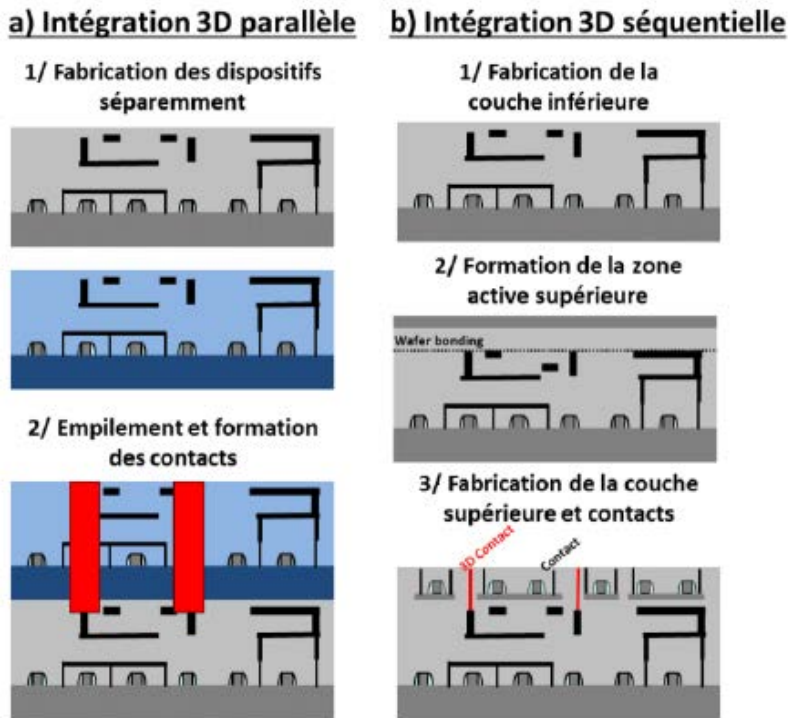


Figure I.9 : Procédé de fabrication par intégration 3D, a) intégration 3D parallèle, b) intégration 3D séquentielle [14].

Pour l'intégration parallèle, la réalisation des dispositifs du premier niveau est effectuée séparément de ceux de la seconde couche, cette intégration se confronte à un problème d'alignement des deux niveaux. Pour l'intégration séquentielle, les dispositifs du premier niveau sont réalisés au-dessus de ceux préalablement réalisés. L'intégration 3D séquentielle est alors confrontée à deux difficultés technologiques : i) l'activation des dopants du niveau supérieur et ii) la préservation de l'intégrité des propriétés des couches inférieures.

Un recuit localisé est donc indispensable pour la réalisation de ces structures. Le recuit laser est une solution à la problématique de l'intégration 3D séquentielle. Les simulations présentées Figure I.10 montrent par exemple qu'une température de 1200 °C peut être atteinte au niveau du point T1 (reporté Figure I.9.a) afin d'activer le transistor de la couche supérieure tout en conservant la température du niveau T2 sous 500 °C, assurant l'intégrité du transistor réalisé dans la couche inférieure [15].

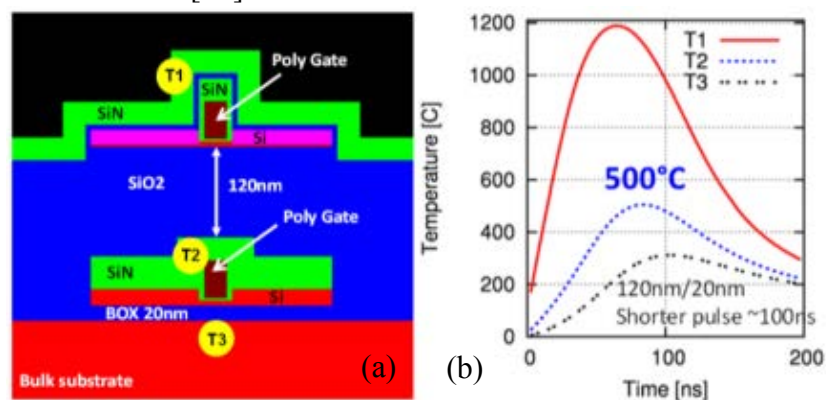


Figure I.10 : Simulations des températures à différents points T1, T2 et T3 pendant un procédé de recuit laser sur une intégration 3D séquentielle, (a) schéma de simulation, (b) comparaison des températures [15].

I.1.5 Bilan

L'étape de recuit thermique est indispensable après l'étape d'implantation ionique, ceci afin d'apporter l'énergie nécessaire pour recristalliser le matériau et activer les dopants. Le recuit laser est un nouvel atout technologique pour pallier les limitations du recuit RTA et « Flash » dans la réalisation de procédés complexes. Il permet une forte activation des dopants grâce à des températures pouvant atteindre jusqu'à 3500 °C sur des durées courtes de la femtoseconde à la milliseconde. Cette méthode est déjà utilisée pour la réalisation de jonctions ultra-dopées des transistors MOS et des cellules solaires. Par ailleurs, ce procédé naturellement localisé devient un atout lors de la passivation de cellules photovoltaïques et pour la réalisation d'architecture 3D.

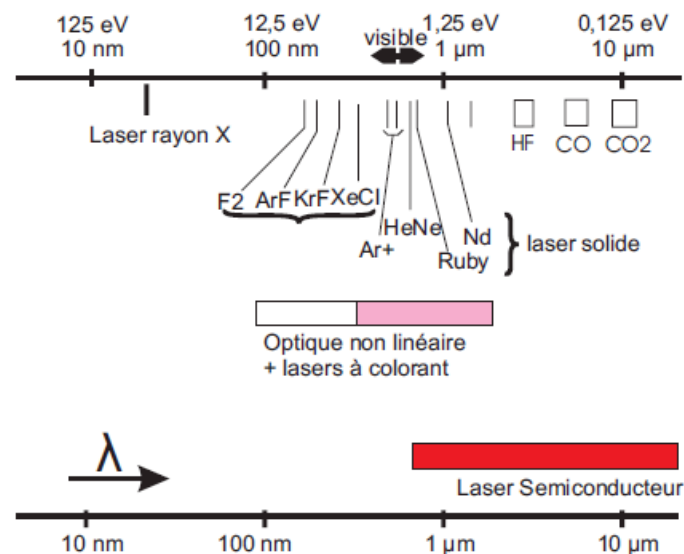
I.2 Le recuit laser et les performances obtenues dans la littérature

Nous venons de voir des exemples d'applications pour lesquelles le recuit laser est un outil incontournable, cependant, avant d'être à ce niveau de maturation, plusieurs décennies de recherche ont été nécessaires pour comprendre son fonctionnement et donc améliorer les lasers à excimères.

I.2.1 Les différents recuits laser et leur fonctionnement

Dans les années 1980, plusieurs types de lasers sont apparus : émettant un faisceau en continu ou en mode pulsé ultraviolet (UV), visible ou infrarouge (IR). A cette époque, les expériences faites se sont confrontées à une problématique d'intégration du recuit laser dans un procédé de fabrication. En effet, la tendance de l'industrie des semi-conducteurs étant, pour une question budgétaire, de conserver au maximum les procédés de fabrication standards tant qu'ils permettent d'atteindre les caractéristiques requises par la « roadmap » de l'ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors), elle n'a pas permis l'émergence du recuit laser.

Les principaux lasers existants sont schématisés Figure I.11 selon leurs longueurs d'onde d'émission, nous pouvons répertorier quatre types de lasers : à gaz (HF, CO ou CO₂), solide (Ar⁺, Ruby, Nd, HeNe), à excimère (XeCl, KrF, ArF, F₂) et plasma (rayon X).



Lorsqu'un de ces lasers interagit avec la surface du silicium cristallin, plusieurs processus complexes entrent en jeu :

- l'absorption de l'onde électromagnétique,
- le transfert de l'énergie laser au réseau cristallin,
- la diffusion de la chaleur dans le matériau,
- et dans certains cas le changement de phase : fusion puis solidification.

Ces étapes déterminent la dynamique de fusion. Les propriétés optiques et thermodynamiques du matériau conditionnent l'interaction laser-matière. L'augmentation de la température du matériau suit l'équation de chaleur suivante :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(K \cdot \nabla T) + G \quad (I.5)$$

où la conductivité thermique K et la capacité calorifique C_p dépendent de la température et de la phase du matériau (solide ou liquide). G est l'énergie source qui comprend la chaleur latente, en cas de changement de phase et l'énergie produite par l'absorption laser en fonction du temps. Cette énergie dépend de la densité d'énergie du laser et de l'indice optique du matériau.

Durant le processus d'absorption, deux longueurs caractéristiques ont une influence directe sur l'interaction laser-matière et l'élévation de la température, la longueur d'absorption optique l_{abs} et la longueur de diffusion thermique l_{diff} , respectivement. La longueur d'absorption dépend fortement de la longueur d'onde du laser et de la longueur de diffusion thermique de la chaleur (I.6) :

$$l_{diff} = \sqrt{2D\tau} \quad (I.6)$$

où D est la diffusivité thermique du silicium ($D = 0,08 \text{ cm}^2/\text{s}$ à 1500 K) et τ est la durée de l'impulsion laser.

Ces caractéristiques permettent de distinguer deux régimes de traitement laser :

- $l_{abs} \gg l_{diff}$, régime de faible absorption,
- $l_{abs} \ll l_{diff}$, régime de forte absorption.

Dans le cas d'un régime à forte absorption, nous observons une diffusion rapide de l'énergie dans le matériau. Deux possibilités de traitements appelés « sub-melt » et « melt », sont offertes par le procédé de recuit laser. Ils sont différenciés par la fusion ou non des matériaux de la zone à recuire.

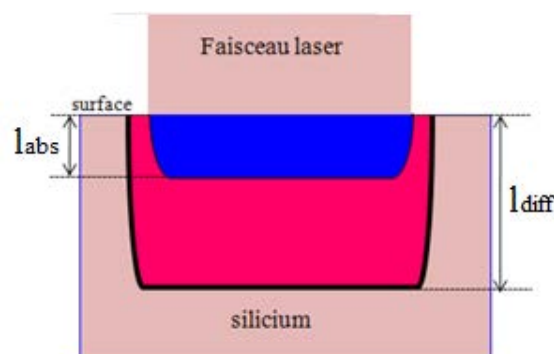


Figure I.12 : Schéma tiré de [17] illustrant la longueur d'absorption optique l_{abs} et la longueur de diffusion thermique l_{diff} lors de l'interaction laser / matière.

Le premier mode de recuit peut-être comparé au recuit RTA présenté dans le §I.1.3 (p. 13), il permet de conserver l'intégrité des différents éléments présents dans la zone à recuire. Les températures atteintes sont inférieures à celles des seuils de fusion des matériaux concernés. Cette limitation impose de travailler à de faibles températures lors du recuit laser. Dans certain cas, le budget thermique n'est pas suffisant pour activer le dopant en une seule impulsion, il est nécessaire de répéter l'opération plusieurs fois. Lors de ce mode de recuit, la diffusion des impuretés suivent les lois de Fick.

Dans le cas où le substrat présente une surface nue, le type de recuit « melt » peut être utilisé, il se compose de deux étapes. Lors de la première étape, le laser irradie la surface du substrat pour atteindre la température de fusion. La profondeur de fusion dépend de l'énergie apportée ainsi que de la durée de l'impulsion. Après l'impulsion, on entre dans la phase de refroidissement avec recristallisation du matériau à partir de l'interface liquide/solide. Pendant la recristallisation, les atomes dopants se positionnent en sites substitutionnels, cependant les coefficients de diffusion sont extrêmement plus élevés qu'en phase solide ; pour le bore par exemple le coefficient est de 5×10^{-18} à 2×10^{-14} cm²/s selon la température pour un milieu solide à comparer à $2,5 \times 10^{-4}$ cm²/s à la température de fusion, soit plus de dix milliard de fois plus grand. Par ailleurs, l'augmentation de la température jusqu'au point de fusion permet d'atteindre les limites de solubilité les plus élevées et d'activer un fort taux d'impuretés. De plus, le refroidissement très court (~ 100 ns) ne permet pas aux atomes de diffuser et « gèle » le profil de concentration obtenu en phase liquide. La profondeur de la jonction voulue est contrôlée par la profondeur de fusion, elle-même fixée par la densité d'énergie appliquée et le temps de l'impulsion.

I.2.2 Les performances obtenues

Au vu de son potentiel, le recuit laser a fait l'objet de plusieurs études, nous allons dans cette partie nous intéresser aux principales performances électriques obtenues.

I.2.2.1 Dopage

Historiquement, l'irradiation par laser pulsé du silicium implanté est utilisée pour l'activation des dopants. La Figure I.14 présente les profils de distribution des principaux atomes dopants du silicium suite à un recuit laser Nd:YAG à 532 nm de 0,9 J/cm² suffisant pour fondre 180 nm. Les profils montrent une « box » abrupte avec une distribution uniforme de dopants de bore, phosphore et d'antimoine jusqu'à l'interface liquide/solide. Le profil d'indium est quant à lui dû à son faible coefficient de ségrégation³ qui entraîne le « rejet » de dopants dans le liquide pendant la recristallisation. Le dopage par laser permet donc bien la réalisation de jonction ultra-dopée, uniforme et abrupte [18].

³ correspond au rapport des solubilités limitent de l'impureté dans la phase solide et liquide à l'équilibre thermodynamique.

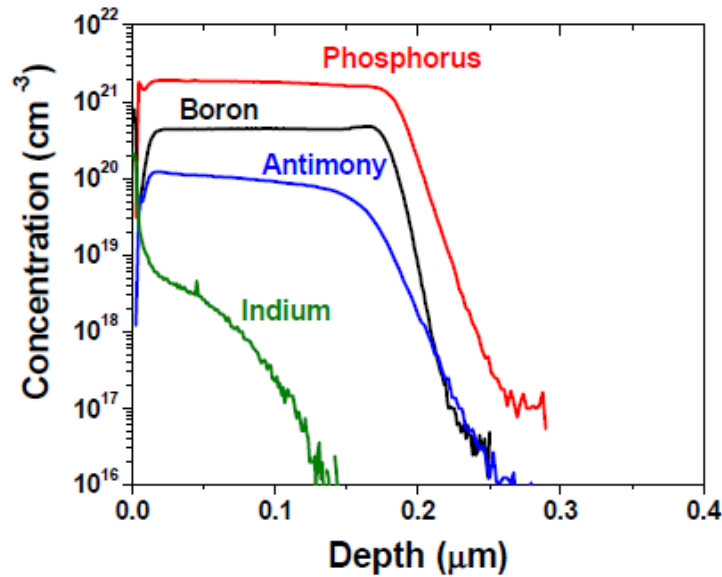


Figure I.14 : Distribution des dopants lors d'un recuit laser en mode « melt » [18].

Privitera *et al.* [19] ont comparé les paramètres électriques de composants MOSFET dont les porteurs sont activés par recuits laser avec ceux provenant de composants activés par recuit conventionnel. Les composants recuits par laser appelés « ELA » ont des tensions de seuil comparables à celles des composants recuits par RTA appelés « STD ». Les caractéristiques en direct $I_D(V_D)$ obtenues sont représentés Figure I.15. Le courant fourni pour une même tension de grille est beaucoup plus élevé (jusqu'à 300 % pour une tension de V_G de 2,2 V et une tension de V_D de 3,5 V) dans le cas des composants fabriqués avec procédé laser. Cette augmentation s'explique par un meilleur taux d'activation des dopants.

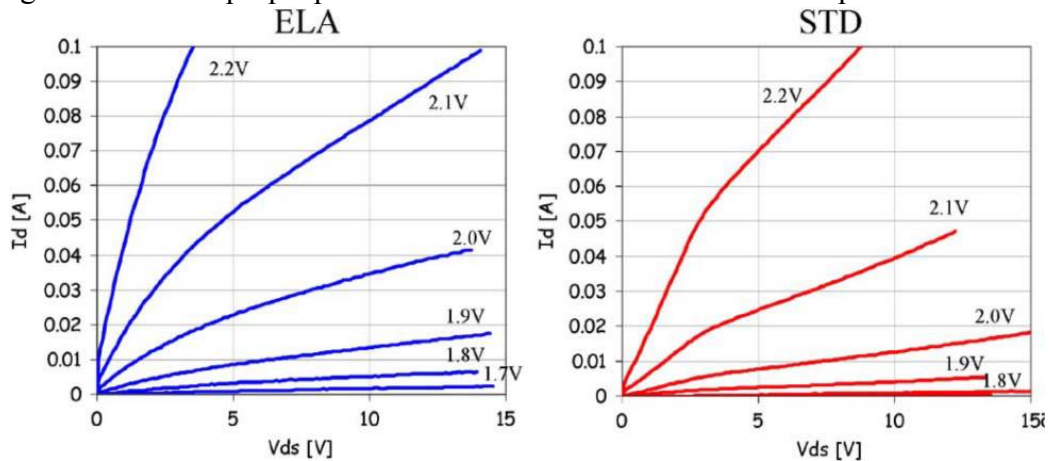


Figure I.15 : Comparaison des caractéristiques $I_D(V_D)$ des MOS auto-alignés avec porteurs activés par recuits laser (ELA) et conventionnel (STD) [19].

I.2.2.2 Problèmes soulevés

A contrario, le courant de fuite de ces mêmes composants fabriqués par Privitera et recuits au laser est plus important, entraînant une diminution de la tension de claquage. Comme reporté dans le Tableau I.1, les transistors fabriqués par le procédé standard présentent des courants de fuite maximum de 38 nA, alors que dans le cas des transistors fabriqués par laser le courant de fuite peut atteindre 4 μ A impliquant une diminution de la tension de claquage de 1,7 V.

Tableau I.1 : Paramètres électriques des transistors MOS avec porteurs activés par recuit laser (ELA) et conventionnel (STD) [19].

	ELA process						Standard process		
	900mJ/cm ²			950mJ/cm ²					
Threshold (V _{th}) @250uA	1.646 ± 0.073 V			1.671 ± 0.086 V			1.652 ± 0.084 V		
Breakdown (BV _{dss}) @250uA	24.7 ± 0.3 V			24.7 ± 0.6 V			26.4 ± 0.3 V		
Leakage current (I _{dss}) @15V	min	Avg	max	min	avg	max	min	avg	Max
	30nA	34nA	4uA	31nA	47nA	4uA	36nA	38nA	40nA

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons également vu que le recuit laser était utilisé lors de la réalisation de cellules photovoltaïques, cependant, son utilisation a aussi des effets néfastes sur les performances électriques [20]. L'irradiation laser dégrade notamment la durée de vie des porteurs minoritaires se trouvant dans la couche fondue comme représenté Figure I.16. Ce comportement est expliqué dans cette étude par une introduction continue de défauts pendant le recuit laser.

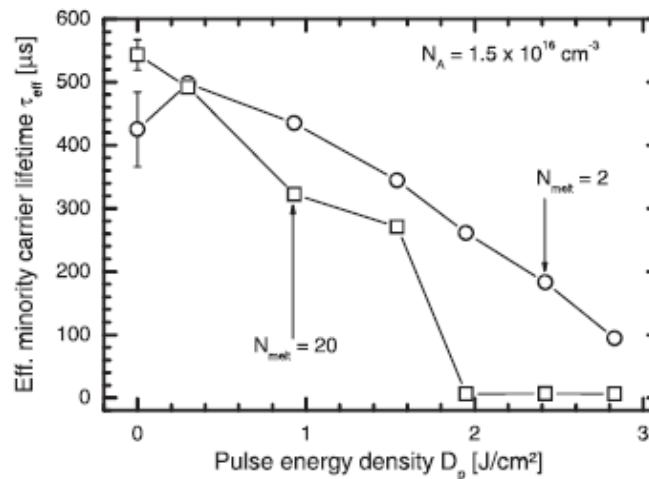


Figure I.16 : Dégradation de la durée de vie des porteurs minoritaire en fonction de la densité d'énergie utilisée pendant le recuit laser [20].

J.P Ponpon [21] en 1982 est un des premiers à étudier l'impact du recuit laser sans implantation préalable à l'aide de caractéristiques de diodes Schottky recuites par laser en mode « sub-melt ». Il a notamment démontré une dégradation électrique du courant de fuite (Figure I.17 (a)) et du facteur d'idéalité (Figure I.17 (b)) générée par le recuit selon la densité d'énergie appliquée. Une modification de la concentration de porteurs, à caractère donneur, a aussi été relevée par J.P Ponpon. Ces comportements sont expliqués par l'introduction d'impuretés pendant le recuit laser et à la formation de complexes V-C_s-O_i impliquant du carbone substitutionnel et de l'oxygène interstitiel à des dislocations.

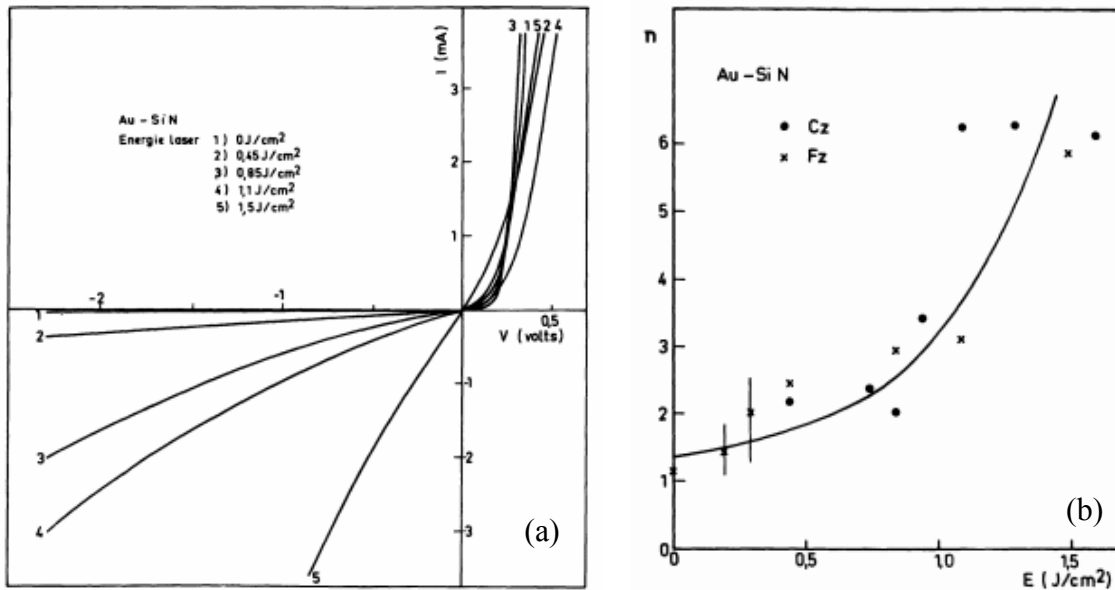


Figure I.16 : (a) Dégradation du courant de fuite en fonction de la densité d'énergie, (b) dégradation du facteur de non-idéalité [21].

I.2.2.3 Impuretés introduites

Le phénomène le plus rapporté dans la littérature pour expliquer ces problèmes électriques après un recuit laser est une introduction d'impuretés. Avant les années 80, la plupart des recuits lasers étaient réalisés dans l'air ambiant et en mode « sub-melt ». L'introduction d'impuretés pendant le procédé est assumée et considérée comme négligeable. Les impuretés provenant de l'air ambiant seraient confinées dans une région très proche de la surface ($< 1 \text{ nm}$). Cependant, quand la température de fusion est atteinte, l'augmentation du coefficient de diffusion fait diffuser les impuretés jusqu'à plusieurs micromètres de profondeur selon les paramètres de recuit. Hoh *et al.* en 1980 [22] sont les premiers à observer cette dégradation, ils concluent que cette contamination peut engendrer des problèmes électriques dans un composant. Ils ont notamment observé, grâce à des mesures de spectroscopie de masse à ionisation secondaire, Figure I.17 (a), une diffusion de l'oxygène jusqu'à $1,4 \text{ }\mu\text{m}$ pour une densité d'énergie laser de $4,7 \text{ J/cm}^2$, énergie suffisante pour fondre le silicium. A partir de 1986, l'étude de Berti *et al.* [23] montre également l'introduction d'impuretés d'oxygène mais aussi de carbone en fonction de la densité d'énergie et de la pression atmosphérique durant le recuit (Figure I.17 (b)). L'origine désignée de ces contaminations est l'air ambiant.

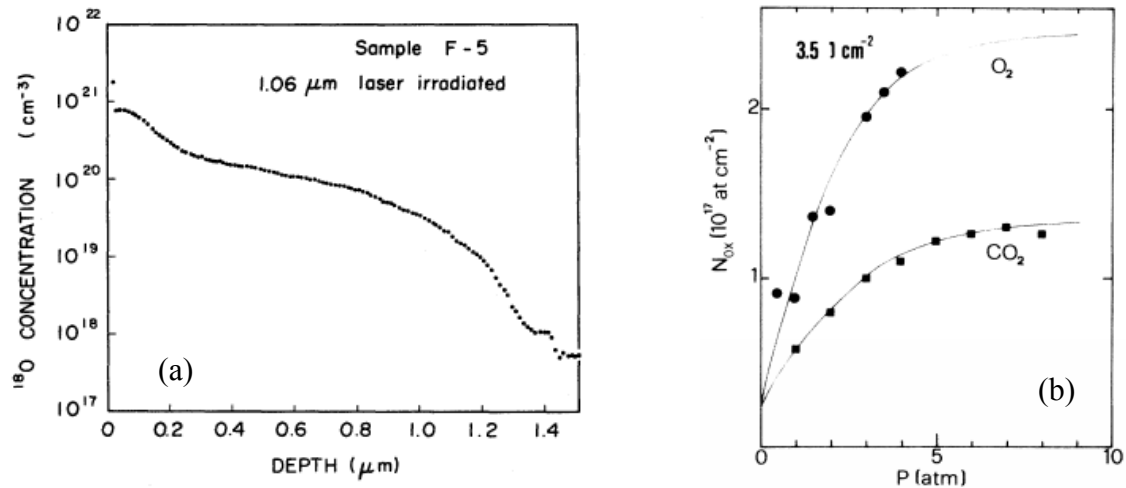


Figure I.17 : (a) Profil SIMS de concentration d'oxygène obtenu d'un échantillon de silicium recuit à une densité de laser de $4,7 \text{ J/cm}^2$ [22], (b) Evolution de la concentration de O_2 et de CO_2 selon la pression atmosphérique dans un échantillon silicium recuit au laser [23].

I.2.2.4 Défauts induits par le recuit laser

Pour que les impuretés aient un impact électrique, elles doivent former des défauts électriquement actifs. Ces défauts générés après un recuit laser sont à identifier. A la fin des années 1970, les premières études de spectroscopie transitoire profonde (DLTS) [24, 25] et de photoluminescence (PL) ont été menées sur des échantillons recuits au laser. Ces études ont été effectuées sur des couches implantées silicium (Si^+) et soumises à des recuits divers, elles ont montré des différences notables selon le type de recuit réalisé. Les bandes de luminescence ont révélé des niveaux d'énergies associés aux défauts structuraux et dans certains cas, des impuretés dopantes du substrat. Les spectres PL obtenus dans les travaux de Street *et al.* [26] sur du silicium CZ et FZ dopé à $2 \cdot 10^{15}$ atomes/ cm^2 et activé par recuit laser continu sont présentés Figure I.18. De large pics difficiles à identifier sont observables et sont modifiés par le recuit laser prouvant la formation de défaut.

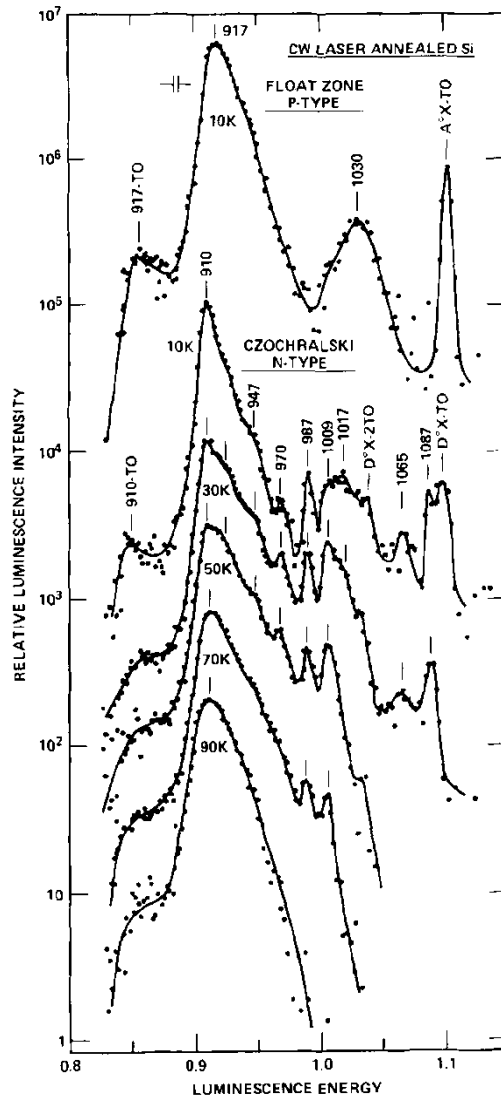


Figure I.18 : Spectres de luminescence obtenus sur deux types de substrats (FZ et CZ) de silicium implantés ($80 \text{ keV SiH}^+ 2.10^{15} \text{ atm.cm}^{-2}$) et recuit par laser continu.

Ces résultats contrastent avec ceux obtenus par Skolnick et al. [27], Figure I.19, qui présente des spectres de photoluminescence acquis sur du silicium FZ après une implantation d'une faible dose ($1 \times 10^{14} \text{ atomes/cm}^2$) et activé par recuit laser pulsé en mode « melt » composés de pics intenses et fins. La bande de luminescence située à $1,0182 \text{ eV}$ à basse température, notée W, est liée aux dommages induits par bombardement avec des particules énergétiques telles que des neutrons ou des ions. Par conséquent, elle est fréquemment observée dans les études sur le silicium irradié. Skolnick et al. ont, en outre, montré que des recuits laser de 0 à $2,5 \text{ J/cm}^2$ de couches de silicium non implantées ne sont pas suffisants pour induire les pics d'endommagement observés dans les échantillons implantés : le pic W n'a jamais été observé et le pic G représentant des complexes liés à des impuretés de carbone l'a été pour des énergies supérieures à $1,5 \text{ J/cm}^2$. Ces résultats montrent que la fusion et la recristallisation rapide du Si cristallin ne produisent pas un nombre significatif de défauts radiatifs.

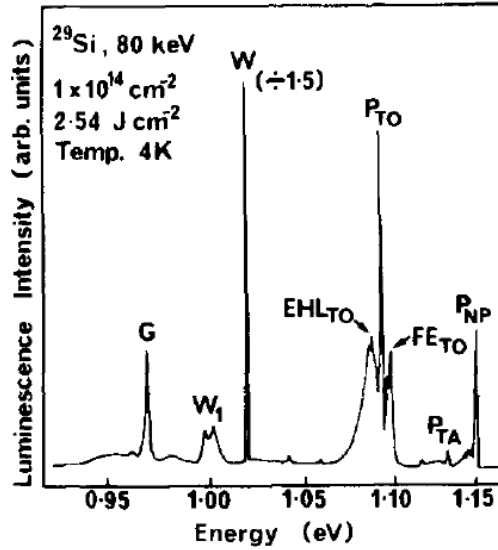


Figure 1.19 : Spectre de luminescence obtenu sur une couche de silicium implantée ($80 \text{ keV } 1.10^{14} \text{ Si}^{29} \text{ atm.cm}^{-2}$) sur substrat de silicium FZ de type n, après recuit par laser à une énergie de $2,54 \text{ J/cm}^2$ et de 30 ns de durée de tir.

Cette comparaison montre que les défauts induits par le recuit laser sont dépendants de l'implantation et du mode de recuit et que des conditions très spécifiques sont nécessaires pour les observer. Une étude récente est celle de Murata *et al.* en 2010 [28], ils utilisent également le dopage par laser pour doper des échantillons silicium avec du carbone puis analysent la luminescence de ces échantillons soumis à des recuits de puissances différentes de $5,25$ à $8,72 \text{ W}$, les résultats sont reportés Figure I.20. Ils observent également la présence du pic G qui est modifié selon la puissance du recuit. Ils attribuent cette évolution à des défauts interstitiels induits par le recuit et conclut que ce défaut est bien lié au recuit.

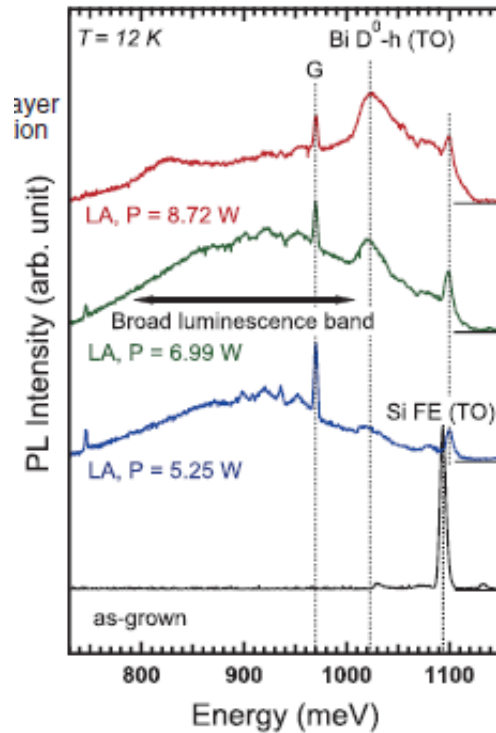


Figure I.20 : Modifications spectrales observées après une implantation de carbone suivi par un recuit laser à différentes puissances [28].

La dernière étude présentée ici est une des plus récentes, datant de 2016, et est proche de la nôtre ; les auteurs, Y-J. Han *et al.* [29] évaluent la dégradation engendrée par un procédé « doping laser » pour des densités d'énergie de 1,5 à 4 J/cm² et de 1 à 10 tirs par spectroscopie de micro-photoluminescence. Il révèle des modifications spectrales de la luminescence selon les conditions de recuit comme représenté sur la Figure I.21 confirmant l'introduction de défauts pendant le recuit. Ces défauts attribués aux pics D-lines évoluent selon la zone analysée (centre (a), bord (b) et chevauchement (c)) et sont assignés à des dislocations.

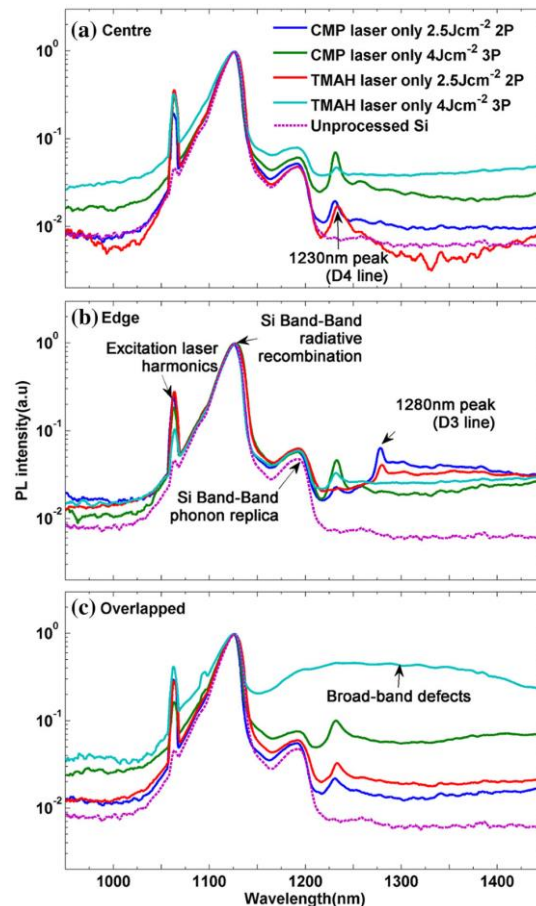


Figure I.21 : Modifications spectrales observées après une implantation de bore suivi par un recuit laser à différentes puissances [29].

Cette étude montre la complexité à identifier les défauts générés par le recuit laser, d'autant plus si un procédé d'implantation avant le recuit est réalisé. Elle souligne la faible densité de défauts et l'importance de confronter plusieurs méthodes de caractérisations pour identifier les différents mécanismes. Enfin, dans la littérature peu d'études ont été menées sur les défauts générés par recuit laser en mode « melt », mode le plus prometteur pour réaliser des jonctions ultra-dopées.

I.2.3 Bilan

Le recuit laser est une des techniques susceptibles de répondre aux besoins de la micro-électronique. En effet, les contraintes pour la réalisation des jonctions ultra-dopées imposent un taux d'activation élevé et par conséquent une augmentation de la température. Le recuit laser atteignant des températures jusqu'à 3500 °C est une des solutions répondant à ce besoin. Ce procédé repose sur l'introduction d'impuretés par une implantation ionique puis

par des cycles extrêmement courts de chauffage / refroidissement du substrat. Cette méthodologie permet d'atteindre les niveaux de solubilité du silicium liquide plus élevé que dans le silicium solide puis d'immobiliser les dopants grâce à de très courte durée de refroidissement ($< 1 \mu\text{s}$). Les différents paramètres du procédé de recuit laser (densité d'énergie, nombre d'impulsions ...) changent de manière considérable la façon dont le matériau se comporte et par conséquent les caractéristiques finales des jonctions obtenues.

Cette technique a prouvé avoir les atouts nécessaires pour la réalisation de jonctions ultra-dopées, notamment en améliorant les performances des transistors MOS en direct et offre de nouveaux atouts en étant localisé en surface et en profondeur.

Cependant, des études ont rapportées, suite au recuit laser, des dégradations de performances électriques à travers des paramètres sensibles aux défauts comme le courant de fuite et la durée de vie des porteurs dans la zone fondue d'une cellule photovoltaïque. Dans la littérature, ces dégradations ont été liées à une introduction d'impuretés d'oxygène et de carbone et à la formation de défauts durant le procédé laser. Quelques études de photoluminescence ont révélées des modifications spectrales prouvant la génération de défauts actifs, mais leurs identifications avec un procédé d'implantation avant le recuit et sans caractérisation complémentaire restent confuses.

I.3 Objectif de la thèse

Dans ce contexte, cette thèse propose une étude rigoureuse des défauts générés par recuit laser en deux volets dont les objectifs sont l'identification des impuretés et des défauts formés, leur localisation et l'évaluation de leur impact sur les propriétés électriques selon les paramètres de recuit.

Le premier volet traite de l'impact du recuit laser sur les propriétés physiques du silicium et repose essentiellement sur des caractérisations approfondies par spectroscopie infrarouge et photoluminescence d'échantillons silicium non intentionnellement dopés soumis à diverses conditions de recuits par impulsions laser à excimère. L'analyse des spectres obtenus et leur traitement permettra de confronter les signatures obtenues à celles reportées dans la littérature pour identifier les défauts formés. La localisation des impuretés selon les conditions de recuits sera également entreprise et les hypothèses quant à leur origine seront discutées afin de parvenir à la source probable d'impuretés.

Le second volet permet de répondre au second objectif qui consiste à évaluer l'impact du recuit laser sur les propriétés électriques de composants à base de silicium et s'appuie sur la caractérisation de diodes Schottky et PN préalablement fabriquées. Les résultats obtenus constituent un moyen supplémentaire pour, non seulement localiser les défauts électriquement actifs, mais également pour évaluer leur impact sur les performances électriques selon leur localisation.

Pour aller plus loin, une étude préliminaire de l'identification des pièges générés par le recuit laser sera discutée. Les défauts identifiés dans chacun des volets seront comparés.

I.4 Conclusion du chapitre

La micro-électronique est un domaine en constante évolution. La réalisation de jonctions fortement dopées est un enjeu majeur pour la poursuite de son évolution, et notamment pour son composant de base, le transistor MOS.

Dans ce contexte, nous avons évoqué les procédés standards de réalisation de jonction ainsi que les nouvelles techniques de dopage permettant d'obtenir des jonctions ultra-minces. Le recuit par laser nanoseconde (LTA) en mode « melt » est une de ces techniques. En effet, il permet une très forte activation locale (en surface et en profondeur) et une distribution uniforme des dopants. Ce procédé offre également de nouvelles possibilités technologiques comme le développement d'architectures 3D. Néanmoins, des dégradations électriques de paramètres sensibles aux défauts tels que le courant inverse d'un transistor MOS ou la durée de vie des porteurs dans le cas de cellule photovoltaïque ont été observées.

Les premières études de spectroscopie de masse à ionisation secondaire (SIMS) sur l'impact du recuit ont évoqué l'introduction d'impuretés d'oxygène et de carbone. La nature des défauts formés obtenues par spectroscopie de photoluminescence (PL) est rapportée comme étant très dépendante des échantillons étudiés. Le taux de dopage, la nature du substrat, les conditions d'expérimentations sont autant de paramètres conduisant à des spectres difficiles à analyser pour parvenir à une identification fiable des défauts formés. Toutefois, ces études qui soulignent cette complexité, nous ont permis de définir le type d'échantillon à fabriquer - non-intentionnellement dopés et irradiés - et de nous guider quant aux conditions expérimentales permettant l'acquisition de spectres de luminescence suffisamment définis. Dans ce contexte, cette thèse propose une étude rigoureuse des défauts générés par recuit laser en deux volets : fondamental et électrique.

I.5 Références du Chapitre I

- [1] G.K. Celler and S. Cristoloveanu, "Frontiers of silicon-on-insulator", *Journal of Applied Physics*, vol. 93, no. 9, pp. 4955-4978.
- [2] C. Auth, C. Allen, A. Blattner, et al., "A 22nm high performance and low-power CMOS technology featuring fully-depleted tri-gate transistors, self-aligned contacts and high density MIM capacitors," in 2012 Symposium on VLSI Technology (VLSIT), 2012, pp. 131-132.
- [3] "FD-SOI", https://www.st.com/content/st_com/en/about/innovation---technology/FD-SOI.html, consulté le 19 décembre 2018.
- [4] "FinFETs for your Next SoC", <https://www.semiwiki.com/forum/content/3792-finfets-your-next-soc.html>, consulté le 19 décembre 2018.
- [5] F. Severac, "Jonctions ultra-minces p+/n pour MOS « ultimes » : étude de l'impact des défauts cristallins sur la mobilité et l'activation du bore", Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2009.
- [6] Y. Larmande, "Réalisation de jonction ultra-minces par recuit laser : application aux détecteurs UV", Thèse de doctorat, Université de la Méditerranée, 2010.
- [7] H. Kodera, "Diffusion Coefficients of Impurities in Silicon Melt", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 2, No. 4, 1963.
- [8] P. Pichler, "Intrinsic Point Defects, Impurities, and Their Diffusion in Silicon", *Springer*, Vienna, 2004.

- [9] F. Lallement, “Etude, développement et caractérisation de procédés de dopage par plasma appliqués aux technologies électroniques avancées”, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2005.
- [10] P. G. Carey et T. W. Sigmon, “In-situ doping of silicon using the gas immersion laser doping (gild) process”, *Applied Surface Science*, vol. 43, pp. 325–332, 1989
- [11] E. Rosseel, S. Dhayalan, A. Hikavy, R. Loo, H.B. Profijt, D. Kohen, S. Kubicek, T. Chiarella, H. Yu, N. Horiguchi, D. Mocuta, K. Barla, A. V.-Y. Thean, G. Bartlett, J. Margetis, N. Bhargava and J. Tolle, “Selective Epitaxial Growth of high-P Si:P for Source/Drain Formation in Advanced Si nFETs”, *ECS Transactions*, vol. 75, pp. 347-359, 2016.
- [12] D. Suwito, U. Jäger, J. Benick, S. Janz, M. Hermle, and S. W. Glunz, “Industrially feasible rear passivation and contacting scheme for highefficiency n-type solar cells yielding a V_{oc} of 700 mV,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 57, no. 8, pp. 2032–2036, 2010.
- [13] P. Gundel, D. Suwito, U. Jäger, F. D. Heinz, W. Warta, and M. C. Shubert, “Comprehensive Microscopic Analysis of Laser-Induced High Doping Regions in Silicon”, *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol.58, no. 9, 2011.
- [14] C-M. Lu, “Fabrication de CMOS à basse température pour l’intégration 3D séquentielle”, Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, 2017
- [15] C. Fenouillet-Beranger, B. Mathieu, B. Previtali, M-P. Samson, N. Rambal, V. Benevent, S. Kerdiles, J-P. Barnes, D. Barge, P. Besson, R. Kachtouli, P. Batude, M. Cassé, X. Garros, A. Laurent, F. Nemouchi, K. Huet, I. Toqué-Trésonne, D.Lafond, H. Dansas, F. Aussenac, G. Druais, P. Perreau, E. Richard, S. Chhun, E. Petitprez, N. Guillot, F. Deprat, L. Pasini, L. Brunet, V. Lu, C. Reita and M. Vinet, “New insights on bottom layer thermal stability and laser annealing promises for high performance 3D VLSI”, *IEEE International Electron Devices Meeting*, 2014.
- [16] M. Hernandez, “Procédé laser de réalisation de jonctions ultra-minces pour la microélectronique silicium : étude expérimentale, modélisation et tests de faisabilité”, Thèse de doctorat, Université Paris-Sud 11, 2005.
- [17] M. Darif, “Etude de la recristallisation du silicium par procédé laser nanoseconde pour la formation et le contrôle des jonctions ultraminces”, Thèse de doctorat, Université d’Orléans, 2011.
- [18] Y. Takamura “Thermal stability of laser annealed dopants in silicon”, Thèse de doctorat, Université de Standford, 2003.
- [19] V. Privitera, A. La Magna, C. Spinella, G. Fortunato, L. Mariucci, M. Cuscunà, CM. Camalleri, A. Magrì, G. La Rosa, B. G. Svensson, E. V. Monakhov and F. Simon, “Integration of Melting Excimer Laser Annealing in Power MOS Technology,” *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 54, no. 4, pp. 852–860, Apr. 2007.
- [20] M. Ametowobla, G. Bilger, J. R. Köhler, and J. H. Werner, “Laser induced lifetime degradation in p-type crystalline silicon,” *Journal of Applied Physics*, vol. 111, no. 11, p. 114515, Jun. 2012.
- [21] J.P. Ponpon, E. Buttung et P.Siffert, “Caractéristiques électriques de diodes Au-Si(N) réalisées après irradiation par laser”, *Revue Phys. Appl.* 17, pp. 687-692, 1982.
- [22] K. Hoh, H. Koyama, K. Uda, and Y. Miura, “Incorporation of Oxygen into Silicon during Pulsed-Laser Irradiation”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 19, No. 7, pp. 375-378, 1980.

- [23] M. Berti, L. F. Doná dale Rose, and A. V. Drigo, "Matrix atomic losses and oxygen incorporation under ruby-laser irradiation of silicon in gaseous atmospheres," *Physical Review B*, vol. 34, no. 4, p. 2346, 1986.
- [24] A. G. Cullis, H. C. Webber, and N. G. Chew, "Correlation of the structure and electrical properties of ion-implanted and laser-annealed silicon", *Applied Physics Letters*, Vol. 36. No. 547, 1980.
- [25] L. C. Kimerling and J. L. Benton, "Defects in laser-processed semiconductors", in *Laser and Electron Beam Processing of Materials*, edited by C. W. White and P. S. Percy (Academic, New York, 1980), p. 385.
- [26] R. A. Street, N. M. Johnson, and J. F. Gibbons, "Defect luminescence in cw laser-annealed silicon", *Journal of Applied Physics*, Vol. 50, 8201, 1979.
- [27] M. S. Skolnick, A. G. Cullis, and H.C. Webber, "Defect photoluminescence from pulsed-laser-annealed ion-implanted Si", *Applied Physics Letters*, Vol. 38, 464, 1981.
- [28] K. Murata, Y. Yasutake, K. Nittoh, S. Fukatsu, and K. Miki, "High-density G-centers, light-emitting point defects in silicon crystal," *AIP Advances*, vol. 1, no. 3, p. 032125, Sep. 2011.
- [29] Y.-J. Han, E. Franklin, A. Fell, M. Ernst, H. T. Nguyen, and D. Macdonald, "Low-temperature micro-photoluminescence spectroscopy on laser-doped silicon with different surface conditions," *Applied Physics A*, vol. 122, no. 4, Apr. 2016.

Chapitre 2 : Description des échantillons et méthodes expérimentales

Nous avons souligné, dans le chapitre précédent, que des dégradations de performances électriques de composants comportant une étape de recuit laser ont été reportées dans la littérature. Quelques études ont attribuées ces dégradations à l'incorporation d'impuretés lors du recuit. Dans ce travail, nous nous sommes attachés à l'étude rigoureuse des défauts engendrés par cette étape de recuit en nous appuyant sur différentes méthodes de caractérisation pour les identifier et les localiser (volet physique) et pour évaluer leur impact sur les propriétés électriques de véhicules tests (volet électrique).

La première partie de ce chapitre est dédiée au procédé utilisé à SCREEN-LASSE et les paramètres du recuit à investiguer. Ce chapitre décrit ensuite de manière détaillée les échantillons et composants spécialement conçus pour mettre en évidence l'impact du recuit laser en fonction des paramètres utilisés lors de cette étape. Les échantillons destinés au volet physique n'ont subi comme seul traitement que le recuit laser, au contraire des composants, dédiés au volet électrique, qui ont nécessité des étapes technologiques. Des précautions particulières ont été prises lors de leur fabrication afin de ne pas modifier les défauts générés au cours du recuit laser. Deux types de composants ont été choisis : des diodes PN et des diodes Schottky. Le choix des diodes a été dicté par la simplicité de leur procédure de fabrication et par la sensibilité du courant de fuite aux défauts présents [1].

La seconde partie détaille les principaux moyens de caractérisation physique utilisés dans ce travail, notamment la spectroscopie de photoluminescence (PL), méthode de choix pour l'analyse très fine des défauts dans un matériau semi-conducteur [2] avec une limite de détection de 10^6 cm^{-3} [3] et une signature propre à chacun des défauts. Des mesures de microscopie électronique en transmission combinées à de la spectroscopie de perte d'énergie d'électron (TEM-EELS) et de spectroscopie de masse à ionisation secondaire (SIMS) ont été ensuite combinées sur les échantillons qui d'après les résultats obtenus par PL sont les plus pertinents. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est également présentée, elle est un atout particulièrement utile pour suivre les modifications des échantillons irradiés en termes de liaisons chimiques [4]. Dans ces différents types de caractérisations, l'estimation de l'épaisseur sondée est essentielle et est à relier avec l'épaisseur fondue lors du recuit laser, la localisation des défauts étant une des problématiques de ces travaux de thèse.

Pour le volet électrique, nous nous sommes appuyés sur des profils de concentration de porteurs obtenus à partir de mesures SRP (Spreading Resistance Profiling) puis des mesures de courant – tension (I-V) et de spectroscopie de niveaux profonds par transitoires de capacité (DLTS). A partir des caractéristiques I(V) des diodes (PN et Schottky), nous nous intéressons au courant en direct, au courant de fuite, au facteur d'idéalité et à la hauteur de barrière. Par DLTS, nous avons mesuré les transitoires de capacité en fonction de la température. L'évolution de ces différents paramètres électriques selon les conditions de recuit laser permet d'atteindre l'objectif du volet électrique : évaluer l'impact électrique des défauts générés par recuit laser.

L'ensemble des échantillons étudiés est reporté sur la Figure II.1 ainsi que les caractérisations utilisées dans ce travail. La nomenclature adoptée pour chacune des séries est liée au paramètre qu'elle a permis de suivre ; la série S1-E indique que la série 1 a été utilisée pour suivre l'influence de la densité d'énergie du laser, de même les séries S2-T, S3-A et S4-Ox concernent respectivement le suivi de la température du substrat, de l'atmosphère de recuit et de l'état de surface.

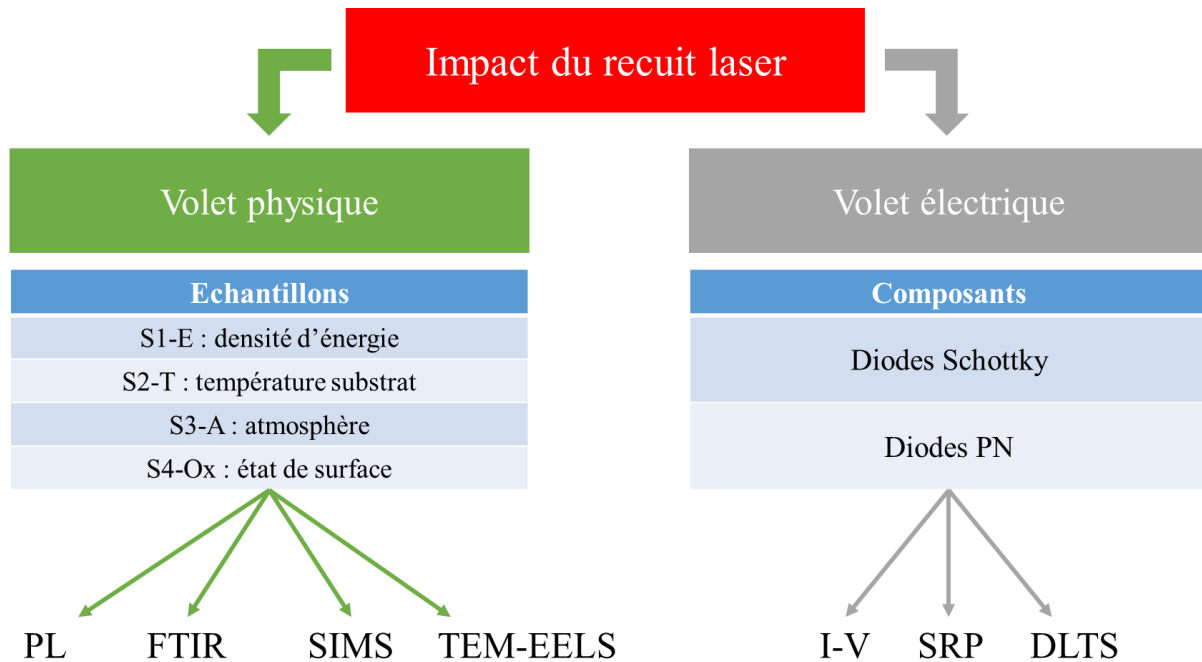


Figure II.1 : Description de la méthodologie mis en place pour étudier l'impact du recuit laser dans le silicium.

II.1 Le procédé de recuit laser SCREEN-LASSE

L'entreprise SCREEN-LASSE est leader dans le développement d'équipements sophistiqués à base de laser à excimère pour l'industrie microélectronique. L'entreprise participe à plusieurs projets nationaux et européens pour acquérir une expérience significative sur la compréhension et la modélisation du procédé laser. La société contribue aux projets par des démonstrations sur échantillons pratiqués dans le laboratoire d'applications sur le site et par des simulations permettant d'optimiser les conditions de test.

II.1.1 Laser à excimère : généralités

Les lasers généralement utilisés pour procéder aux recuits thermiques sont des lasers à excimère qui émettent dans le domaine ultraviolet. Ils sont apparus en 1975, le terme « excimer » est la contraction de « excited dimer » qui désigne une molécule formée de deux atomes identiques qui n'existe que dans l'état excité. Par extension, ce terme s'applique aussi aux molécules diatomiques composées « exciplexes » pour « excited complex » formées de l'association d'un atome de gaz rare et d'un atome d'halogène. Les états moléculaires excités sont formés dans un plasma créé par une décharge électrique pulsée dans un mélange composé du gaz rare et d'halogène qui sont à l'origine de l'excimère et d'un gaz tampon. La transition laser correspond à la désexcitation de ces états liés par émission de photons vers l'état fondamental dissociatif, de durée de vie extrêmement brève. L'intérêt essentiel de ces lasers est la forte énergie qu'ils peuvent fournir, près de 20 J par impulsion.

La société SCREEN-LASSE a développé la machine de recuit LT3100 basée sur un laser à excimère XeCl, émettant à 308 nm et pouvant fournir une puissance de 8 J/cm².

II.1.2 Caractéristiques de la machine à procédé laser LT3100

Les caractéristiques principales de la machine LT3100 utilisée dans ce travail de recherche sont décrites dans le Tableau II.1 ci-dessous. Les densités d'énergies modulables de 0,8 à 8 J/cm² permettent l'utilisation du laser en mode « sub-melt » et « melt » pour le silicium (densité d'énergie pour la fusion > 1,5 J/cm²). Cette large gamme d'énergie permet de fabriquer des jonctions de 10 nm à 1,6 µm. Les faibles densités d'énergie sont utilisées pour la formation de jonctions ultra-minces quant aux hautes énergies, elles servent à la formation de jonctions plus profondes ou à l'activation de dopants dans le SiC. La surface minimum de l'irradiation, via des objectifs adaptés, est de 10 x 10 mm², d'autres objectifs sont disponibles pour des recuits de différentes tailles, 15x15 et 18x18 mm². Elle peut être ajustée selon l'application en ajoutant des masques. La température du support du substrat est réglable de la température ambiante à 175 °C et l'atmosphère de la chambre contrôlable. La régulation en température permet d'uniformiser l'impact du laser et le recuit sous azote est censé éviter une possible contamination de l'air ambiant.

Tableau II.1 : Paramètres du système LT3100 intégrant le procédé laser à SCREEN-LASSE.

Densité d'énergie	[0,8 – 8] J/cm ²
Taille minimum du faisceau	10 x 10 mm ²
Régulation de la température du support du substrat	[23 – 175] °C
Atmosphère de la chambre	Air ambiant ou azote (N ₂)

Pour nos expérimentations la durée d'une impulsion est fixée à 150 ns, les profondeurs de fusion associée à ce temps selon la densité d'énergie laser sont reportés Figure II.2.

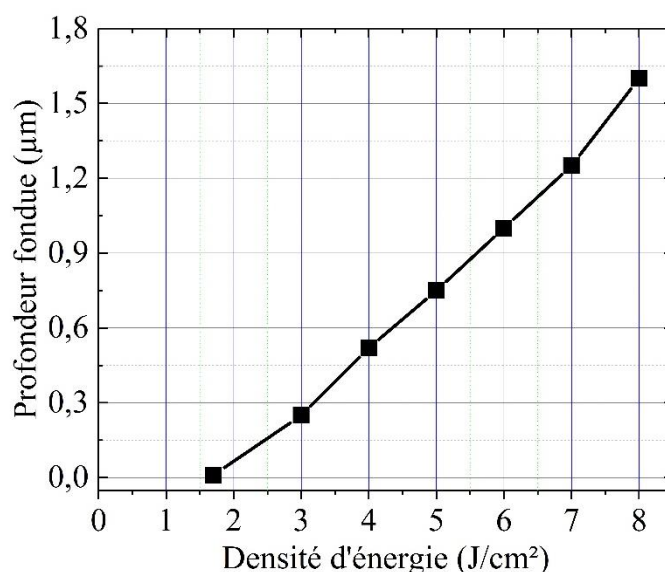


Figure II.2 : Profondeur de fusion en fonction de la densité d'énergie extrait de simulations de SCREEN-LASSE (Annexe 1 p. 115).

II.1.3 Conclusion

Dans ce paragraphe, nous avons présenté la société SCREEN-LASSE et la machine de recuit laser LT3100 utilisé pour cette étude. Cette machine permet des recuits en mode «sub-melt » et « melt ». Dans notre étude, nous nous sommes focalisés sur le mode « melt » entraînant la fusion du matériau. Elle est équipée d'un laser d'une longueur d'onde de 308 nm, les conditions de régime de forte absorption étant vérifiées. La machine LT3100 intégrant ce laser offre plusieurs possibilités de conditions de recuit pour la réalisation de jonctions définies selon un cahier des charges. Le choix des conditions utilisées pour cette étude reflète les applications industrielles possibles du recuit laser.

II.2 Description des échantillons

Les plans d'expérience relatifs à cette étude ont été définis en collaboration avec l'entreprise SCREEN-LASSE. Les différents paramètres de recuit (nombre de tirs, énergie laser...) pouvant jouer un rôle primordial dans l'étape de traitement thermique, il est donc indispensable d'observer leurs impacts séparément.

L'étude fondamentale a été conduite sur deux types de plaques non intentionnellement dopées :

- 1) silicium Czochralski (CZ) et,
- 2) silicium CZ avec une couche épitaxiée de silicium de trois microns d'épaisseur.

Toutes les plaques n'ont subi que des traitements par laser nanoseconde (appelé plus communément dans le reste du manuscrit « recuit laser »). L'analyse des résultats obtenus par les diverses techniques de caractérisation utilisées en est simplifiée : les seuls défauts présents ne sont induits que par le recuit.

L'étude électrique a, quant à elle, nécessité la définition et la fabrication de composants type diodes.

II.2.1 Echantillons sélectionnés pour le volet physique

L'étude fondamentale s'est basée sur près de 800 échantillons. Dans ce volet nous nous intéressons plus particulièrement à quatre séries constituées d'échantillons dont les paramètres de recuit laser nanoseconde diffèrent. Chacune des séries permet d'évaluer l'impact des différents paramètres du procédé de recuit : la densité d'énergie, le nombre de tirs, l'atmosphère et l'état initial de la surface de la plaquette.

II.2.1.1 Types de plaquettes utilisées

Les séries S1-E et S2-T sont constituées de couches épitaxiées de silicium dopées P (bore) de 3 μm d'épaisseur, de résistivité 1,5 $\Omega\cdot\text{cm}$ sur des plaques de 300 mm de silicium CZ, de type P, d'orientation (100) et de résistivité 8,6 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$, comme illustré Figure II.3(a). Les séries S3-A et S4-Ox sont composées respectivement de substrats CZ de 100 et 300 mm de type P, d'orientation (100) et de résistivité de 1,3 $\Omega\cdot\text{cm}$ comme schématisées sur la Figure II.3(b).

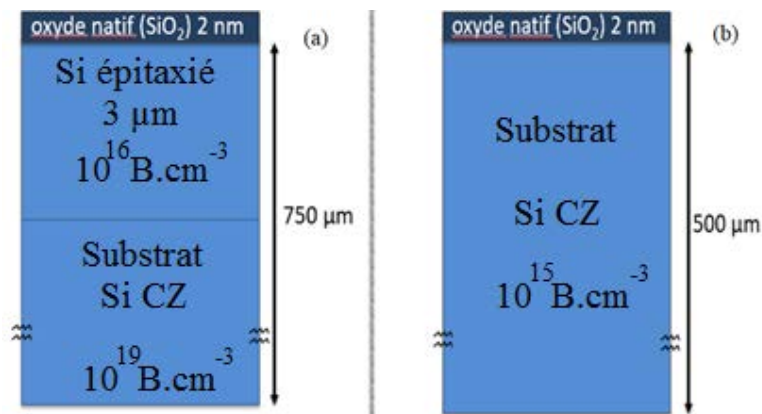


Figure II.3 : Description des échantillons des séries a) S1-E, S2-T et b) S3-A, S4-Ox.

Les conditions de recuit nanoseconde et les particularités de chacune des séries sont résumées dans le Tableau II.2 et sont détaillées dans les sections ci-dessous.

Tableau II.2 : Paramètres de traitement laser pour les séries S1-E, S2-T, S3-A et S4-Ox.

Série	Type (Fig. II.3)	Température substrat (K)	Atmosphère	Nombre de tirs	Fluence (J/cm^2)	Lieu process
S1-E	a	300	Air ambiant	1, 3, 5, 10	1,7 à 8	SCREEN-LASSE
S2-T	a	448	Air ambiant	1, 3, 5, 10	1,7 à 8	SCREEN-LASSE
S3-A	b	300	Air ambiant, Azote	10	2 à 4	SCREEN-LASSE
S4-Ox	b	300	Azote	1, 3, 5, 10	2 à 3,6	CEA-LETI

II.2.1.2 Impact de la densité d'énergie et du nombre de tirs : S1-E

Les recuits de la plaque 300 mm, à partir de laquelle sont issus les échantillons de la série S1-E, ont été réalisés par l'entreprise SCREEN-LASSE. Pour chaque quart de plaque, la gamme d'énergies d'irradiation s'étend de 1,7 à 8 J/cm^2 , seul le nombre de tirs diffère (1, 3, 5 ou 10), comme représenté sur la Figure II.4. La taille de chaque zone exposée est de 10 x 10 mm^2 et est reproduite 6 fois formant une cellule de surface 20 x 30 mm^2 . Chaque cellule est soumise à une condition de recuit différente. La surface n'a subi aucune

préparation avant l'étape de recuit réalisée sous atmosphère ambiante. Ces conditions sont celles généralement utilisées lors des procédés de fabrication de SCREEN-LASSE.

II.2.1.3 Impact de la température du substrat pendant le recuit : S2-T

Les échantillons de cette série proviennent d'une plaque 300 mm recuite par SCREEN-LASSE. Les conditions de recuits sont identiques à celles adoptées dans la série S1-E décrite ci-dessus (gamme d'énergie laser et nombre de tirs).

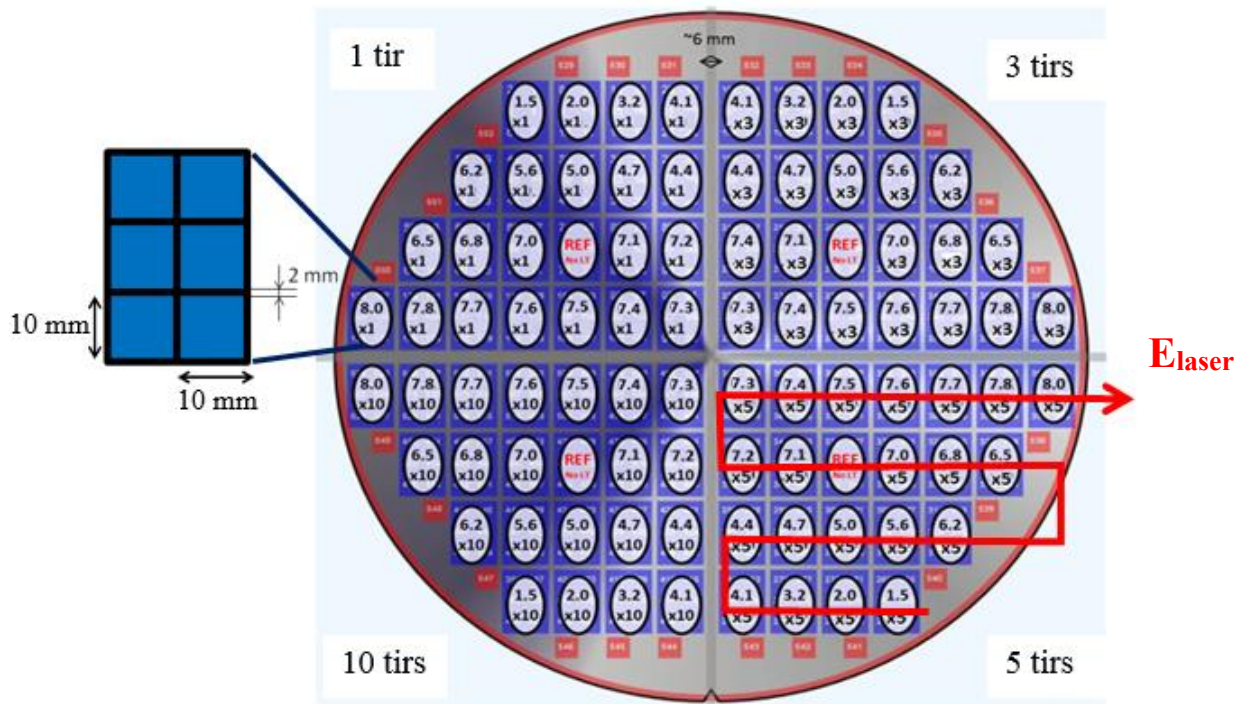


Figure II.4 : Schéma de la plaque, processée par SCREEN-LASSE, comportant 88 échantillons, pour chaque $\frac{1}{4}$ la densité d'énergie qui varie de 1,5 à 8 J/cm² est identique, seul varie le nombre de tirs (1 à 10 tirs).

La seule différence est la température du support du substrat pendant le recuit ; elle est réglée à 175 °C. Cette configuration est choisie pour tester l'impact de la température du substrat sur les propriétés des échantillons lors des recuits.

II.2.1.4 Impact de l'atmosphère pendant le recuit : S3-A

Afin d'évaluer la contribution de la nature de l'atmosphère dans lequel le recuit laser est effectué, 2 plaques de 100 mm de diamètre ont été recuites par SCREEN-LASSE ; une dans l'air ambiant de leur salle blanche et la seconde sous flux d'azote. Des recuits de zones de taille 15 x 15 mm, avec des densités d'énergie dans la gamme 1,7 à 4 J/cm² et 10 tirs ont été effectués sur chaque plaque.

II.2.1.5 Impact de la couche d'oxyde de surface : S4-Ox

Pour évaluer cet impact, 3 plaques de 300 mm présentant différents états de surface ont été soumises au recuit laser au CEA-LETI. Une première plaque, servant de référence, a subi un traitement de surface SC1 (oxydation en milieu basique). Elle présente donc un oxyde chimique en surface. La seconde a subi un traitement au buffer HF pendant 60 s (vitesse d'attaque 1 nm/s) 10 minutes avant le recuit ; cette solution sélective permet de désoxyder la

surface. Sur la troisième plaque, une couche d'oxyde thermique de 4 nm a été formée dans un four d'oxydation après un nettoyage SC1 ; cet oxyde est stœchiométrique et sans impureté. Les recuits de zones de taille 10 x 10 mm² ont été effectués avec des densités d'énergie de 2 à 3,6 J/cm² et 1, 3, 5 ou 10 tirs et sous un flux d'azote.

II.2.2 Composants élaborés pour le volet électrique

Les composants décrits ci-dessous sont destinés à évaluer l'impact des défauts induits par l'étape de recuit sur les propriétés électriques de composants fabriqués selon les procédés conventionnels de la microélectronique. La difficulté rencontrée ici réside dans la préservation de l'état du matériau tel qu'obtenu après recuit. Nous avons donc dû adapter ces procédés pour atteindre les objectifs de notre étude. La contrainte principale se situe après l'étape de recuit laser ; toutes les étapes technologiques doivent être effectuées à basse température pour limiter les modifications des défauts induits par le recuit. Les motifs d'alignement des masques, habituellement gravés dans un oxyde thermique, ont été gravés dans le silicium de la plaque afin de réaliser le recuit laser sans oxyde thermique en surface pour être dans les mêmes conditions de recuit que celles des procédés standard réalisés par SCREEN-LASSE.

II.2.2.1 Diodes Schottky

Des diodes Schottky ont été réalisées sur des marches de silicium gravées à différentes profondeurs de la zone fondue par le recuit au laser. L'objectif est de comparer les courants de fuite présentés par chacune des diodes. Pour ce faire, nous avons utilisé la gravure RIE (Reactive Ionic Etching) qui a lieu au sein d'un plasma. Il s'agit d'une gravure physico-chimique mettant en jeu à la fois un bombardement ionique, une énergie mécanique et une réaction chimique entre des particules ionisées et la surface des échantillons. Les atomes issus du gaz ionisé réagissent avec les atomes de l'échantillon pour former une espèce volatile qui est successivement évacuée par pompage. La sélectivité de ce procédé se traduit par l'aptitude à graver différemment deux matériaux distincts selon leurs vitesses d'attaque [5]. Les profondeurs des marches gravées sont respectivement 50, 100, 200, 400 et 600 nm, elles ont été déterminées par rapport aux épaisseurs de fusion, épaisseurs liées aux conditions du recuit laser. L'impact de cette gravure a été étudié (Annexe 2 p. 117) et est négligeable pour notre étude.

Le dessin des masques réalisés grâce au logiciel CleWin5 [6] est représenté Figure II.5. Trois masques ont été nécessaires, le premier (non visible) a servi à la gravure des traits de découpe et des mires dans le silicium. Les mires gravées ont servi de référence d'alignement pour les autres masques. La bande violette représente le second masque et est la première zone gravée de l'échantillon. Ce même masque a été décalé de 500 µm quatre fois pour réaliser les cinq gravures. En vert, le dernier masque a été réalisé pour effectuer la métallisation des différentes diodes Schottky de plusieurs rayons : 25, 35, 50, 75, 200 et 225 µm.

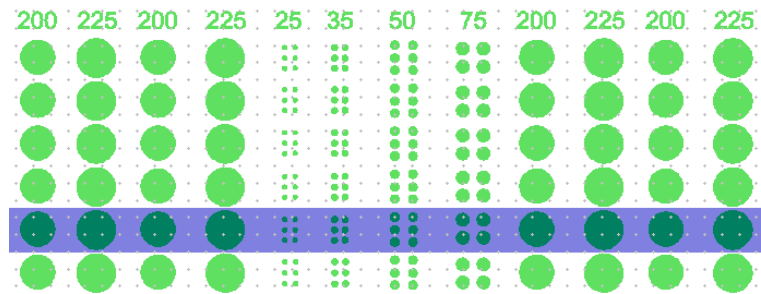


Figure II.5 : Dessin des masques pour la réalisation de diodes Schottky de différents rayons.

Les étapes du procédé de fabrication des diodes Schottky sont schématisées Figure II.6. L'étape (a) du procédé est la réalisation, en face arrière, d'un contact ohmique. Pour cela, une implantation d'une dose de $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ de bore est réalisée en face arrière, suivie d'un recuit conventionnel d'activation ($1000 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1 heure sous azote). L'étape (b) est consacrée au recuit laser nanoseconde, étape générant les défauts dont on veut évaluer l'impact. Pour réaliser les marches (c), une épaisseur d_n (n correspondant au nombre de gravures successives) de silicium est retirée par gravure. Au cours de la dernière étape (d), une métallisation titane/or (Ti / Au) de respectivement 20 et 200 nm est réalisée face avant sur chacune des marches et face arrière pour créer les contacts Schottky et ohmique.

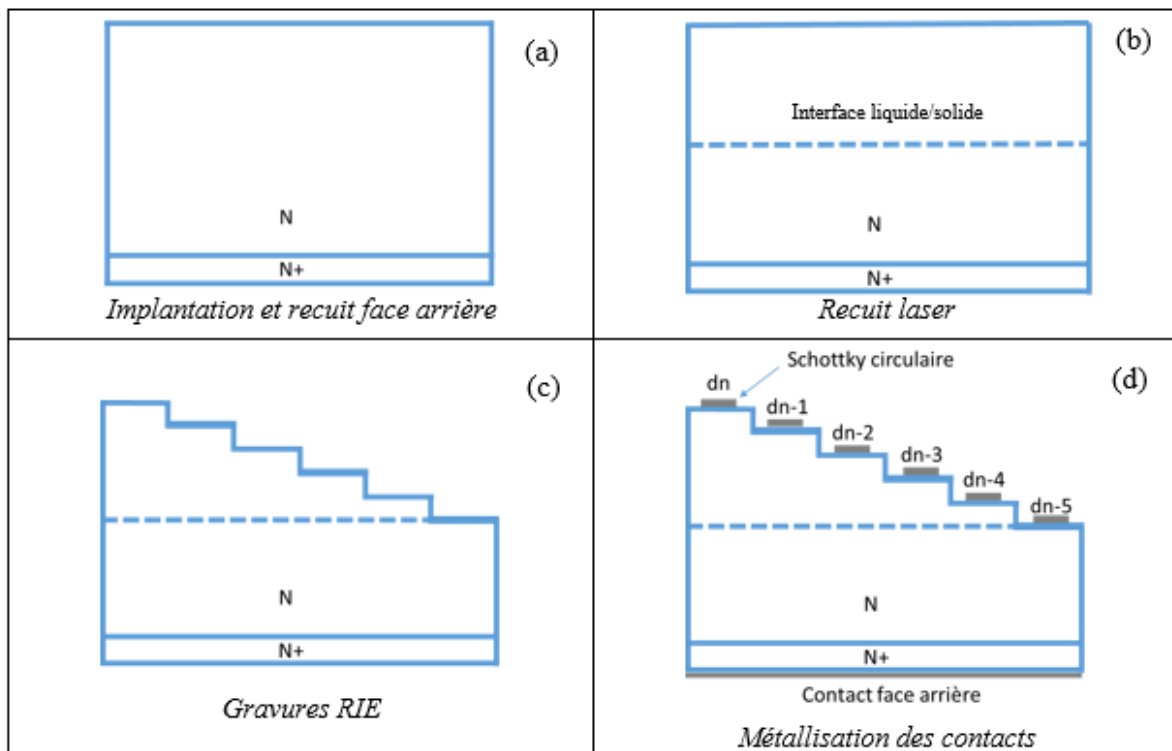


Figure II.6 : Succession des étapes majeures du procédé de fabrication des diodes Schottky, (a) implantation et recuit face arrière, (b) recuit laser fait à SCREEN (Japon), (c) gravure des marches, (d) métallisation.

Ces étapes de fabrication ont été effectuées sur une plaque de silicium CZ de diamètre 100 mm soumise aux mêmes conditions de recuit que celles utilisées pour l'étude fondamentale : la densité d'énergie varie entre 1,7 et 8 J/cm² avec différents nombres de tirs (1, 3, 5 ou 10).

II.2.2.2 Diodes à jonction P/N

Les diodes PN ont pour but d'aider à visualiser les défauts à l'interface liquide/solide et au-delà. Pour permettre la comparaison des caractéristiques des diodes, nous avons choisi d'implanter et d'activer les dopants par un recuit standard avant d'effectuer le recuit laser.

La diode, représentée Figure II.7, a été fabriquée à partir d'un substrat de silicium CZ de type N de $1,3 \Omega \cdot \text{cm}$ de résistivité. Lors de la première étape de fabrication, nous avons pris soin de graver les traits de découpe et d'alignement dans le silicium. Les traits de découpe forment des cellules de surface $10 \times 10 \text{ mm}^2$ où sont fabriqués les diodes, elles limitent également la zone de recuit laser. Les régions P ont été formées par une implantation ionique d'une dose de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ de bore suivie par un recuit d'activation dans un four conventionnel (tube à quartz) à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 30 minutes sous azote. Ce recuit a permis une diffusion en profondeur du bore de $1,4 \mu\text{m}$ dans le silicium. Après un nettoyage RCA (Radio Company of America) utilisé pour éliminer les impuretés de surface (particules, impuretés métalliques et organiques), des recuits laser de densités d'énergie de 1,7, 4, 6 et 8 J/cm^2 et 1, 3, 5 ou 10 tirs ont été appliqués sur chaque jonction initialement obtenue. Pour finir, une métallisation de 600 nm d'aluminium a été effectuée sur les faces avant et arrière pour enfin réaliser par lift-off les contacts de l'anode et de la cathode.

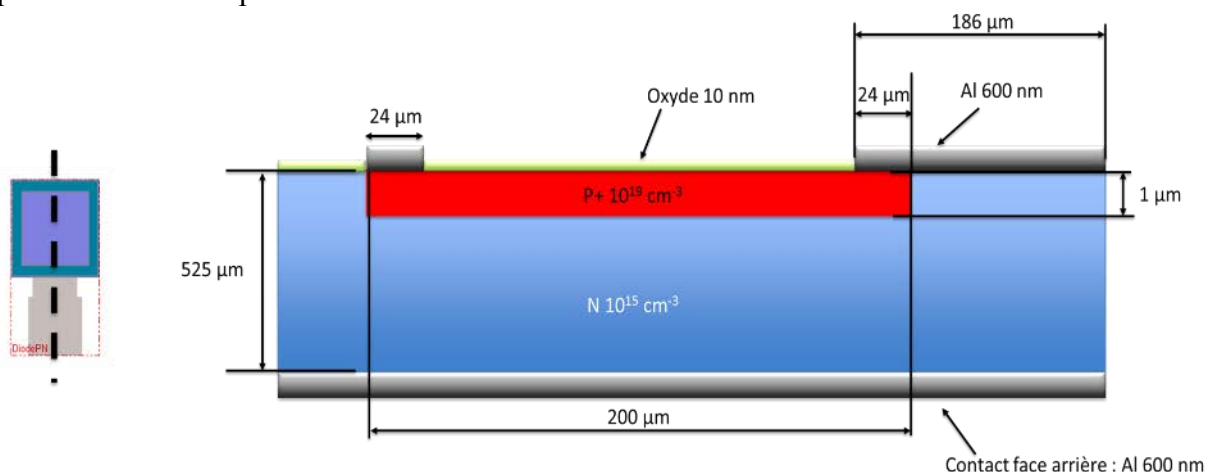


Figure II.7 : Schéma de la diode PN réalisée

Comme dans le cas de l'étude fondamentale discuté au §II.2.1 (p. 37), les diodes ont été réalisées sur plusieurs plaques : 7 plaques CZ dont 2 comportant une couche épitaxiée de silicium (nommées « EPI »). La plaque, appelée « Référence LAAS » dans le Tableau II.3, non soumise au recuit laser permet la validation de la procédure de fabrication alors que celles dites « LTA » et « LTA 448 K » permettent de suivre l'impact du recuit nanoseconde sur les propriétés électriques en fonction des différentes conditions laser.

Tableau II.3 : Liste des plaquettes pour la réalisation des diodes PN

Plaquettes	Nombre et type de substrat	Recuit LTA	Température substrat lors du recuit
Référence LAAS	1 CZ	-	-
LTA	2 CZ 2 EPI	Oui	300 K
LTA 448 K	2 CZ	Oui	448 K

Les cellules, exceptées celles de référence, ont été soumises à différentes conditions de recuit laser (densité d'énergie, nombre de tirs). Sur la Figure II.8, chaque carré bleu représente une zone recuite à une densité d'énergie (1,7 à 8 J/cm²) et nombre de tirs (1, 3, 5 ou 10) qui lui est propre.

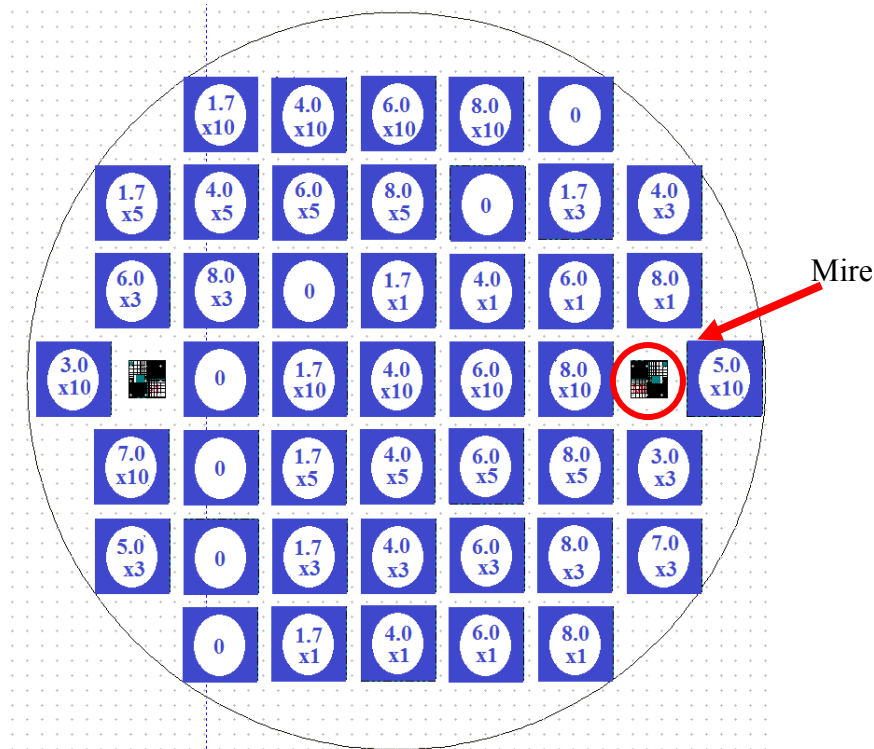


Figure II.8 : Schéma situant les zones de différentes conditions de recuit laser pour chaque plaque décrite dans le Tableau II.3.

II.2.2.3 Conclusion

Les diodes Schottky de différentes tailles (35 à 225 μm de rayon) réalisées sur des marches (50 à 600 nm) gravées en profondeur sont particulièrement adaptées pour notre étude. Elles permettent, non seulement de suivre l'impact du recuit laser sur les paramètres électriques selon les conditions de recuit et la profondeur mais aussi de localiser les défauts. Le faible nombre d'étapes et une fabrication à basse température assurent des résultats fiables.

Pour renforcer cet objectif de localisation des défauts, les diodes PN permettent d'étudier les propriétés électriques d'une région proche de l'interface liquide/solide (L/S) côté silicium non-fondu. En effet, pour un recuit avec une interface L/S moins profonde que la profondeur de jonction définie préalablement par le recuit d'activation ($\sim 1,4 \mu\text{m}$), la zone de charge d'espace s'étendra uniquement dans la partie solide du silicium. Elle sera plus ou moins proche de la profondeur fondue liée à la densité d'énergie. Pour la diode ayant subi un recuit à 8 J/cm², l'interface L/S est plus profonde que la jonction P préalablement formée, ce recuit entraîne donc une redistribution des dopants jusqu'à l'interface L/S et permettra par conséquent de dépléter la zone de charge d'espace à partir de celle-ci.

II.3 Techniques expérimentales utilisées

Après avoir rappelé quelques notions théoriques propres à chacune des techniques de caractérisations, nous décrivons les dispositifs expérimentaux utilisés dans le cadre de cette thèse.

II.3.1 Volet physique

II.3.1.1 Spectroscopie de micro-photoluminescence

II.3.1.1.1 Principe

La spectroscopie de micro-photoluminescence (μ PL) continue est une technique d'analyse fine permettant de caractériser de façon non destructive les matériaux. Le principe consiste à exciter le matériau à l'aide d'un faisceau de photons d'énergie supérieure à celle de sa bande interdite E_g . Les photons absorbés génèrent des paires électron/trou qui se recombinent au moyen de différents processus faisant intervenir soit des photons, soit des phonons. Les processus de recombinaisons non-radiatives étant en concurrence avec les processus radiatifs, ils limitent le flux de luminescence émise.

Les recombinaisons des paires électron-trou générées sont dites radiatives s'il y a production d'un photon tandis qu'elles sont qualifiées de non radiatives si l'énergie absorbée est réémise sous forme de phonons (création de chaleur). L'importance relative de ces deux canaux de relaxation dépend de plusieurs facteurs tels que la température et la longueur d'onde d'excitation.

Deux types d'émission de photoluminescence sont à distinguer :

- l'émission intrinsèque, proche de l'énergie de la bande interdite. Elle est associée à la recombinaison des électrons de la bande de conduction avec des trous de la bande de valence.
- l'émission extrinsèque, d'énergie inférieure au gap. Elle est associée à la présence d'impuretés ou de défauts. Elle permet de préciser la nature d'impuretés présentes, qu'elles soient introduites volontairement ou non lors de l'élaboration du matériau.

La Figure II.9 illustre les principaux mécanismes de recombinaisons radiatives possibles, ci-dessous détaillés.

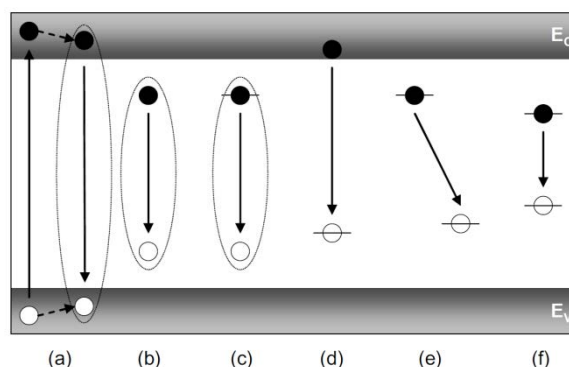


Figure II.9 : Principaux mécanismes de recombinaisons observés en photoluminescence. E_c énergie de la bande de conduction, E_v énergie de la bande de valence, E_g énergie du gap.

(a) Si l'énergie du photon incident est nettement supérieure à E_g , les électrons et les trous sont éjectés profondément dans les bandes de conduction (E_c) et de valence (E_v). Cependant, en un temps très court, les porteurs de charge relaxent vers les minima de bande en émettant des phonons. Il s'ensuit une recombinaison bande à bande. Dans les matériaux à gap indirect,

les transitions optiques ne se produisent que si la règle de conservation de la quantité de mouvement est satisfaite. Ceci implique l'intervention d'un phonon lors de la recombinaison directe. Les énergies des phonons au centre Γ de la zone de Brillouin déterminées expérimentalement par Vouk *et al.* [7] sont :

$$\hbar\omega = 18,4 \pm 0,2 \text{ meV pour le mode transverse acoustique (TA)}$$

$$\hbar\omega = 56,2 \pm 1 \text{ meV pour le mode longitudinal optique (LO)}$$

$$\hbar\omega = 58,0 \pm 1 \text{ meV pour le mode transverse optique (TO)}$$

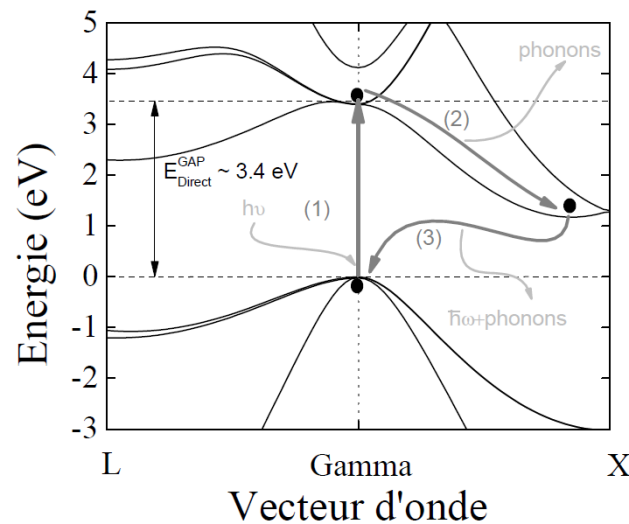


Figure II.10 : Représentation d'une expérience de photoluminescence d'un point de vue électronique : (1) un électron de la bande de valence est excité optiquement ($h\nu \lesssim 3,43 \text{ eV}$) vers la bande de conduction, (2) l'électron se désexcite par émission de phonons jusqu'au bord de la bande de conduction, (3) il retourne vers son état fondamental dans la bande de valence avec une émission radiative assistée par l'intervention de phonons. (tiré de [8])

(b) Lorsque le photon est absorbé, l'attraction coulombienne entre l'électron et le trou entraîne la formation d'un état excité qui porte le nom d'exciton (paire électron-trou non recombinaison) à une énergie de formation inférieure au gap du matériau. L'énergie libérée lors de la recombinaison des excitons libres est égale à la valeur du gap excitonique :

$$h\nu = E_{g_x} = E_g - E_x \quad (\text{II.1})$$

où E_x est l'énergie de liaison de l'exciton. Lors de la recombinaison des excitons libres (Free Excitons FE), l'énergie est libérée uniquement sous forme de photons (raies zéro-phonon). Une partie de l'énergie peut être dissipée sous forme de phonon : ce sont les répliques phonon. La Figure II.11 montre un exemple de spectre obtenu sur un échantillon de silicium non recuit où sont reportées les répliques phonon.

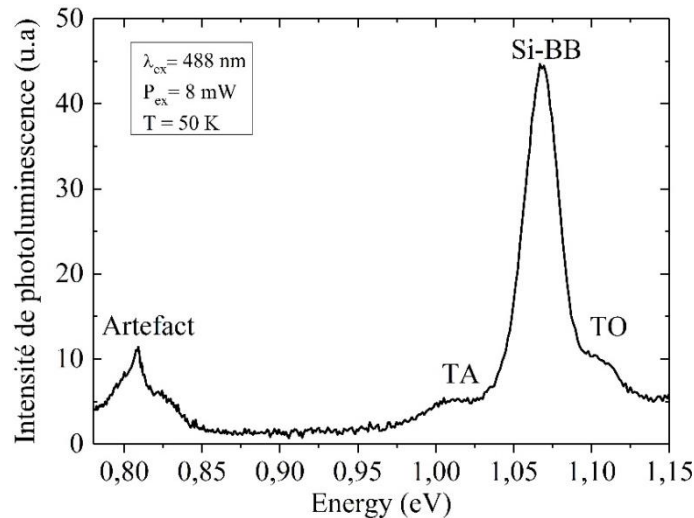


Figure II.11 : Spectre d'un échantillon de silicium non recuit où la transition bande à bande Si-BB, les répliques phonons TA et TO et un artefact du banc sont repérés.

(c) L'énergie de liaison d'un exciton peut être augmentée par la présence d'un défaut tel qu'une impureté neutre ou ionisée. L'exciton lié à l'impureté est appelé exciton lié (Bound Exciton BE). L'exciton lié peut renseigner sur la nature de l'impureté.

(d) L'électron ou le trou peut relaxer directement depuis son extremum de bande sur un défaut en émettant un photon.

(e) Lorsqu'un électron piégé sur un atome donneur se recombine avec un trou piégé sur un atome accepteur, on parle de recombinaison donneur-accepteur.

(f) Le dernier mécanisme illustre une transition interne depuis l'état excité d'un défaut, après capture d'un porteur, vers un état de moindre énergie.

Expérimentalement, l'intensité de photoluminescence est mesurée en fonction de la longueur d'onde des photons émis, un spectre est ainsi obtenu ; il est constitué d'un ensemble de raies et/ou bandes caractéristiques. Ces raies/bandes peuvent être assignées à une émission radiative selon sa longueur d'onde d'émission. La puissance de la source excitatrice est également un paramètre ajustable de l'expérience. Par ailleurs, la plupart des mesures sur le silicium sont effectuées à basse température, car le taux de recombinaisons non radiatives est beaucoup plus faible, et donc la luminescence du silicium, même si elle reste faible, est plus efficace.

L'exciton faiblement piégé par un niveau de défaut émet un photon d'énergie plus faible que celle de l'exciton libre, la différence d'énergie étant l'énergie de liaison entre l'exciton et le défaut. Cette luminescence est généralement observée à basse température car cette énergie de liaison, de l'ordre de la dizaine de meV, est suffisamment faible pour autoriser un dépiégeage rapide des excitons lorsque l'agitation thermique augmente [9].

II.3.1.1.2 Description du banc

Le banc de photoluminescence disponible au LAAS-CNRS est schématisé sur la Figure II.12. Nous utilisons comme source d'excitation plusieurs diodes lasers de longueurs d'onde de 375, 405 et 488 nm et un laser Nd:Yag doublé à 532 nm. Le faisceau laser traverse les lentilles L1 (distance de focale : $f = 10$ mm) et L2 ($f = 150$ mm) formant un faisceau parallèle permettant d'utiliser toute l'ouverture numérique NA de l'objectif (0,26). Le grossissement G de l'objectif est x10. Le miroir dichroïque DM utilisé est un passe-haut à 532 nm transmettant le laser sur l'objectif. L'utilisation de l'objectif permet une meilleure

collecte des photons et une meilleure correction des aberrations chromatiques⁴. Le faisceau laser frappe la surface de l'échantillon à 90°, échantillon collé sur le doigt froid d'un cryostat où un pompage assure le vide. A partir d'un compresseur, une circulation d'hélium dans la « tête froide » du cryostat permet des mesures dans une gamme de températures comprises entre 8 et 300 K. Le spot sur l'échantillon a un diamètre ω_0 dépendant de la longueur d'onde d'excitation, il est calculé à partir de l'équation (II.2).

$$\omega_0 = 2 \frac{\lambda}{\pi NA} \quad (\text{II.2})$$

Dans le Tableau II.4 sont renseignés le diamètre des spots pour chaque longueur d'onde disponible.

Tableau II.4 : Diamètre des spots calculés à partir de l'équation (II.2) pour chaque longueur d'onde disponible au LAAS.

Longueur d'onde d'émission	Spot ω_0
375 nm	0,9 μm
405 nm	1,0 μm
488 nm	1,2 μm
532 nm	1,3 μm

La luminescence émise par l'échantillon traverse le miroir DM et le filtre passe-haut LP à 800 nm éliminant le faisceau laser et ses harmoniques, il est ensuite focalisé sur les fentes d'entrées du spectromètre grâce à la lentille L3 (f = 100 mm).

Le spectromètre est un système commercial de marque Andor et modèle SR193i. La combinaison d'un détecteur InGaAs (512 pixels) opérant dans l'infrarouge (800-1600 nm), d'un réseau de 85 l/mm blazé à 1200 nm et des fentes de 100 μm conduisant à une résolution de 4,5 nm.

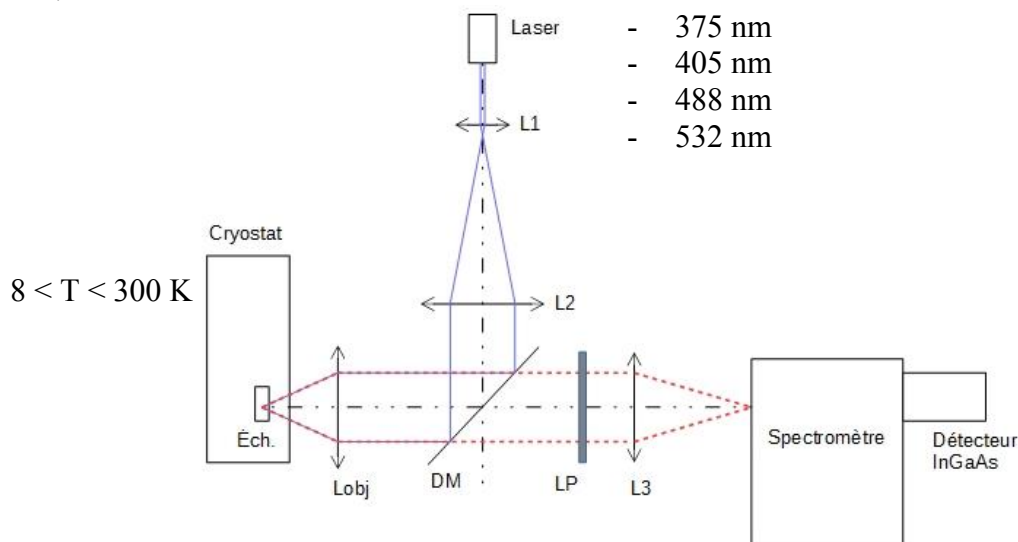


Figure II.12 : Schéma du banc de photoluminescence du LAAS-CNRS

⁴ Dispersion de la variation des indices de réfractons en fonction de la longueur d'onde de la lumière.

II.3.1.1.3 Calibration et correction des spectres

Une calibration et une correction sont à effectuer pour obtenir le spectre d'émission de l'échantillon. La calibration permet de s'affranchir du décalage éventuel en longueur d'onde, la correction, en intensité, est liée à la réponse spectrale du système utilisé.

La calibration est réalisée à l'aide d'une lampe mercure/argon à raies. Après comparaison du spectre connu de raies de la lampe avec celui obtenu avec le banc de mesures, un ajustement est appliqué, via le logiciel de pilotage du spectromètre pour rattraper un décalage éventuel.

La correction de la réponse spectrale en amplitude est réalisée à l'aide d'une lampe halogène blanche à émission continue (température : 2800 K). Tout d'abord, le spectre de la lampe acquis sur le banc est corrigé du bruit de fond du détecteur à la mesure pour être comparé au spectre de la lampe fourni par le fabricant. Le rapport de ces deux spectres donne le facteur de correction à appliquer aux spectres d'émission des échantillons par une multiplication. Le facteur de correction est calculé pour chaque paramètre d'acquisition. La Figure II.13 est un exemple de ces opérations ; le spectre d'émission de la lumière ambiante de la salle de photoluminescence du LAAS (néons) est représenté avant et après correction. Ces spectres ont été acquis avec un détecteur Newton sensible aux longueurs d'onde dans le visible.

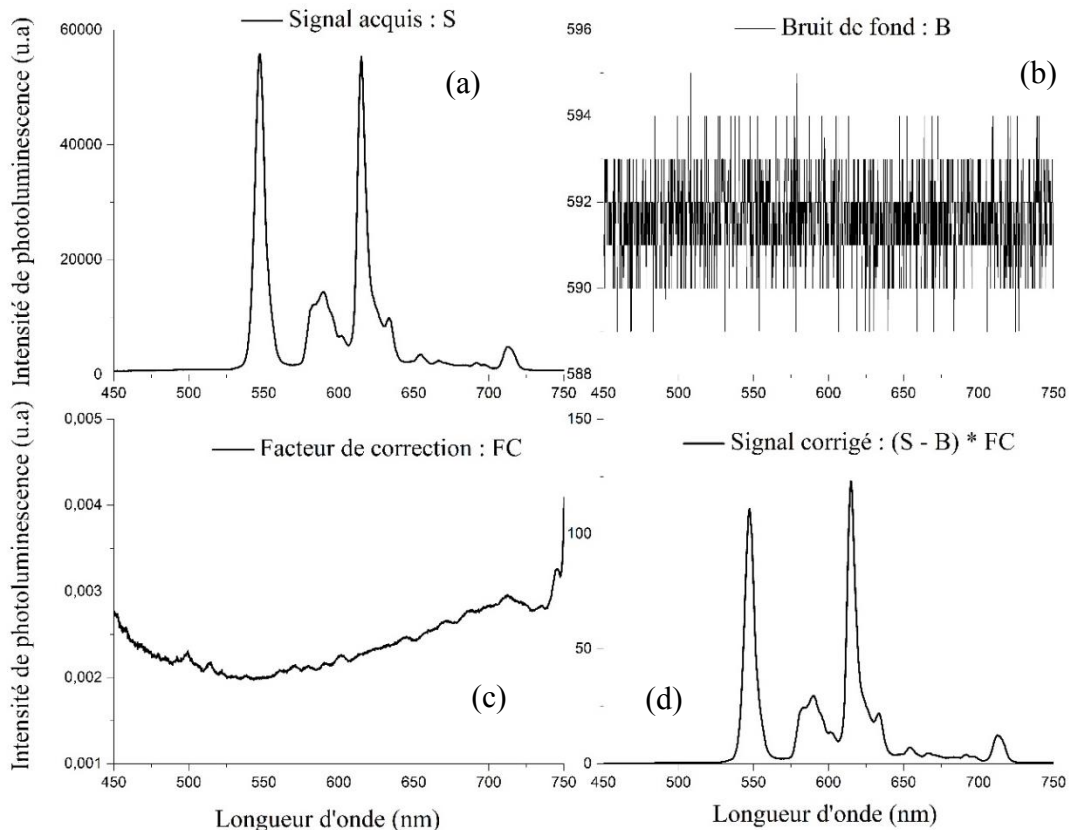


Figure II.13 : Exemple du traitement spectral pour obtenir le spectre corrigé, (a) spectre acquis de la lumière ambiante, (b) bruit de fond du spectromètre, (c) facteur de correction obtenu avec la lampe halogène, (d) spectre corrigé.

Dans la suite de l'étude, nous sommes amenés à considérer les émissions en énergie pour localiser les défauts dans la bande interdite. Comme les spectres sont obtenus en longueur d'onde, une conversion de la longueur d'onde en énergie E est nécessaire. Pour cela,

on utilise l'équation (II.3) dans le cas d'une longueur d'onde précise et, pour convertir un spectre en énergie I_E , on utilise l'équation (II.4). Cette dernière prend en compte la dispersion du détecteur [10] :

$$E(\lambda) = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{II.3})$$

$$I_E(\lambda) = \frac{I(\lambda)\lambda^2}{hc} \quad (\text{II.4})$$

où h est la constante de Planck et c la célérité de la lumière dans le vide.

Tous les spectres présentés dans ce travail sont corrigés selon la méthode décrite ci-dessus et convertis en énergie, comme par exemple le spectre de la lumière ambiante reporté sur la Figure II.14.

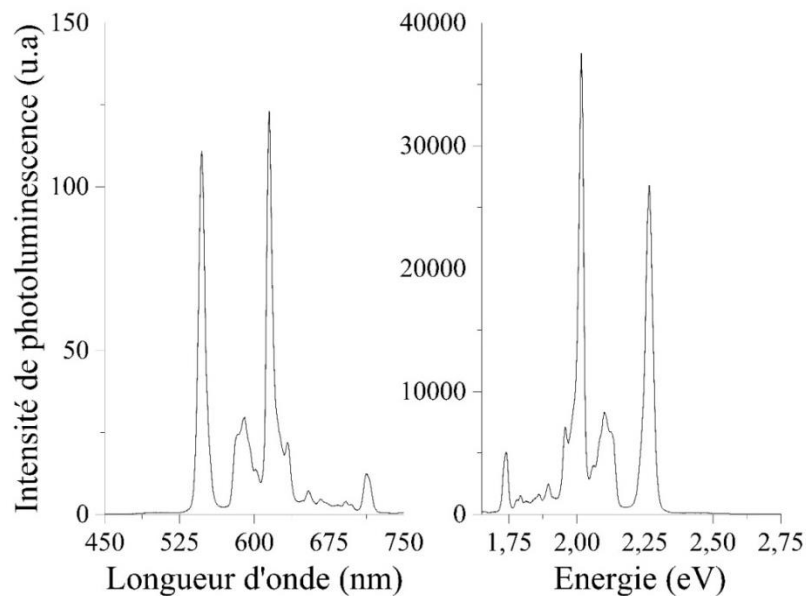


Figure II.14 : Spectre des néons de la salle de photoluminescence en fonction de (a) la longueur d'onde, (b) l'énergie.

II.3.1.1.4 Profondeur sondée

Le choix de la longueur d'onde à utiliser est un paramètre clé dans nos analyses. En effet, les différentes profondeurs de pénétration permettent de renseigner sur la qualité du matériau par rapport à l'interface liquide / solide des échantillons recuits.

L'interaction entre les photons et un semi-conducteur se traduit globalement par une caractéristique essentielle du matériau : le coefficient d'absorption. Il exprime le ratio de puissance optique absorbée par unité d'épaisseur du matériau. Le coefficient d'absorption est fonction de la longueur d'onde. Les valeurs théoriques de profondeurs de pénétration dans le silicium, dp_{PL} , renseignées dans le Tableau II.5, sont calculées à partir de l'équation (II.5).

$$dp_{PL} = \frac{1}{\alpha(\lambda)} \quad (\text{II.5})$$

où α est le coefficient d'absorption du silicium et λ la longueur d'onde.

Tableau II.5 : Profondeurs sondées pour chaque longueur d'onde disponible au LAAS.

Longueur d'onde d'excitation (nm)	Absorption (cm ⁻¹)	Longueur de pénétration dans Si (nm)
375	441846	~ 23
405	102031	~ 98
488	20339	~ 492
532	10197	~ 980

II.3.1.1.5 Conditions expérimentales

En photoluminescence, chaque type de défaut a sa propre signature en température et en puissance. La complexité de cette technique réside donc dans le fait de trouver les bonnes conditions expérimentales conduisant à l'obtention des pics associés aux défauts créés et ce à une intensité suffisante pour une analyse correcte.

L'augmentation de la température mène à une augmentation de l'interaction exciton-phonon engendrant l'élargissement des bandes de photoluminescence et leurs chevauchements entre énergies proches. Il est donc plus efficace de disposer d'une expérimentation de photoluminescence permettant d'atteindre des températures suffisamment faibles. Notre banc étant équipé dans ce sens, tous les spectres présentés dans ces travaux ont été acquis à basse température (entre 10 et 50 K) afin de pouvoir observer et identifier les différentes bandes présentes dans les échantillons recuit au laser.

Le comportement des bandes de luminescence en puissance est différent selon le type de défaut. Dans notre cas, nous avons déterminé, en faisant des campagnes de mesures en puissance à différentes températures, qu'une puissance de 1 à 8 mW était souhaitable pour observer les défauts générés par le recuit laser. Cependant, la puissance rapportée à la taille du spot de l'objectif en place sur le banc de photoluminescence apporte une très forte densité de puissance (> 833 W/mm²). Le risque de recuire localement le silicium a été évalué sur des échantillons sans et avec défauts en comparant leurs spectres dans le temps. Aucune modification n'a été observée.

II.3.1.1.6 Conclusion

La spectroscopie de micro-photoluminescence continue est la technique adaptée pour caractériser les centres optiquement actifs d'un matériau semi-conducteur. Elle permet d'observer les transitions radiatives présentes dans la bande interdite du matériau liées aux défauts et aux impuretés. Pour l'analyse de nos échantillons nous avons utilisé le banc de photoluminescence du LAAS-CNRS équipé de quatre sources d'excitation avec des longueurs d'onde différentes (375, 405, 488 et 532 nm), d'un objectif de grossissement G X10, d'un réseau 85 l/mm blazé à 1200 nm et d'un détecteur InGaAs sensible dans le proche infrarouge (800 à 1600 nm). Les calibrations et corrections ont été décrites et permettent de s'affranchir des modifications générées par le banc et par les conditions journalières. Enfin dans le cas de notre étude, nous avons converti tous les spectres en énergie et calculé les différentes profondeurs sondées avec les différentes sources d'excitation afin de pouvoir localiser dans la zone fondue au cours du recuit. Enfin les spectres présentés dans ce travail ont tous été acquis à basse température (10 à 50 K) et à une puissance comprise entre 1 et 8 mW pour permettre l'observation des modifications générées par le recuit.

II.3.1.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

II.3.1.2.1 Principe

La caractérisation FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) est une technique non destructive basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle permet, par la détection de vibrations caractéristiques, l'analyse des liaisons chimiques présentes dans le matériau. Lors de la mesure, un rayonnement est envoyé sur le matériau qui en absorbe une partie et en reflète une autre. Le champ électromagnétique du rayonnement interagit avec les charges électriques de la molécule, entraînant une variation du moment dipolaire. Lorsque la fréquence du champ coïncide avec celle de vibration de la molécule, l'interaction créée excite la vibration de certaines liaisons et absorbe l'énergie de l'onde excitatrice [11]. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement correspond à une transition permise entre deux niveaux vibrationnels de la molécule, et dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré. La spectroscopie d'absorption infrarouge peut exploiter deux interactions rayonnement-matière différentes : la transmission et la réflexion.

II.3.1.2.2 Description de la mesure

Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson, représenté Figure II.15, il va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice de l'interféromètre. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi vers l'échantillon par deux miroirs. L'échantillon absorbe une partie du faisceau arrivant sur le détecteur pour être transformé en un interférogramme et ensuite converti en un spectre par transformée de Fourier.

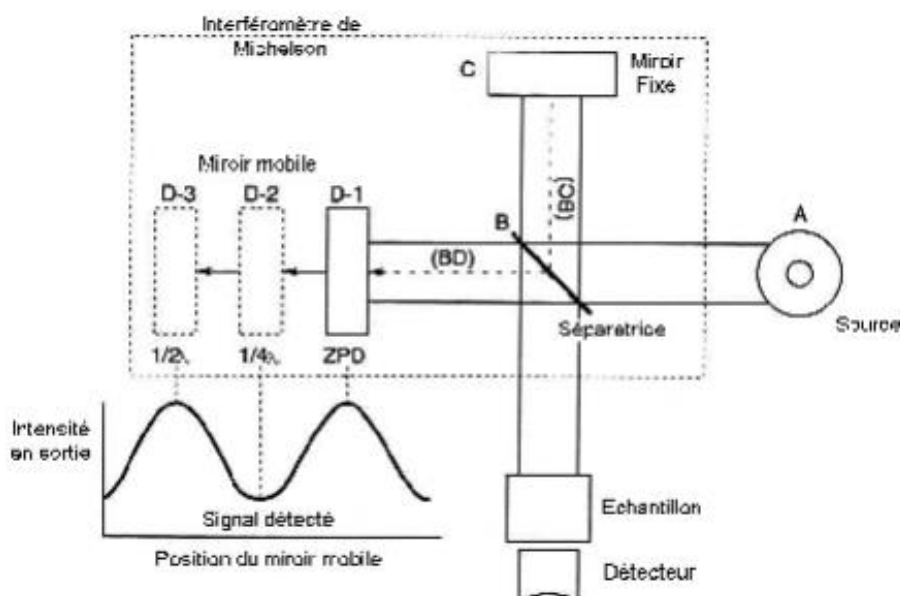


Figure II.15 : Schéma de l'interféromètre de Michelson

II.3.1.2.3 Conditions utilisées

Les mesures ont été réalisées au LAAS-CNRS sur un FTIR de marque Bruker et de modèle Vertex 70 avec un accessoire ATR (Attenuated Total Reflectance) permettant l'analyse des couches minces et des surfaces. L'ATR nécessite l'utilisation d'un cristal (de germanium dans notre cas) en contact avec un échantillon, placé sur un support comme schématisé Figure II.16.

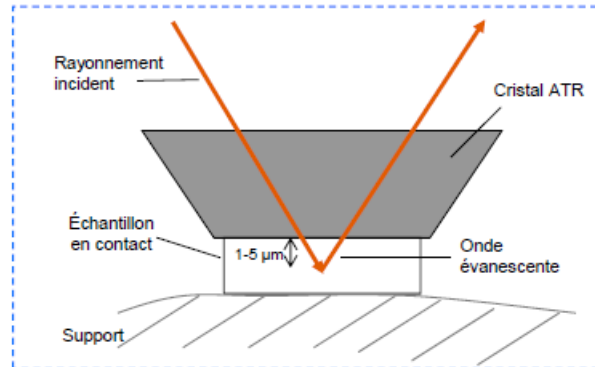


Figure II.16 : Représentation schématique de l'onde évanescente entre le cristal ATR et l'échantillon.

Le principe de cette technique se base sur la possibilité de générer à l'interface cristal/échantillon une onde dite « évanescente » dont le champ électrique s'atténue le long de la normale à la surface. Ce champ se couple avec les modes de vibration du matériau et donne lieu à une absorption.

La profondeur sondée dp_{ATR} avec l'accessoire ATR est calculée via l'équation (II.6) :

$$dp_{ATR} = \frac{1}{\sigma \cdot 2 \pi \cdot n_{ge} \cdot \sqrt{\left(\sin^2(\theta) - \frac{n_{si}^2}{n_{ge}^2}\right)}} \quad (II.6)$$

où n_{ge} est l'indice de réfraction⁵ du germanium, n_{si} est l'indice de réfraction du silicium, σ est l'inverse de la longueur d'onde et θ est l'angle d'incidence. A partir de l'équation (II.6), nous avons calculé la pénétration de l'onde évanescente en fonction de la longueur d'onde dans un de nos échantillons type avec un ATR germanium. Le résultat est reporté sur la Figure II.17.

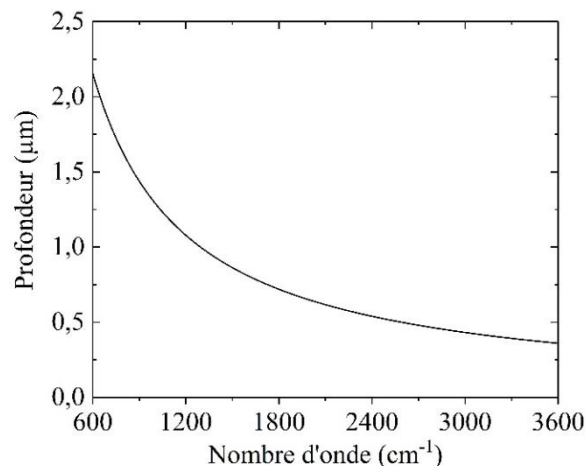


Figure II.17 : Pénétration de l'onde évanescente dans un échantillon de silicium lors d'une caractérisation FTIR ATR Ge avec un angle d'incidence de 65°.

⁵ Grandeur caractéristique du comportement de la lumière dans un milieu

II.3.1.2.4 Conclusion

La caractérisation FTIR est une étude complémentaire de la PL pour l'identification des défauts. Elle permet l'analyse des liaisons chimiques présentes dans un matériau via l'absorption d'un rayonnement infrarouge. Les analyses FTIR ont été réalisées avec un accessoire ATR pour sonder une zone proche de la surface (entre 0,75 et 2 μm selon le nombre d'onde), profondeurs correspondant à celles recuites par le laser (de 20 nm à 1,6 μm).

II.3.1.3 Spectroscopie de masse à ionisation secondaire

II.3.1.3.1 Principe

La spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) est une technique destructive qui permet l'analyse chimique des échantillons par bombardement de la surface avec un faisceau d'ions primaires. La matière de la surface est pulvérisée et en partie ionisée. Les ions secondaires éjectés de l'échantillon sont accélérés vers un spectromètre de masse qui permet d'en mesurer sa composition.

II.3.1.3.2 Description de l'appareillage

Un instrument SIMS comporte une colonne d'ions primaires, elle peut être équipée de deux sources émettant des ions d'éléments chimiques électronégatifs ou électropositifs. Le choix des ions primaires dépend de l'analyse souhaitée.

L'échantillon est placé dans une chambre sous vide et est polarisé positivement ou négativement selon la polarité des ions secondaires que l'on veut extraire. Un faisceau d'ions primaires est émis par la colonne et bombarde l'échantillon cible. Sous l'effet de l'impact des ions incidents, les atomes de la cible sont pulvérisés et la surface est alors gravée progressivement permettant l'analyse en profondeur. Les particules secondaires éjectées dans le vide sont accélérées vers un spectromètre de masse magnétique qui assure le tri des ions selon leurs énergies et leurs masses. Les ions sélectionnés sont dirigés vers un écran fluorescent ou système de détection constitué d'une cage de Faraday. Pour finir, un multiplicateur d'électrons permet de transformer le faible courant ionique en un signal mesurable.

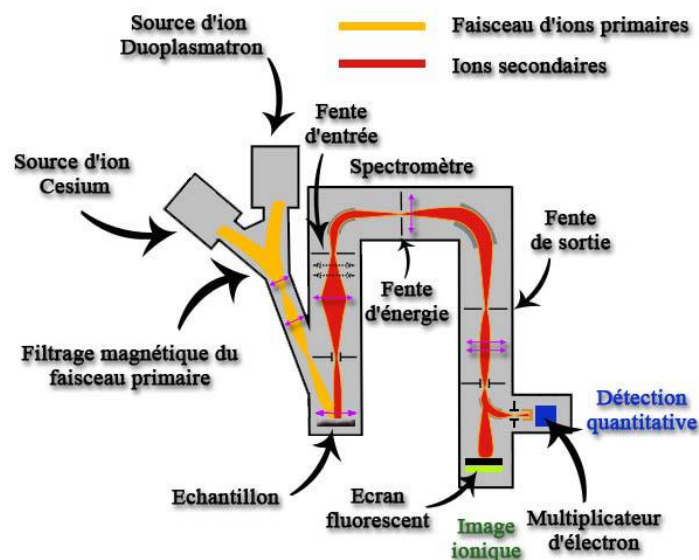


Figure II.18 : Schéma de principe de fonctionnement d'un SIMS tiré de [12].

II.3.1.3.2 Spectres obtenus

Les analyses SIMS ont été réalisées sur un système CAMECA IMS 4FE6, du centre de caractérisation Castaing UMS-CNRS de Toulouse et sur un système CAMECA IMS5F au laboratoire Géosciences de Montpellier. L'analyse SIMS permet d'établir un profil représentant le nombre de coups par seconde d'un élément donné en fonction du temps d'érosion.

Le flux continu d'ions primaires permet de maintenir la vitesse d'érosion constante, ainsi la mesure de la profondeur du « cratère » au profilomètre mécanique, ramenée à la durée de l'analyse permet de déduire la valeur de la vitesse d'érosion et donc de calibrer en profondeur les spectres obtenus. La concentration des impuretés analysées, quant à elle, ne peut être calibrée qu'à partir d'un échantillon de référence. Cet échantillon, de même nature (matériau et impuretés) dont la concentration en impuretés est connue, doit être analysé dans les mêmes conditions expérimentales que l'échantillon étudié. Grâce à la référence, un facteur relatif de sensibilité (RSF pour Relative Sensitivity Factor) est déterminé et permet de convertir l'intensité (en coups par seconde) en concentration d'impuretés (en atomes/cm³) comme montré sur la Figure II.19. Cette méthode d'analyse donne la concentration totale des impuretés présentes en fonction de la profondeur.

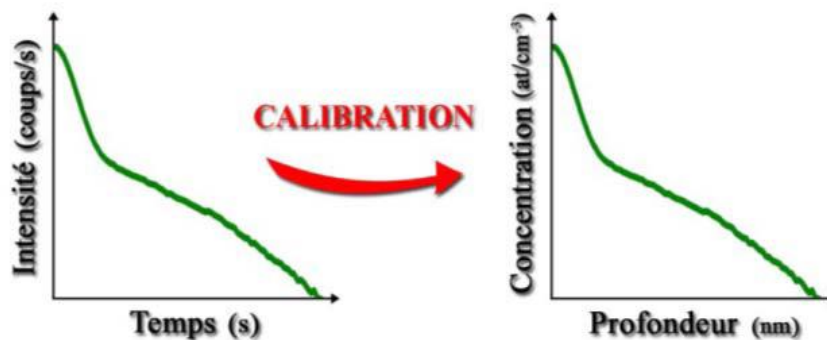


Figure II.19 : Profils SIMS avant (courbe de gauche) et après (courbe de droite) calibration [12].

II.3.1.3.3 Conclusion

La spectroscopie de masse à ionisation secondaire est une technique reconnue et est très utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs. Elle nous permet de suivre les différentes impuretés incorporées dans les échantillons lors du recuit laser. L'analyse des profils obtenus sont une aide à l'identification des défauts observés par PL et FTIR.

II.3.1.4 Microscopie électronique en transmission alliée à la spectroscopie de perte d'énergie des électrons

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique d'analyse structurale où un faisceau d'électrons de haute énergie est transmis à travers un échantillon très mince, transparent aux électrons. Les interactions entre les électrons et l'échantillon donnent une image dont la résolution peut atteindre 0,8 Å [12].

Pour identifier la composition élémentaire de l'échantillon analysé en MET, nous avons utilisé la spectroscopie de perte d'énergie (EELS) permettant l'exposition du matériau à un faisceau d'électrons dont l'énergie cinétique est située dans une plage relativement étroite. Certains de ces électrons sont soumis à des interactions inélastiques avec l'échantillon, ils

perdront donc de l'énergie. Cette perte d'énergie peut être interprétée afin de donner des informations sur la composition chimique de l'échantillon.

II.3.1.4.1 Principe du MET

La source d'électrons est générée par un canon et des lentilles condenseur. Un ensemble de deux lentilles respectivement convergente et divergente, transforme les électrons émis en un faisceau électronique dont l'énergie est déterminée par la tension de polarisation. Le faisceau est ensuite dirigé à l'aide de lentilles condensateur vers l'échantillon placé sur une platine mobile. L'image est obtenue via un objectif pouvant agrandir l'objet de 10 à 100 fois. Cette image est reprise par une lentille intermédiaire, puis par une lentille magnétique, dite de projection, donnant une image agrandie de l'image intermédiaire observée sur un écran fluorescent. Le déplacement des électrons est favorisé par la mise sous vide de l'appareil (jusqu'à 10^{-10} Torr). Les échantillons doivent être de petite taille et extrêmement minces pour être transparents aux électrons, ce qui nécessite leurs préparations. Il en existe deux types : la vue en coupe et la vue plane. Le premier type est une vue par tranche qui permet de mesurer la position en profondeur des défauts cristallins et l'épaisseur de couches. Le second type est la vue plane, qui est plus adaptée pour les mesures de statistiques des populations de défauts.

Le MET a deux principaux modes de fonctionnement, chacun de ces modes est associé à un jeu unique de conditions d'excitation des lentilles électromagnétiques, condenseurs et objectifs. Le premier est le mode image qui consiste à l'interaction du faisceau électronique avec l'échantillon suivant son épaisseur et sa densité. En plaçant le détecteur dans le plan d'image de la lentille de l'objectif, on peut observer une image par transparence de la zone irradiée. Le mode image peut être utilisé avec un ou plusieurs faisceaux. Le second mode est celui lié au phénomène de diffraction. Lorsqu'un faisceau traverse un échantillon de structure cristallographique, les électrons ondulent et donnent lieu à de la diffraction. L'analyse des diagrammes de diffraction permet de déterminer la structure cristalline du matériau, et dans certain cas, celle des précipités dues à la présence d'impuretés.

Dans ce travail, les images TEM présentées ont été réalisées au Centre de MicroCaractérisation Raimond Castaing de Toulouse et au CNR-IMM de Catane par Simona Boninelli sur respectivement des microscopes JEOL 2100F et JEOL 2010F.

II.3.1.4.2 Principe du EELS

La spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) est une technique de caractérisation des matériaux dont le principe repose sur les interactions électrons-électrons. Cette technique est mise en place sur le MET du CNR-IMM, qui est muni d'un dispositif de dispersion en énergie des électrons. Dans ce cas, le faisceau d'électrons est accéléré jusqu'à posséder une énergie (120 keV pour le microscope utilisé) leur permettant de traverser l'échantillon (qui doit être suffisamment mince). Lorsque les électrons pénètrent dans le matériau, ils interagissent avec la matière par l'intermédiaire des forces de Coulomb, ce qui se traduit par un phénomène de diffusion des électrons. Dans le cas de la diffusion inélastique, les électrons incidents transmettent une partie de leur énergie aux électrons des atomes de l'échantillon. Cette perte d'énergie des électrons incidents est caractéristique de l'atome et donc du matériau considéré. La spectroscopie EELS consiste à disperser en énergie le faisceau d'électrons transmis et à analyser les informations contenues dans le spectre ainsi obtenu.

II.3.1.4.3 Conclusion

La microscopie électronique en transmission est une technique d'analyse structurale permettant d'obtenir une image du réseau cristallin d'un échantillon. Alliée à la spectroscopie de perte d'énergie des électrons, elle permet également d'identifier la composition élémentaire de l'échantillon étudié. La préparation délicate de l'échantillon en fait une technique complexe à mettre en œuvre. Dans ce travail, ces deux techniques ont été utilisées sur une sélection d'échantillons d'intérêt pour comprendre et identifier la formation de défauts structuraux générés par le recuit laser.

II.3.2 Volet électrique

Comme évoqué dans l'introduction, l'impact du recuit laser sur les propriétés électriques est évalué principalement sur deux véhicules test, les diodes Schottky et PN. Chaque composant, soumis aux mêmes conditions de recuit laser que celles utilisées pour les échantillons étudiés en parallèle dans le volet physique, a fait l'objet de caractérisations systématiques de courant – tension (IV) et par DLTS.

II.3.2.1 Caractéristiques I(V)

La caractérisation courant - tension est incontournable pour évaluer les différents paramètres électriques d'une diode : tension de seuil V_T , facteur d'idéalité n , courant de fuite I_F , courant de saturation I_S et hauteur de barrière ϕ_B .

Lors de la mesure, l'échantillon est positionné sur un support en nickel dont la température peut-être réglée dans la gamme 21 à 200 °C. Le banc de mesure du LAAS-CNRS, dont une photographie est reportée sur la Figure II.20, est composé d'une station sous pointes Karl Suss PA200 et d'un testeur paramétrique Agilent 4142B composé de six unités de source/mesure (SMU) :

- une masse,
- une haute puissance (200 V, 1A),
- deux moyenne puissances (100 V, 100 mA),
- une fort courant (10 V, 10 A),
- une haute tension (1000 V, 10 mA).

Pour la mesure des diodes Schottky et PN, nous avons utilisé le SMU haute puissance.

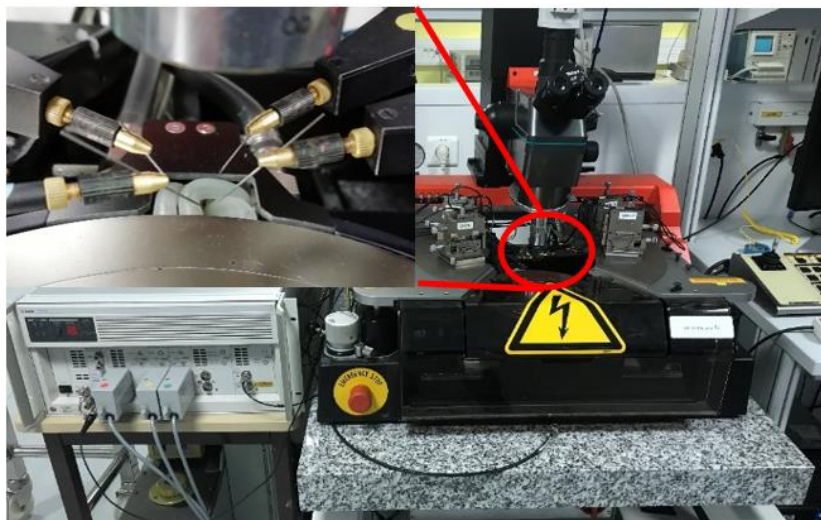


Figure II.20 : Station sous pointes Karl Suss PA200 et testeur paramétrique I-V DC Agilent 4142B.

II.3.2.2 Spectroscopie de niveaux profonds par transitoires de capacité

Les défauts localisés dans le réseau cristallin se comportent comme des centres piégeant les porteurs. La spectroscopie de niveaux profonds par transitoires de capacité ou DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy), proposée par D. V. Lang en 1974 [13], est la technique la plus performante de détection de ces centres. Elle est capable d'extraire d'une mesure d'un transitoire de capacité $C(t)$, l'énergie E_T , la section efficace de capture S ainsi que la concentration d'une population de pièges. Après la description du formalisme associé aux méthodes de spectroscopie capacitives, le traitement du signal propre à la DLTS par la méthode de Weiss [14] est présenté.

II.3.2.2.1 Transitoire de capacité : formalisme et mesure

Les techniques basées sur l'analyse d'un transitoire de capacité telles que la DLTS, font intervenir consécutivement un phénomène de peuplement et de dépeuplement d'une population de défauts en porteurs. Le traitement et l'analyse de ce transitoire permet d'extraire les propriétés électriques du défaut.

Le cycle de polarisation générant un transitoire de capacité dû à la ré-émission de niveau piège est schématisé Figure II.21, il peut être décomposé selon les trois étapes suivantes :

- dépeuplement ; sous une polarisation inverse V_R , la concentration en porteurs libres est très faible dans la zone de charge d'espace (ZCE). Les pièges à électrons, présents dans cette zone sont donc vides. L'extension de la ZCE est alors x_d et la valeur de la capacité $C(V_R)$.

- remplissage ; sous une polarisation inverse réduite V_P , la largeur de la ZCE diminue définissant une région $\Delta ZCE = x(V_R) - x(V_P)$ dans laquelle tous les pièges sont considérés comme remplis pour un temps considéré comme suffisamment long.

- ré-émission : le retour à une polarisation inverse $V_R < V_P$ conduit alors à un retour à l'état d'équilibre des pièges remplis de la zone ΔZCE qui ré-émettent les porteurs capturés et génèrent un transitoire de capacité $C(t)$ d'amplitude δC .

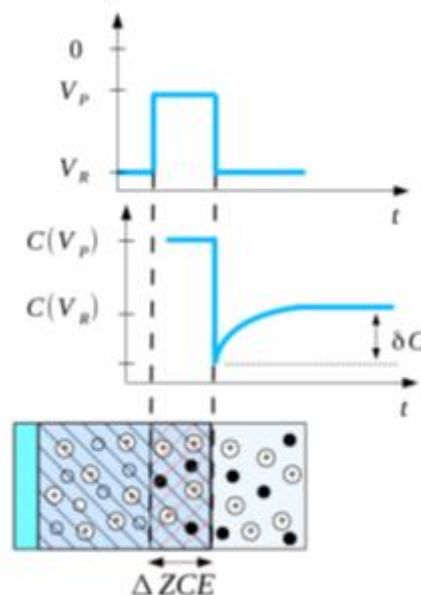


Figure II.21 : Transitoire de capacité généré par le dépeuplement d'un niveau piège lors d'un cycle de polarisation pulsé.

II.3.2.2.2 Traitement du signal

Ainsi le transitoire de capacité d'une diode, contenant une population de défauts introduisant un niveau discret et se « déchargeant », se traduit par une décroissance exponentielle caractérisée par un temps de relaxation inversement proportionnel au taux d'émission et proportionnel à sa concentration.

La technique de Lang [13] consiste à extraire la constante de temps de vidange d'un niveau profond dans la zone de charge d'espace vide de porteurs libres d'une diode polarisée dans le sens bloqué. La variation de la capacité transitoire pendant la variation de l'émission des porteurs par le piège est une fonction exponentielle dont la constante de temps est égale à celle du piège excité τ_e , donnée par l'expression :

$$\frac{1}{\tau_e} = AT^2 S \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) \quad (\text{II.7})$$

où T est la température, k la constante de Boltzmann et A un paramètre dépendant de la masse effective du matériau. L'énergie d'activation E et la section de capture S du défaut sont obtenues à partir de la connaissance de la loi de variation de τ_e avec la température. Elle consiste à tracer un diagramme d'Arrhénius, $\ln(\tau_e \cdot T^2) = f(1/T)$, qui est une droite dont la pente est proportionnelle à E et l'ordonnée à l'origine proportionnelle à S.

La méthode de traitement proposé par Weiss *et al.* [11] est à la base de notre banc de mesure DLTS. Elle permet un classement des défauts électriquement actifs selon trois paramètres physiques, le taux d'émission e_n , le niveau en énergie E_T ainsi que la concentration N_T , qui constituent leur signature électrique au sens de la théorie SRH⁶ (Shockley Read Hall). Le principe de cette méthode est de déterminer expérimentalement la loi d'évolution en température du taux d'émission $e_n(T)$ à partir d'un signal dit DLTS défini par

$$S_{DLTS}(T, t_1, t_2) = C(t_1) - C(t_2) \quad (\text{II.8})$$

Le signal DLTS représente donc la variation de capacité paramétrée pour deux temps donnés à une température, correspondant aux paramètres de mesure. Dans son approche, Weiss suppose le transitoire de capacité périodique, de période T_M (durée d'acquisition du signal), et modélisé par une loi exponentielle de la forme

$$C(t) = Ae^{-e_n(t+t_0)} + B \quad (\text{II.9})$$

où A désigne l'amplitude du transitoire de capacité, B la composante continue, e_n le taux d'émission du défaut, t_0 le temps qui sépare la fin de l'impulsion de remplissage de l'acquisition du premier échantillon du signal. Ce temps permet de limiter l'influence de la réponse transitoire du capacimètre.

Pour chaque transitoire enregistré à une température donnée T, il est possible d'obtenir un couple (e_n , T) pour le tracé d'Arrhenius.

⁶ Recombinaison assistée par pièges

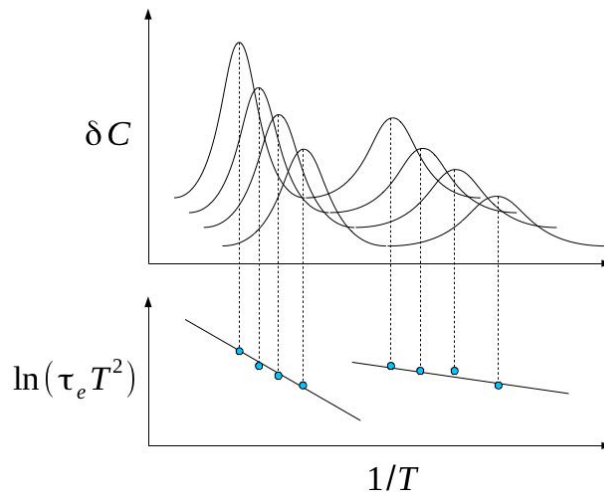


Figure II.22 : Relation entre spectre DLTS et tracé d'Arrhénius.

II.3.2.2.3 Banc de mesures

Les spectres présentés dans ce travail ont été acquis sur un système de mesure commercial Bio-Rad DL8000 au sein du LAAS-CNRS. L'échantillon analysé est placé dans un cryostat où un pompage assure le vide. Une circulation continue d'azote liquide et une résistance chauffante permet la régulation en température à partir d'un contrôleur de température commandé via un ordinateur. La plage utile de température pour ce système se situe entre 90 et 550 K. L'échantillon est polarisé au travers du capacimètre par un générateur interne, la source de tension est programmable de -20 V à 20 V avec un pas minimum de 1 mV. Une impulsion est décrite par sa durée t_p comprise entre 500 ns et 1000 s et son amplitude V_p . Le niveau bas de l'impulsion de remplissage correspond à la tension de polarisation inverse V_R de la diode. Le début de l'échantillonnage des transitoires capacitifs, traduisant l'émission des porteurs piégés par les défauts, commence dès la fin de l'impulsion de tension V_p . Le capacimètre Boonton 72B fonctionne avec un signal alternatif d'amplitude 100 mV, à la fréquence de 1 MHz. La plage de variation de la capacité pouvant être très inférieure à la valeur de la capacité de désertion, l'appareil est doté d'un système de compensation automatique. Le capacimètre délivre un signal analogique qui est ensuite échantillonné par un voltmètre numérique. Le début de l'échantillonnage est synchronisé sur le front descendant de l'impulsion de tension de remplissage des défauts (fin de l'excitation). Les résultats des mesures sont ensuite traités par un programme qui permet de déterminer, entre autres, la signature des défauts.

II.3.2.2.4 Conclusion

La DLTS permet d'extraire, à partir du transitoire de capacité $C(t)$, l'énergie E_T , la section efficace de capture S et la densité d'une population de défauts. Dans cette étude, la comparaison des spectres obtenus sur les diodes Schottky sans et avec recuit laser permet notamment l'identification des énergies d'activation des défauts électriques générés par le recuit. Différentes tensions inverses sont appliquées afin d'étendre la zone de charge d'espace à divers profondeurs de la zone fondue de l'échantillon afin de les localiser. Ces informations corrélées avec les autres techniques de caractérisation (PL, FTIR...) nous permettent d'identifier les défauts électriquement actifs.

II.4 Conclusion du chapitre

Les différents échantillons réalisés pour les volets physique et électrique de cette étude ont été présentés. Le volet physique est basée sur 4 séries d'échantillons soumis à un éventail de conditions de recuit laser (densité d'énergie, nombre de tirs, température du support du substrat, atmosphère). Les spectroscopies infrarouge à transformée de Fourier et de photoluminescence permettent d'étudier les propriétés physiques des échantillons et d'identifier/localiser les défauts induits par le recuit laser selon les conditions de recuit utilisées. Par ailleurs, les résultats obtenus en PL et FTIR permettent de cibler les types d'impuretés à suivre par spectroscopie de masse à ionisation secondaire et les défauts à étudier par microscopie électronique en transmission.

En parallèle, la fabrication de composants test a été entreprise dans le but d'évaluer l'impact électrique des défauts selon les paramètres de recuit. Des diodes Schottky et à jonction PN ont été choisis comme véhicule test pour leurs paramètres sensibles à la présence de défauts. Les procédures de fabrication standard de diodes ont été adaptées dans le cadre de notre étude afin d'intégrer l'étape de recuit par laser sans engendrer de nouveaux défauts et sans modifier ceux induits par le recuit. Les caractéristiques I(V) permettent d'évaluer l'impact du recuit laser sur plusieurs paramètres électriques des composants, notamment le coefficient d'idéalité et le courant de fuite. Des mesures de DLTS viennent enrichir ces informations en permettant l'identification des signatures des défauts et leur localisation dans la bande interdite.

II.5 Références du chapitre 2

- [1] J. Vanhellefont, E. Simoen, A. Kaniava, M. Libezny, and C. Claeys, "Impact of oxygen related extended defects on silicon diode characteristics," *Journal of Applied Physics*, vol. 77, no. 11, pp. 5669–5676, 1995.
- [2] T. Trupke, R.-A. Baros, M.-C. Schubert and W. Warta, "Photoluminescence imaging of silicon wafers", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, pp. 044107-1–044107-3, 2006.
- [3] N.A. Drozdov, A.A. Patrin, V.T. Tkachev, "Modification of the Dislocation Luminescence Spectrum by Oxygen Atmospheres in Silicon", *phys. Stat. sol.*, vol. 64, pp. 63-65, 1981.
- [4] K.-Y. Shen, H.-M. Chen, T.-W. Liao, and C.-H. Kuan, "Applying low-energy multipulse excimer laser annealing to improve charge retention of Au nanocrystals embedded MOS capacitors," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 48, no. 5, p. 055101, 2015.
- [5] E. Al Alam, "Développement de briques technologiques pour la réalisation de transistors MOS de puissance en Nitrure de Gallium," Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2011.
- [6] CleWin 5.2 Layout Editor, Juin 2015, version 5.2.3
- [7] M.A. Vouk and E.C. Lightowers, "Two-phonon assisted free exciton recombination radiation from intrinsic silicon", *J. Phys. C: Solid State Phys*, Vol. 10, pp. 3689-3699, 1977.
- [8] O. Demichel, "Propriétés Electroniques de Nanofils de Silicium obtenus par Croissance Catalysée", Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2010.
- [9] J.R. Haynes, "Experimental observation of the excitonic molecule", *Physical Review Letters*, vol. 17, no. 16, pp. 860-862.

- [10] J. Mooney and P. Kambhampati, “Get the Basics Right: Jacobian Conversion of Wavelength and Energy Scales for Quantitative Analysis of Emission Spectra,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 4, no. 19, pp. 3316–3318, Oct. 2013.
- [11] C. Daher, “Analyse par spectroscopies Raman et infrarouge de matériaux naturels organiques issus d’objets du patrimoine : méthodologies et applications,” Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie – Paris VI, 2012.
- [12] F. Severac, “Jonctions ultra-minces p+/n pour MOS « ultimes » : étude de l’impact des défauts cristallins sur la mobilité et l’activation du bore”, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2009.
- [13] D. V. Lang, “Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors,” *Journal of Applied Physics*, vol. 45, no. 7, pp. 3023–3032, Jul. 1974.
- [14] S. Weiss and R. Kassing, “Deep level transient fourier spectroscopy (dlfts) - a technique for the analysis of deep level propertie”, *Solid-state electron*, vol. 31, no. 12, pp. 1733–1742, 1988.

Chapitre 3 : Impact du recuit laser sur les propriétés physiques du silicium

Dans le chapitre précédent, nous avons décrit les échantillons nécessaires à notre étude et les moyens de caractérisations utilisés pour analyser les modifications engendrées par le recuit laser.

Ce chapitre se focalise sur le volet physique, il traite des modifications structurelles induites par le recuit laser. Nous commençons par nous intéresser à l'impact sur la morphologie par une étude au microscope et au profilomètre optique puis nous nous penchons sur l'analyse des défauts formés. Cette analyse passe par l'identification, la localisation et la détermination de la source des impuretés responsables de la formation des défauts. L'objectif final est d'agir si possible sur le processus afin de limiter leurs introductions.

Nous avons utilisé plusieurs moyens de caractérisation complémentaires, notamment la spectroscopie de photoluminescence et de masse à ionisation secondaire dont nous avons corrélé les résultats obtenus mettant ainsi en place une méthodologie, spécifique pour notre étude. Le comportement de ces défauts est également suivi en fonction des différents paramètres utilisés lors du recuit - densité d'énergie, nombre de tirs et température du substrat. En fin de chapitre, nous détaillons les expérimentations et caractérisations spécialement utilisées pour déterminer l'origine des défauts.

III.1 Impact du traitement laser sur la morphologie

Dans le but d'évaluer l'impact du recuit laser sur la morphologie, nous avons mesuré la rugosité générée à la surface des échantillons en fonction de la densité d'énergie appliquée. En effet, cet état de surface peut impacter les performances des composants. Par exemple, une bonne qualité de contact impose une surface lisse pour une meilleure accroche du métal et par conséquent une meilleure conductivité. Dans un premier temps, une observation au microscope optique a permis d'évaluer qualitativement la dégradation de surface qui, dans un second temps, a été quantifiée par des mesures au profilomètre optique.

III.1.1 Observation par microscopie optique

Les observations de la surface de plusieurs échantillons de la série S1-E (cf. Tableau II.2 p.37) ont été effectuées au microscope optique Leica DFC290 avec un grossissement x5. Les images obtenues pour 4 échantillons ayant été soumis à des densités d'énergies de 1,7, 5, 5,3 et 7,7 J/cm² et 10 tirs sont reportées Figure III.1.

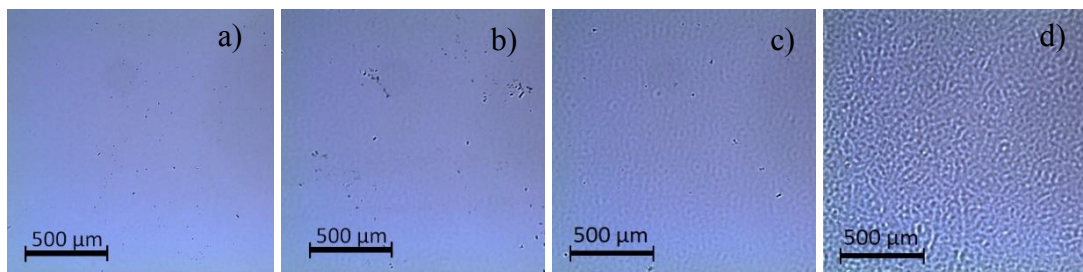


Figure III.1 : Images obtenues par microscopie optique sur des échantillons ayant été soumis à une densité d'énergie de a) 1,7, b) 5, c) 5,3 et d) 7,7 J/cm²

Elles révèlent une augmentation de la rugosité à partir d'une densité d'énergie laser de 5,3 J/cm². Les images Fig. III.1a et 1b montrent une surface lisse tandis qu'une légère dégradation de la surface apparaît sur la vue reportée Fig. III.1c pour la densité d'énergie de 5,3 J/cm², dégradation qui devient plus marquée sur la Fig. II.1d pour l'énergie de 7,7 J/cm².

Ces observations soulignent un premier impact du recuit laser qui se traduit par une modification de la morphologie de la surface des échantillons de silicium. Afin de quantifier cet impact, nous avons mesuré la rugosité moyenne au profilomètre optique.

III.1.2 Observation par profilométrie optique

Un profilomètre interférentiel Veeco avec un grossissement x5 a été utilisé pour mesurer la rugosité à la surface des échantillons. Les Figures III.2 et III.3 sont les images obtenues des échantillons de la série S1-E. Les zones explorées ont une aire de 900 x 1200 µm². Les divers paramètres relevés sont : R_a (écart moyen arithmétique du profil), R_q (écart moyen quadratique du profil), R_t (somme de la plus grande des hauteurs de saillie et de la plus grande profondeur des creux) et R_z (hauteur maximale du profil). Le paramètre R_a, paramètre le plus pertinent pour quantifier la rugosité de surface, correspond à la rugosité moyenne calculée par la moyenne arithmétique des valeurs absolues des écarts de surface de l'échantillon selon l'équation III.1 ci-dessous :

$$Ra = \frac{1}{MN} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N |Z_{ji}| \quad (\text{III.1})$$

avec M et N le nombre de points de données respectivement dans les directions X et Y, et Z la hauteur de la surface par rapport à la moyenne de référence.

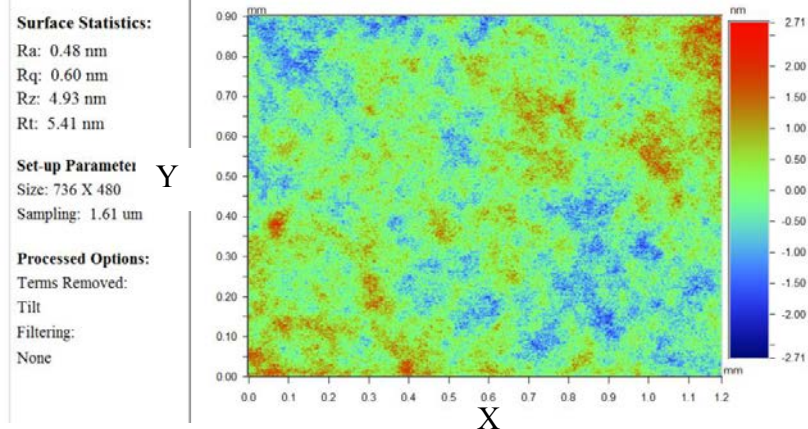


Figure III.2 : image obtenue sur le silicium soumis à une densité d'énergie de $1,7 \text{ J/cm}^2$.

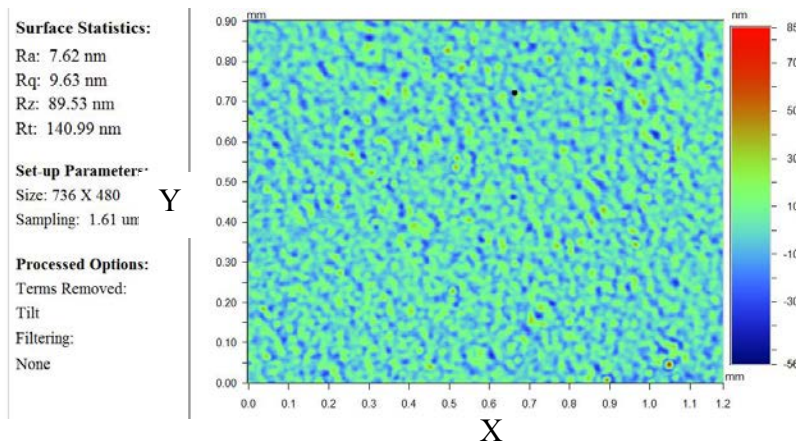


Figure III.3: Image obtenue au centre de l'échantillon de silicium soumis à une densité d'énergie de $7,4 \text{ J/cm}^2$.

La Figure III.4 montre l'évolution, en fonction de la profondeur fondue et de l'énergie du laser, du paramètre R_a de la série S1-E.

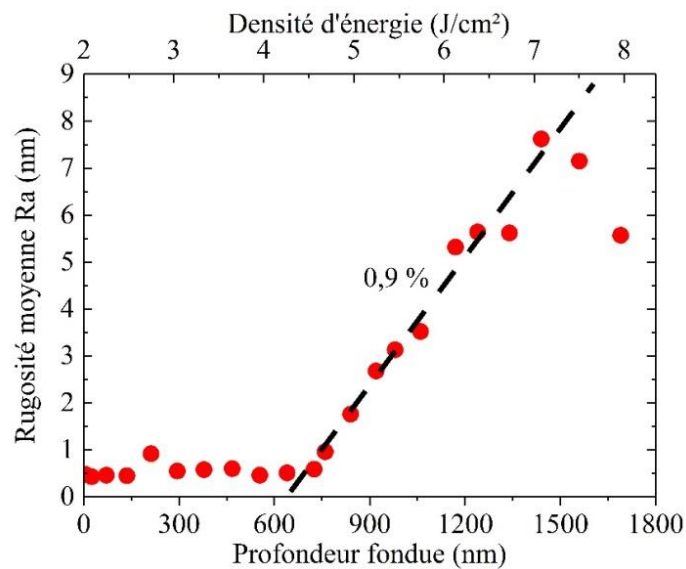


Figure III.4 : Evolution de la rugosité de surface des échantillons en fonction de la densité d'énergie du laser.

La rugosité de la surface n'est que très peu perturbée pour des énergies inférieures à 4,7 J/cm², elle est inférieure à 1 nm. Au-dessus de cette énergie, on observe une dégradation de la rugosité de 2,29 nm/J/cm². Pour une énergie supérieure à 7,4 J/cm², la rugosité semble ne plus évoluer.

III.1.3 Conclusion

L'analyse des résultats de mesures par profilométrie optique montrent que la rugosité est homogène sur les zones analysées quelle que soit la densité d'énergie du faisceau laser. Par ailleurs, la surface semble ne pas être dégradée pour des traitements à des énergies inférieures à 5 J/cm². Pour des densités d'énergie supérieures, la dégradation, marquée et rapide, est supérieure à 2 nm/J/cm².

III.2 Impact du recuit laser sur les propriétés physiques

III.2.1 Introduction

Comme discuté dans le Chapitre II, nous nous appuyons sur les mesures par spectroscopie infrarouge et photoluminescence pour aller vers l'identification des défauts présents dans les échantillons non intentionnellement dopés recuits au laser, la littérature ayant montré la présence d'impuretés d'oxygène et de carbone dans la zone recuite (cf §I.2.2.3 p. 23). Notre démarche consiste, dans un premier temps, à comparer les spectres FTIR obtenus sur deux échantillons, l'un non recuit servant de référence et l'autre recuit dans les conditions pour lesquelles on s'attend à avoir le plus de défauts (plus haute énergie et maximum de tirs). La corrélation des modifications spectrales observées avec celles relevées dans la littérature nous permet d'aller vers l'identification des impuretés présentes. La démarche est ensuite complétée par la comparaison des spectres PL obtenus sur ces mêmes échantillons. Cette deuxième corrélation a demandé une attention particulière, nous amenant à une recherche bibliographique approfondie.

III.2.2 Analyse des liaisons chimiques présentes

Dans le Chapitre 1 sont mentionnés des articles traitant des impuretés d'oxygène introduites pendant le recuit laser nanoseconde. Ces études mettent en évidence les différences de comportement de la contamination en oxygène selon le type de dopant implanté dans le matériau avant recuit laser. Afin d'observer si les défauts formés sont liés aux impuretés d'oxygène et s'ils sont induits par le recuit laser (sans implantation), nous avons utilisé l'identification de liaisons à l'aide du nombre d'onde sur les spectres d'absorption FTIR. La Figure III.5 présente les spectres obtenus sur deux échantillons, l'un de référence non recuit et l'autre recuit avec une densité d'énergie de 8 J/cm² et 10 tirs. Les spectres sont normalisés à la bande Ge-O₂ [1] dû à la tête germanium de l'appareillage utilisé. Nous avons repéré par des flèches la position des différentes liaisons caractéristiques dans la gamme de nombres d'onde analysée [1] afin de faciliter l'identification des liaisons chimiques présentes dans nos échantillons. La seule différence notable entre les deux spectres d'absorbance se situe à 1100 cm⁻¹, c'est-à-dire au niveau de la bande liée à la liaison Si-O-Si. Son intensité est plus élevée sur le spectre obtenu sur l'échantillon recuit, comme on peut le noter dans l'encart de la Figure III.5.

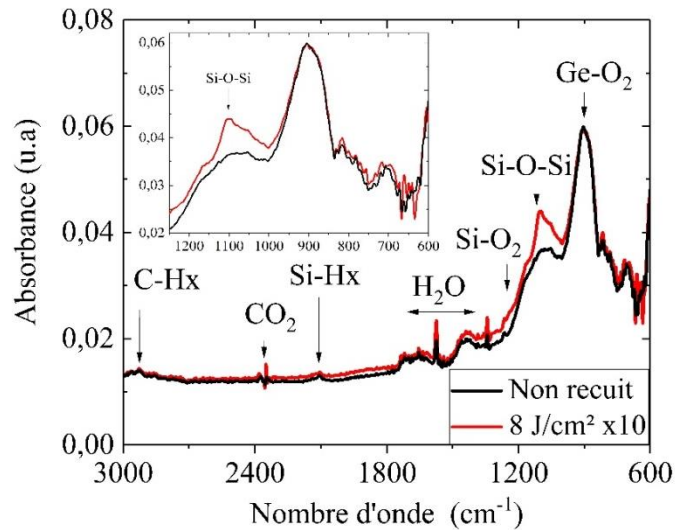


Figure III.5 : Comparaison des spectres d'absorption obtenus par FTIR ATR sur un échantillon sans recuit laser et un soumis à un recuit laser de densité d'énergie de 8 J/cm^2 et 10 tirs.

Ces résultats confirment donc la présence d'oxygène liée au recuit laser et plus précisément la formation du complexe Si-O-Si. Aucun autre défaut n'est visible sur ce spectre.

III.2.3 Analyse des défauts radiatifs

Les spectres de photoluminescence permettent d'approfondir l'identification des défauts. Sur la Figure III.6 sont présentés les spectres obtenus sur les deux échantillons analysés par FTIR. Le spectre de l'échantillon non recuit est dominé par un pic centré à $1,07 \text{ eV}$ correspondant à l'émission bande à bande du silicium (Si-BB). Outre ce pic, on note la présence des pics TO et TA représentant les répliques phonons acoustiques à $1,008 \text{ eV}$ et optiques à $1,111 \text{ eV}$ [2]. Le dernier pic notable à $0,81 \text{ eV}$ (signalé par une étoile) est un artefact dû au banc de photoluminescence. Le pic Si-BB apparaît à la même énergie sur le spectre obtenu sur l'échantillon recuit mais son intensité est 2 fois moins importante que celle obtenue sur la référence. On note également la présence de nombreux pics dans la gamme $0,78 - 1 \text{ eV}$ d'intensités et de largeurs différentes.

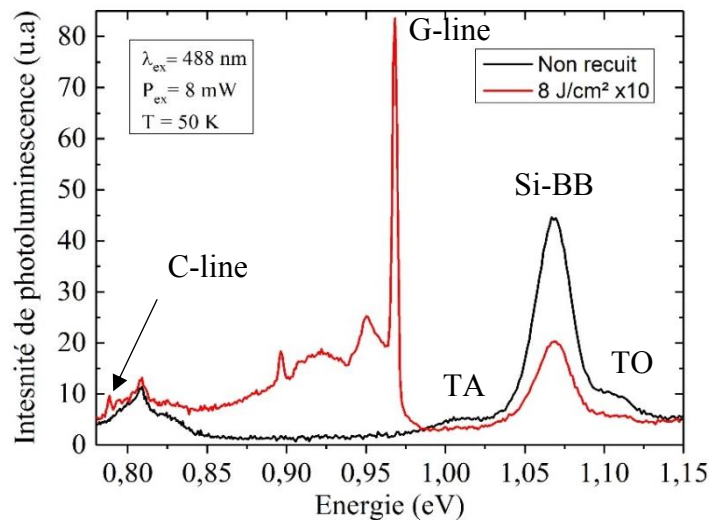


Figure III.6 : Spectres de photoluminescence obtenus sur deux échantillons, l'un non recuit (en noir) et l'autre soumis à un recuit laser 8 J/cm^2 et 10 tirs (en rouge).

En corrélant avec la bibliographique (Annexe 3 p. 119), les deux autres pics apparaissant sur le spectre obtenu sur l'échantillon recuit au laser correspondent au G-line, centré à 0,968 eV, et au C-line à 0,788 eV [2, 3]. Ces pics représentent des transitions excitoniques sur des centres profonds et présentent de nombreuses raies satellites. Celles liées au pic C-line sont en partie confondues avec l'artefact du banc et restent difficiles à identifier, celles liées au pic G-line sont présentées Figure III.7. Les caractéristiques des deux pics les plus intenses sont répertoriées dans le Tableau III.1.

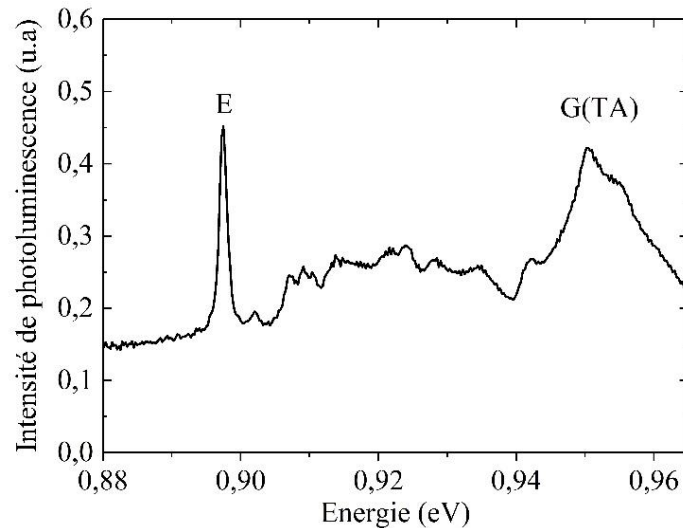


Figure III.7 : Spectre des raies satellites du pic G-line obtenues sur l'échantillon recuit au laser avec une densité d'énergie de 8 J/cm² et 10 tirs.

Tableau III.1 : Données concernant les raies satellites du pic G-line

Raies	Energie (eV)	Ecart (meV)	Largeur (meV)
G(TA)	0,949	19	10,2
E	0,897	71	1,05

Des mesures effectuées sur des échantillons dopés au carbone montrent que les raies G- et C-lines évoluent avec la concentration d'atomes de carbone [3]. L'émission G est attribuée à la présence de complexes C_s-C_i, C_s et C_i correspondant aux atomes de carbone en site interstitiel et en substitutionnel, respectivement. La raie G(TA) est une réplique phonon transverse acoustique du G-line. La raie satellite E qui accompagne la raie G correspond à un mode local associé à la vibration du carbone [2]. La ligne C est attribuée aux complexes C_i-O_i du carbone en interstitiel interagissant avec l'oxygène en position interstitiel [3]. Ces deux pics relèvent donc la présence de défauts liés aux atomes de carbone et d'oxygène introduits pendant le recuit laser.

III.2.4 Evolution de la concentration et de la diffusion des impuretés

Les résultats discutés précédemment ont confirmé la présence d'impuretés d'oxygène et de carbone dans l'échantillon recuit à une densité d'énergie de 8 J/cm² et 10 tirs. La spectroscopie de masse à ionisation secondaire permet de quantifier ces impuretés. Les profils SIMS en profondeur de concentration d'oxygène et de carbone dans ces échantillons sont reportés Figure III.8. Les profils obtenus à partir de l'échantillon non recuit, représenté en pointillés montrent que les concentrations d'oxygène et de carbone sont faibles, se situant sous la limite de détection du SIMS (> à 10¹⁷ atomes/cm³ pour l'oxygène). Pour l'échantillon 8 J/cm² et 10 tirs, on observe une diffusion d'oxygène et de carbone jusqu'à la

zone fondue, soit 1,6 μm . Le pic observé à 0,2 μm de la surface témoigne de la présence d'atomes d'oxygène immobiles [4], en accord avec la limite de solubilité de l'oxygène dans le silicium liquide ($\sim 5 \cdot 10^{18}$ atomes/ cm^3) [5].

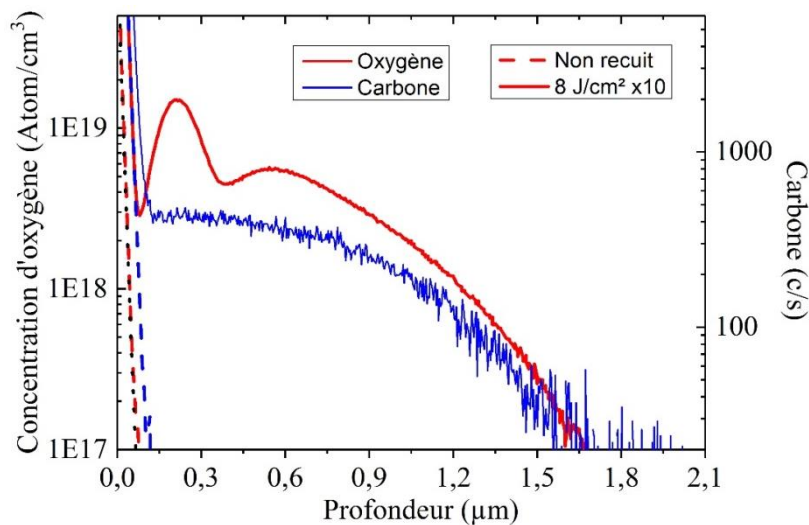


Figure III.8 : Profils SIMS de la concentration en oxygène et en carbone dans les échantillons non-recuit et recuit à une densité d'énergie de 8 J/cm² et 10 tirs.

Non seulement ces profils confirment la présence d'impuretés de carbone et d'oxygène introduits pendant le recuit laser mais ils soulignent leurs diffusions en profondeur jusqu'à l'interface liquide/solide.

III.2.5 Analyse structurale

Les études PL menées dans la littérature ont révélés la formation de dislocations par la présence de pics dénommés D-lines dans une gamme d'énergie très proche de celle liée au pic G-line entre 0,89 à 0,95 eV sur des échantillons de silicium recuit au laser [6]. Pour vérifier la présence de dislocations dans nos échantillons, la microscopie électronique en transmission (M.E.T) qui permet l'analyse du réseau cristallin est la technique de choix.

L'image obtenue sur l'échantillon recuit à une densité d'énergie de 8 J/cm² et 10 tirs est reporté Figure III.9. Elle montre clairement l'absence de dislocation dans l'échantillon irradié. En revanche, on observe la présence de défauts de forme arrondie d'environ 8 nm situés dans une bande de 200 nm de longueur localisés à une profondeur de 200 nm de la surface. A cette profondeur, nous avons observé par SIMS la présence d'un pic correspondant aux atomes d'oxygène immobiles.

Pour aller plus loin dans l'identification de ces défauts, nous avons utilisé la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS). Les signaux EELS obtenus dans deux régions différentes marquées sur l'image, sur (trait rouge) et en dehors (trait vert) d'un défaut, sont reportés Figure III.10.

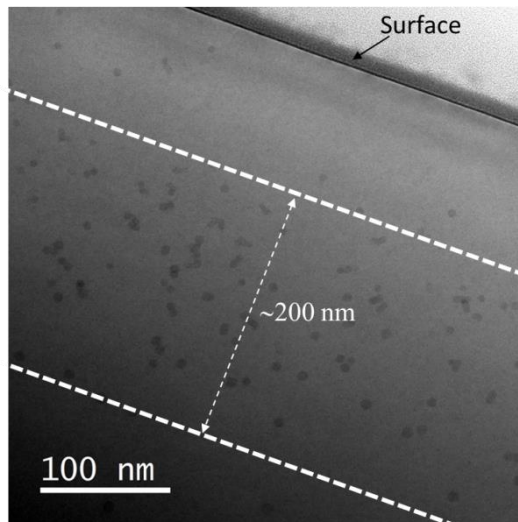


Figure III.9 : Image MET de l'échantillon recuit à une densité d'énergie de 8 J/cm^2 et 10 tirs.

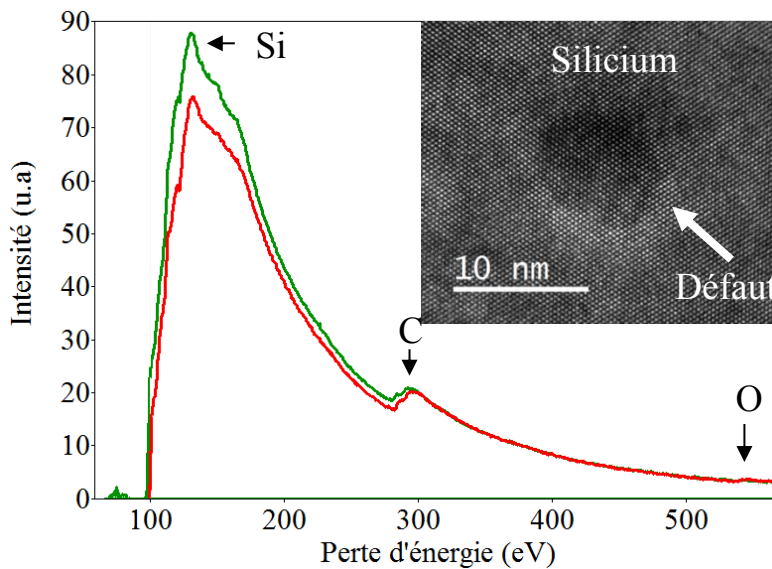


Figure III.10 : Spectres de perte d'énergie obtenus sur le silicium et sur le défaut. Les seuils du silicium (Si), du carbone (C) et de l'oxygène (O) sont repérés par une flèche. Insert : Image MET agrandie d'un défaut.

Ces deux spectres présentent trois pics situés à 130, 285 et à 530 eV correspondant respectivement au seuil du silicium, du carbone et de l'oxygène [7]. Ces spectres sont très proches dans la gamme 250 – 580 eV, les signatures attestent de la présence de carbone et d'oxygène dans le volume du silicium. Toutefois, une différence d'intensité dans la gamme 120 - 170 eV (Si) est obtenue pour le spectre acquis dans la zone du défaut. La diminution du signal de Si au niveau des défauts suggèrent qu'ils sont constitués d'agglomérats de lacunes. En effet, des analyses TEM supplémentaires (non montrés) confirment que ces défauts sont de type lacunaire. Cependant, la faible intensité du signal relatif à l'oxygène dans les spectres EELS, empêche de conclure sur la présence d'oxygène à l'intérieur de ces défauts.

III.2.6 Conclusion

Dans ce paragraphe, les diverses analyses complémentaires ont permis d'identifier les impuretés ainsi que les défauts induits par le recuit laser. En nous appuyant sur la littérature, la présence d'oxygène a été confirmée par l'identification par FTIR de complexes Si-O-Si.

Les spectres de PL présentent plusieurs pics, dont deux uniquement présents sur le spectre de l'échantillon recuit ; il s'agit du G-line correspondant à des liaisons C_i-C_o et du C-line correspondant à des liaisons C_i-O_i . Outre les impuretés d'oxygène, des impuretés de carbone sont donc aussi introduites pendant le recuit. La caractérisation SIMS confirme la présence de ces impuretés diffusant jusqu'à l'interface liquide/solide. Des atomes d'oxygène immobiles ont également été observés sur le profil de concentration d'oxygène à une profondeur de 200 nm. Enfin, les images TEM obtenus sur des échantillons recuits ne montrent pas de dislocations, mais la présence de cavités dans une région proche de la surface (100-300 nm).

III.3 Vers la localisation des défauts formés

Après avoir identifié les défauts liés aux impuretés d'oxygène et de carbone, nous nous sommes intéressés à leur localisation. L'étude SIMS montre une diffusion des impuretés à partir de 100 nm de profondeur (la zone proche de la surface n'étant pas accessible en SIMS pour les conditions de mesure utilisées) jusqu'à l'interface liquide/solide. Nous avons donc décidé de compléter cette étude par des analyses par photoluminescence, qui permet d'accéder à la zone de surface.

III.3.1 par la variation de la longueur d'onde de PL

Pour sonder différentes profondeurs, nous avons utilisé les quatre lasers (cf §II.3.1.1.2 p. 49) à notre disposition. Afin de comparer les spectres, les paramètres d'acquisition et les conditions expérimentales sont rigoureusement identiques. Sur la Figure III.11 sont reportés les spectres obtenus sur l'échantillon recuit à une densité d'énergie de 8 J/cm^2 avec 10 tirs.

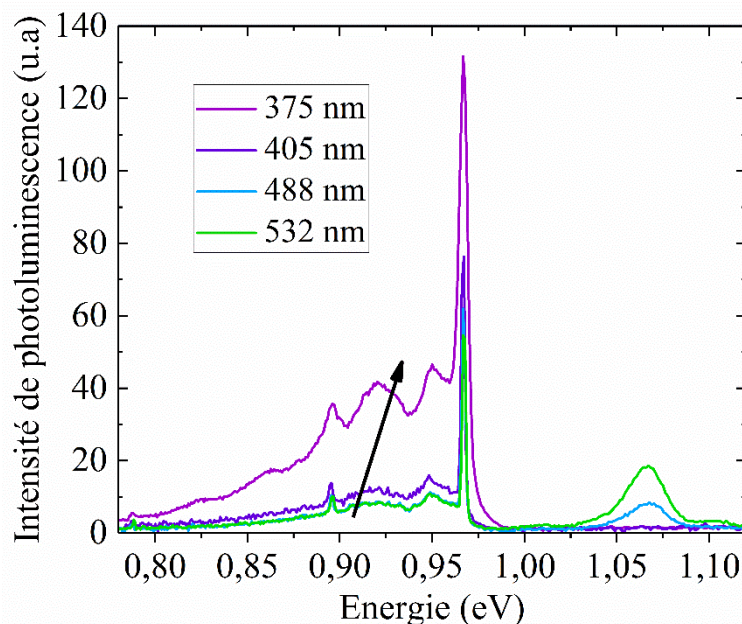


Figure III.11 : Spectres de luminescence obtenus sur l'échantillon soumis à un recuit laser de densité d'énergie de 8 J/cm^2 de la série 1 avec 3 λ_{ex} différentes, à $T = 50 \text{ K}$.

On observe sur tous les spectres les signatures des défauts précédemment identifiées : le pic G-line et ses raies satellitaires entre 0,89 et 0,96 eV ainsi que le pic C-line à 0,78 eV. Lorsque la longueur d'onde d'excitation diminue (i.e. lorsque la zone sondée est moins profonde), l'intensité du pic Si-BB diminue jusqu'à ne plus être visible sur les spectres excités aux longueurs d'ondes inférieures à 488 nm. Au contraire, l'intensité des pics associés aux

défauts augmente lorsque la longueur d'onde d'excitation diminue. Les défauts radiatifs sont donc majoritairement localisés près de la surface.

III.3.2 par gravure en profondeur

Pour confirmer ce résultat, nous avons gravé par RIE des marches à plusieurs profondeurs (70, 120, 200 et 380) sur des échantillons recuits dans les mêmes conditions (8 J/cm² et 10 tirs). Sur chacune des marches obtenues, nous avons enregistré le signal de luminescence avec une excitation à 375 nm pour ne sonder que le volume proche de la surface, (soit une épaisseur de 20 nm à partir de la surface). La température d'acquisition (50 K) et la puissance d'excitation (2 mW) sont les mêmes que précédemment. Sur la Figure III.12 sont reportés les spectres acquis sur des échantillons non-gravé et gravés. Les signatures des défauts sont retrouvées et le même comportement que précédemment est remarqué. L'intensité des pics liés aux défauts diminue lorsque la profondeur gravée augmente, et l'intensité du pic Si-BB est la plus grande pour la gravure la plus profonde. L'intensité du pic G-line diminuant en fonction de la profondeur est reportée en encart.

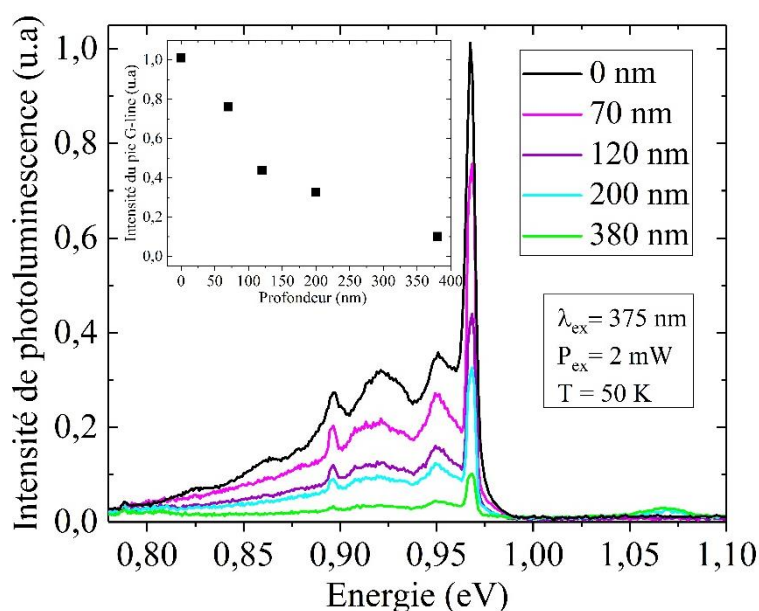


Figure III.12 : Spectres de luminescence obtenus sur l'échantillon soumis à un recuit laser de densité d'énergie de 8 J/cm² de la série S1-E gravé à différentes profondeurs avec une λ_{ex} de 375 nm. Insert : Intensité du pic G-line en fonction de la profondeur gravée.

Ces conclusions sont donc identiques à celles déduites de l'expérimentation menée en changeant la longueur d'onde, la densité des défauts radiatifs est plus importante près de la surface.

III.3.3 Conclusion

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la localisation par spectroscopie de photoluminescence des défauts induits en profondeur par le recuit laser. Pour cela, nous avons mis en œuvre deux stratégies, la première consiste à sonder le matériau en faisant varier la longueur d'onde excitatrice et la seconde à comparer l'émission obtenue sur des échantillons gravés en profondeur. L'ensemble des résultats conduisent à la même conclusion, nous observons une forte augmentation de la signature des défauts près de la surface et la densité

de défauts C_i-C_o et C_i-O_i diminue en profondeur. Les spectres de photoluminescence acquis dans une zone plus proche de l'interface liquide/solide ne révèle pas de nouvelles signatures.

III.4 Impact des différents paramètres de recuit

Nous nous sommes attachés à suivre l'évolution des défauts d'oxygène et de carbone selon les différents paramètres de recuit utilisés, comme l'énergie laser qui peut varier de 1,7 à 8 J/cm². Les paramètres évalués sont donc la densité d'énergie, le nombre de tirs et la température du support du substrat. Pour cette étude, nous comparons également l'impact du recuit laser sur une plaque CZ sans et avec une couche épitaxiée.

III.4.1 Influence de la densité d'énergie

Sur la Figure III.13 (a) sont reportés les spectres PL obtenus sur les échantillons recuits de la série S1-E avec des densités d'énergie comprises entre 2 et 8 J/cm² et 10 impulsions et celui obtenu sur un échantillon non recuit. Les spectres ont été acquis le même jour dans les mêmes conditions d'analyse et sont normalisés au pic correspondant à la transition bande à bande centré à 1,07 eV pour une meilleure lisibilité.

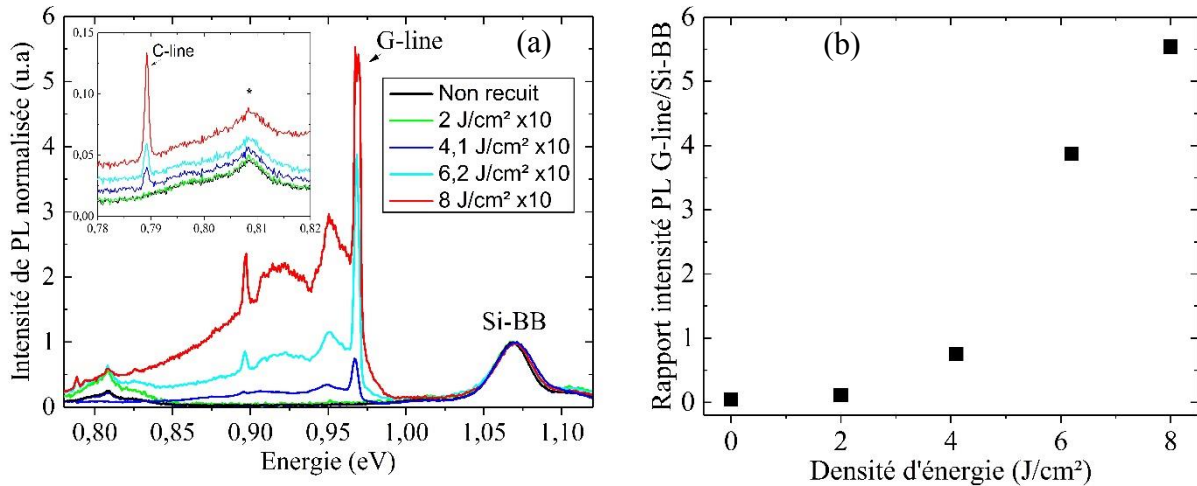


Figure III.13 : (a) Spectres de luminescence normalisés obtenus sur les échantillons recuits avec des densités d'énergie de 0 à 8 J/cm² avec $\lambda_{ex} = 488$ nm et à $T = 70$ K, en encart le spectre de luminescence dans la gamme d'énergie du défaut C-line, (b) rapport des intensités des pics G-line et Si-BB en fonction de la densité d'énergie.

Aucune signature de défauts n'est visible sur le spectre obtenu sur l'échantillon non recuit. Les spectres obtenus sur les échantillons recuits présentent les pics G-line et C-line. Le pic G-line domine le spectre pour les densités d'énergie supérieures à 4 J/cm², pour 2 J/cm², son intensité est très faible (non-visible sur la Figure III.14). Les intensités des pics G- et C-lines, signatures des défauts, augmentent avec la densité d'énergie du laser. La variation du rapport de l'intensité du pic G-line sur celle du pic Si-BB en fonction de la densité d'énergie est reportée sur la Figure III.13 (b). Une forte augmentation est observée à partir de 4 J/cm². Ainsi, l'augmentation de la densité d'énergie conduit à une élévation de la concentration de défauts de types C_i-C_o et C_i-O_i .

Par l'analyse SIMS, nous avons donc suivi la concentration d'oxygène dans ces mêmes échantillons, les profils sont reportés Figure III.14(a). Le pic à 200 nm de profondeur obtenu pour une densité d'énergie de 8 J/cm², déjà discuté au §III.2.4 (p. 66), est également

présent avec une concentration moindre pour l'échantillon recuit à une densité d'énergie de 6,2 J/cm². Pour une densité d'énergie de 4 J/cm², la concentration est encore plus faible et un profil de diffusion sans pic immobile est observé sur une épaisseur d'environ 0,7 μm.

Ainsi plus la densité d'énergie du laser augmente, plus la diffusion et la concentration d'oxygène augmente. Les conditions utilisées lors de l'analyse n'ont pas permis de mettre en évidence un profil d'oxygène dans l'échantillon 2 J/cm² dont l'épaisseur fondue (20 nm) se trouve très près de la surface (de 0 à 80 nm). Pour toutes les autres énergies, la diffusion est visible jusqu'à l'interface liquide/solide. Cette évolution est reportée Figure III.14(b) avec le rapport de la profondeur de diffusion de l'oxygène (PO) à la concentration de 10¹⁷ atomes/cm³ sur la profondeur totale fondue calculée (PF) pour chacun des échantillons. Le rapport est approximativement de 100 % (+/- 5%) confirmant une diffusion de l'oxygène dans toute la zone fondue.

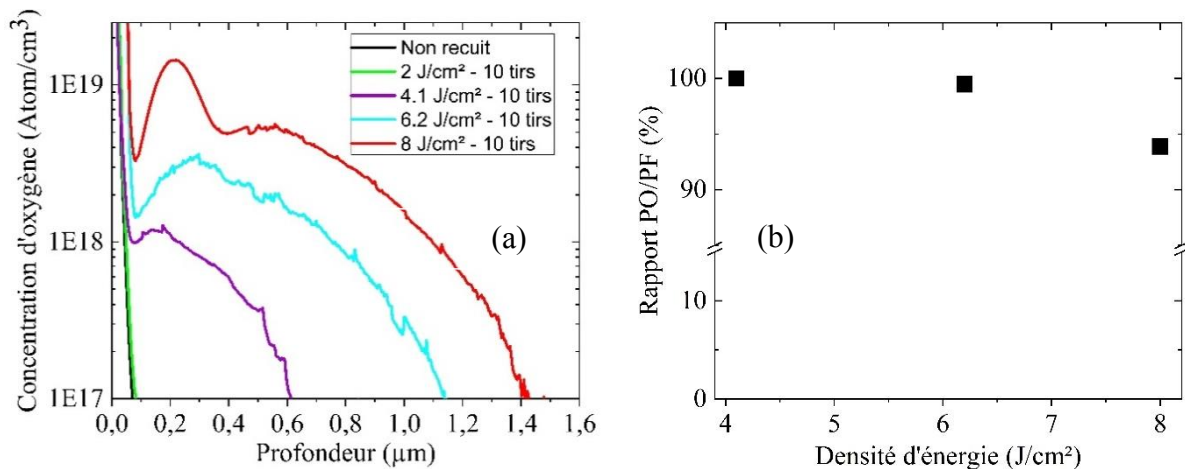


Figure III.14 : (a) Comparaison des profils SIMS en profondeur de la concentration en oxygène obtenus sur des échantillons de la série SI-E soumis à des recuits de fluence variant de 2 à 8 J/cm² et 10 tirs, (b) rapport de la diffusivité de l'oxygène PO sur la profondeur fondue PF en fonction de la densité d'énergie.

Pour suivre la formation du pic lié à la présence d'atomes d'oxygène immobiles apparaissant à partir de la densité d'énergie de 6,2 J/cm² et situé à environ 200 nm de profondeur, nous avons analysé en SIMS plusieurs échantillons compris entre cette densité d'énergie et 8 J/cm². Nous notons, sur la Figure III.15, une forte augmentation de la concentration en oxygène et de la largeur du pic pour une densité d'énergie de 6,8 J/cm² puis une diminution de ces deux paramètres en augmentant l'énergie de recuit.

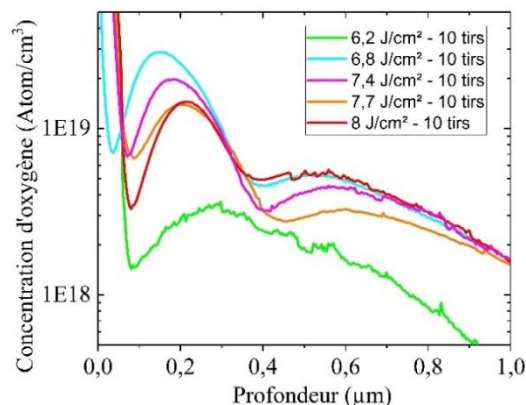


Figure III.15 : Comparaison des profils SIMS, jusqu'à 1 μm profondeur, de la concentration en oxygène obtenus pour des échantillons de la série SI-E recuits à des densités d'énergie de 6,2 à 8 J/cm² et 10 tirs.

Une explication possible pourrait être la formation de précipités oxygène-lacunes entre les densités d'énergie de 6,2 à 6,8 J/cm² (i.e des cavités « remplies » d'oxygène) puis entre 6,8 et 8 J/cm² à une exodiffusion de l'oxygène et à la formation de cavités « vides ».

En ce qui concerne le carbone, que nous n'avons pu calibrer, excepté le phénomène d'accumulation observé précédemment, le même type de profils que celui obtenu pour l'oxygène est observé (Figure III.16) pour quatre densités d'énergie. La quantité de carbone est plus importante pour un recuit de 8 J/cm² et 10 tirs, elle diminue avec la diminution de la densité d'énergie. Tout comme l'oxygène, le carbone diffuse sur la totalité de la zone fondue par le laser.

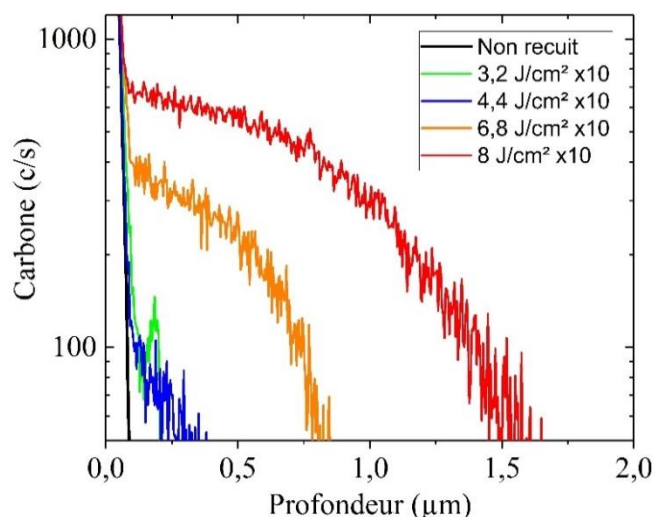


Figure III.16 : Comparaison des profils SIMS en profondeur de l'émission radiative du carbone dans des échantillons de la série 1 de 3,2 à 8 J/cm² et 10 tirs.

Nous avons montré ci-dessus que la densité d'énergie du traitement laser influe sur la distribution des défauts liés aux impuretés de carbone et à l'oxygène. L'analyse PL via une courte longueur d'onde (375 nm) a permis de suivre ces modifications dans la zone proche de la surface (20 nm).

Sur la Figure III.17 sont reportés les spectres PL obtenus sur un échantillon non recuit et sur quatre échantillons recuits à une densité d'énergie respectivement de 2, 4, 6,2 et 8 J/cm² et un nombre de tirs de 10.

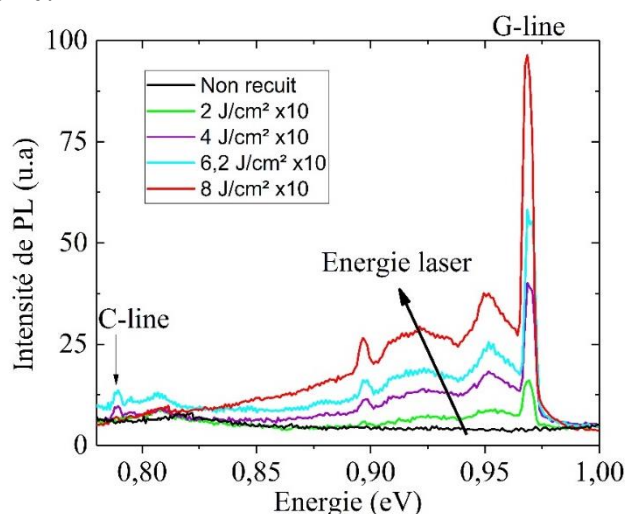


Figure III.17 : Spectres de luminescence obtenus sur les échantillons soumis à des recuits de 2 à 8 J/cm² et 10 tirs avec $\lambda_{ex} = 375 \text{ nm}$.

Les signatures des défauts identifiés au §III.2.3 (p. 65) apparaissent pour toutes les conditions de recuit y compris pour l'échantillon 2 J/cm². Leurs intensités augmentent avec l'augmentation de la densité d'énergie de recuit. On peut donc en déduire que, dans une zone proche de la surface de l'échantillon, la concentration de défauts augmente également avec l'énergie de recuit.

Les analyses PL et SIMS effectuées sur les échantillons de la série S1-E, pour le même nombre de tirs (10) et différentes énergies, ont révélé la présence de défauts dès une densité d'énergie de 2 J/cm². Nous pouvons donc conclure que l'augmentation de l'énergie laser entraîne une augmentation de la concentration et de la diffusion de l'oxygène et du carbone jusqu'à l'interface liquide/solide.

III.4.2 Influence du nombre de tirs

Précédemment, nous avons suivi l'impact de la variation de la densité d'énergie pour un nombre de tirs fixé (10), ici nous nous intéressons à l'impact du nombre de tirs. Pour cela, nous avons suivi par SIMS le profil d'oxygène en profondeur dans les échantillons de la série S1-E pour, tout d'abord, 1 seul tir et différentes densités d'énergies, puis pour une densité d'énergie fixée et un nombre de tirs de 1, 3, 5 et 10.

La présence d'oxygène dans le matériau est observée, dès le recuit avec un seul tir et quelle que soit l'énergie, comme représenté Figure III.18(a). Pour une densité d'énergie de 5,6 J/cm², on observe une incorporation d'atomes d'oxygène dont la diffusion se limite à une centaine de nanomètres, la concentration, quoique difficile à quantifier, semble être de l'ordre de $2 \cdot 10^{17}$ atomes/cm³. Pour les densités d'énergie supérieures, on observe des niveaux de concentration proches de 1×10^{18} atm.cm⁻³, niveau qui augmente peu lorsque l'énergie laser augmente. La diffusion de l'oxygène, dans la zone fondue correspondante à chacune des conditions, est « conventionnelle », aucune accumulation d'oxygènes n'est observée. Comme dans le §III.4.1 (p. 72), nous avons calculé le rapport de la profondeur de la diffusion de l'oxygène (PO) sur la profondeur fondue calculée (PF), Figure III.18(b).

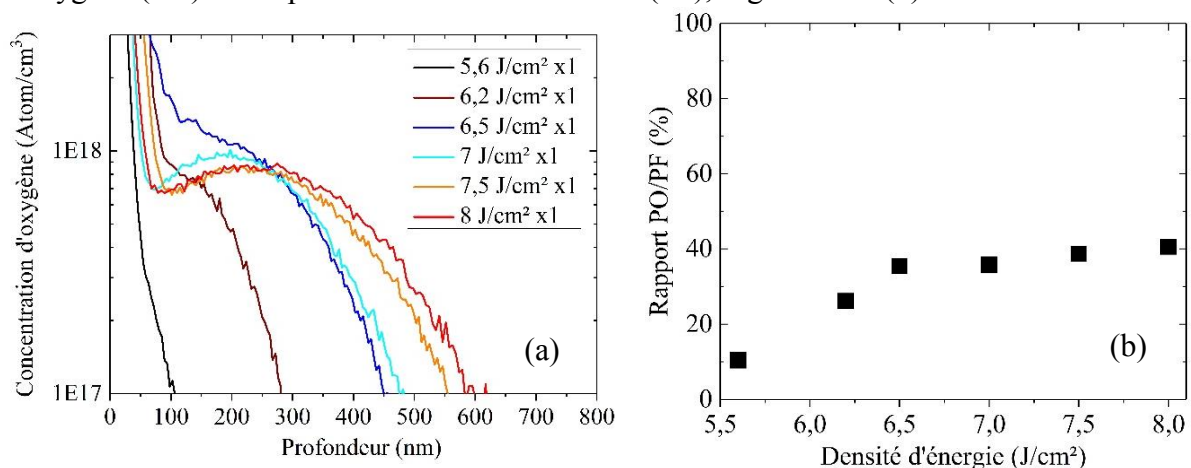


Figure III.18 : (a) Comparaison des profils SIMS de concentration en oxygène obtenus sur des échantillons de la série S1-E soumis à des recuits de fluence comprises entre 5, 6 et 8 J/cm² et 1 tir, (b) rapport de la profondeur de la diffusion de l'oxygène PO sur la profondeur fondue PF en fonction de la densité d'énergie.

Au contraire du recuit avec 10 tirs, la profondeur de la diffusion de l'oxygène n'atteint pas l'interface liquide/solide, en effet elle représente approximativement 40 % de la zone

fondu des échantillons recuit avec des densités d'énergie supérieures à $6,5 \text{ J/cm}^2$. Bien que la diffusion dans le silicium liquide soit plus rapide que dans le solide, l'oxygène, contrairement au bore, n'a donc pas le temps de diffuser dans toute la jonction avec un seul tir de durée égale à 150 ns.

Les profils en profondeur de concentration en oxygène obtenus sur les échantillons recuits avec une densité d'énergie fixe (8 J/cm^2) et 1, 3, 5 et 10 pulses sont tracés dans la Figure III.19(a). Pour comparaison, un spectre mesuré sur un échantillon non recuit est aussi reporté. La diffusion et la concentration d'oxygène augmentent avec le nombre de tirs. L'oxygène pénètre sur $\sim 600 \text{ nm}$, soit 35% de la zone fondue, lors du premier tir puis la diffusion augmente de 7% par tir, jusqu'à atteindre l'interface liquide/solide, ce comportement est représenté Figure 19 (b). Excepté pour l'échantillon soumis à 10 tirs, aucun pic associé aux atomes d'oxygène immobiles n'est à noter pour les autres échantillons soumis à une densité d'énergie de 8 J/cm^2 .

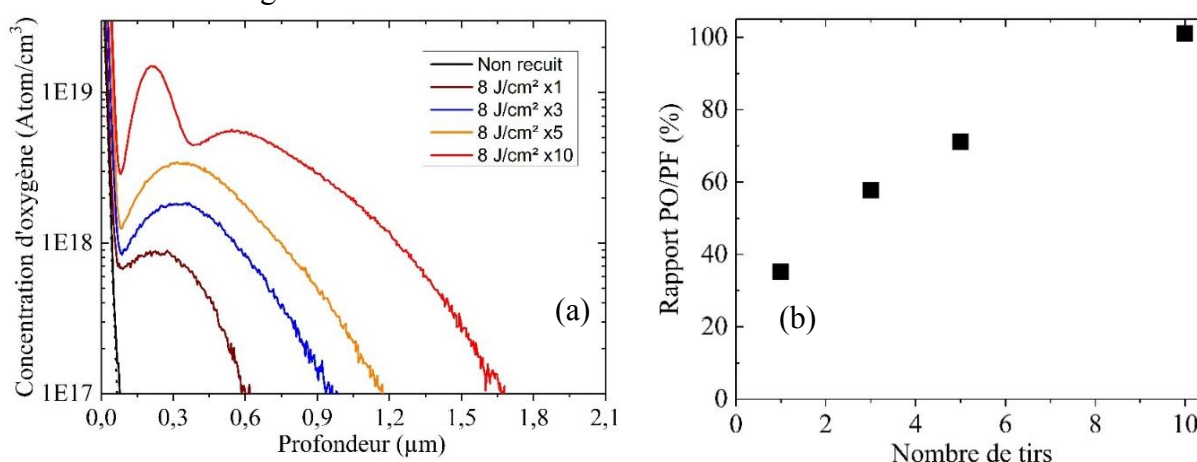


Figure III.19 : (a) Profils SIMS de concentration en oxygène obtenus sur des échantillons soumis à des recuits de même fluence (8 J/cm^2) et de nombres de tirs de 1, 3, 5 et 10, (b) rapport de la profondeur de la diffusion de l'oxygène PO sur la profondeur fondue PF en fonction de la densité d'énergie.

Le nombre de tirs entraîne donc une augmentation de la concentration des impuretés d'oxygène et induit leur diffusion jusqu'à la zone liquide/solide pour le nombre de tirs le plus élevé. Au vu du comportement des atomes de carbone, très proche de celui des impuretés d'oxygène (analyse en fonction de la densité d'énergie décrite dans le §III.4.1 p. 71) nous pensons qu'il puisse être également proche avec la variation du nombre de tirs.

Pour finir cette section, nous avons analysé ces mêmes échantillons par spectroscopie de photoluminescence pour observer l'impact du nombre de tirs sur le comportement des défauts. Les spectres acquis sont reportés Figure III.20, une augmentation du pic G-line et C-line est observée avec l'augmentation du nombre de tirs permettant d'affirmer que la densité de défauts augmente lors d'un recuit multi-tirs.

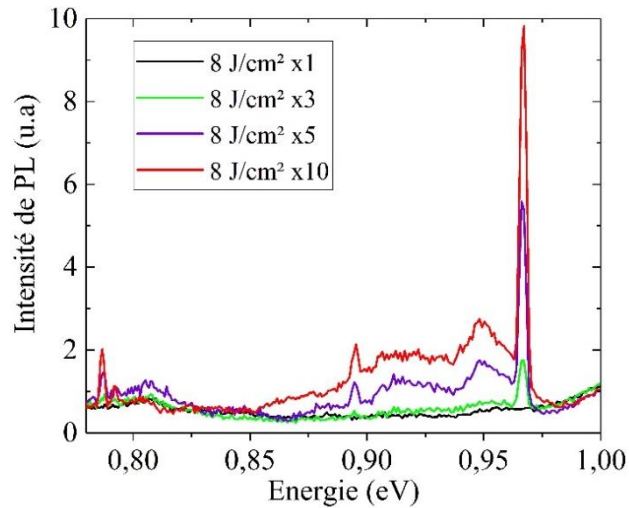


Figure III.20 : Spectres de luminescence obtenus sur les échantillons soumis à des recuits de 8 J/cm^2 et 1, 3, 5 et 10 tirs avec $\lambda_{ex} = 488 \text{ nm}$.

III.4.3 Elévation de la température du substrat

Pendant l'étape de recuit, le substrat est généralement maintenu à température ambiante, toutefois, lors de certaines procédures de fabrication effectuées à SCREEN-LASSE, cette température est portée à 448 K. Il était donc intéressant d'étudier l'influence de cette élévation de température sur l'incorporation des impuretés. Les profils SIMS de concentration en oxygène obtenus sur des échantillons de la série S2-T (traits pointillés), recuits avec des densités d'énergie de 8 J/cm^2 pour 1, 3, 5 et 10 tirs sont comparés avec ceux des échantillons de la série S1-E recuits avec une température de substrat réglée à 300 K (traits pleins). Ces comparaisons sont reportées Figure III.21.

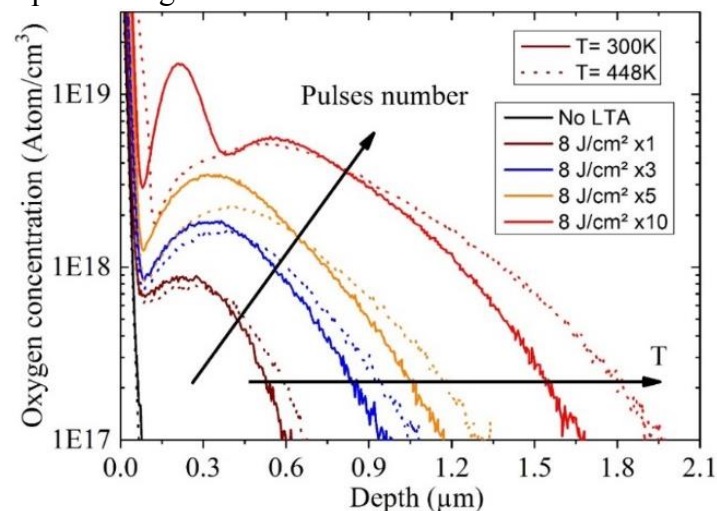


Figure III.21 : Profils SIMS de concentration en oxygène obtenus sur des échantillons soumis à des recuits de même fluence (8 J/cm^2), de nombres de tirs de 1, 3, 5 et 10, pour deux températures de substrat ($T_s = 300 \text{ K}$ en traits pleins et $T_s = 448 \text{ K}$ en pointillés).

Pour 1, 3 et 5 tirs, la concentration en oxygène est plus faible mais sa diffusion est légèrement plus importante (environ $0,2 \mu\text{m}$ de plus) pour la température de substrat la plus élevée (comparaison profils en traits pointillés et pleins). Dans le cas du recuit avec 10 tirs, la température du substrat modifie notablement le profil de concentration ; le pic correspondant aux atomes d'oxygène immobiles n'est plus observé.

Ainsi, l'augmentation de la température du substrat influe sur l'incorporation de l'oxygène.

Tout comme précédemment, nous avons considéré le comportement du carbone. La Figure III.22 représente l'évolution des atomes de carbone sur la série S2-T pour un échantillon non recuit et des échantillons recuits avec des densités d'énergie comprise entre 3,2 et 8 J/cm² pour un même nombre d'impulsions (10). Si on compare ces profils à ceux de la Figure III.16 (p.73), on note une forte diminution d'atomes de carbone incorporés pour l'ensemble des échantillons recuits. Pour les densités d'énergie inférieures à 8 J/cm², elle est même proche de la limite de détection du SIMS.

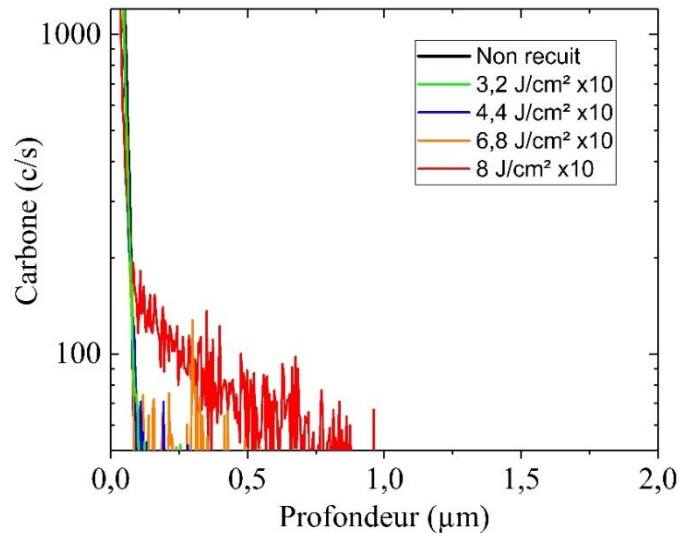


Figure III.22 : Profils SIMS en profondeur de l'intensité ionique du carbone dans des échantillons de la série 2 de 3,2 à 8 J/cm² et 10 tirs.

III.4.4 Nature du matériau recuit

Jusqu'à ce stade de l'étude, nous nous sommes penchés sur le comportement des impuretés introduites pendant le recuit laser sur les échantillons comportant une couche épitaxiée sur substrat CZ (S1-E). Dans ce type de couches les concentrations en carbone (< 1x10¹⁴ atomes/cm³) et en oxygène (~ 5x10¹⁵ atomes/cm³) sont inférieures à celles présentes dans un substrat CZ (~ 5x10¹⁵ et ~ 1x10¹⁷ atomes/cm³ pour respectivement le carbone et l'oxygène). Or dans l'industrie, la plupart des procédés de recuit laser sont fait sur les plaques CZ. Nous avons donc suivi le comportement des impuretés sur ce type de plaque.

Les profils de concentration en oxygène obtenus pour les échantillons de la série S3-A (substrat Si Cz) recuits avec des densités d'énergie de 0 à 4 J/cm² et 10 tirs, sont reportés Figure III.23(a). Les profils des atomes de carbone des échantillons non recuit et ceux soumis à des densités d'énergie 3,5 et 4 J/cm² et 10 tirs sont reportés sur la Figure III.23(b).

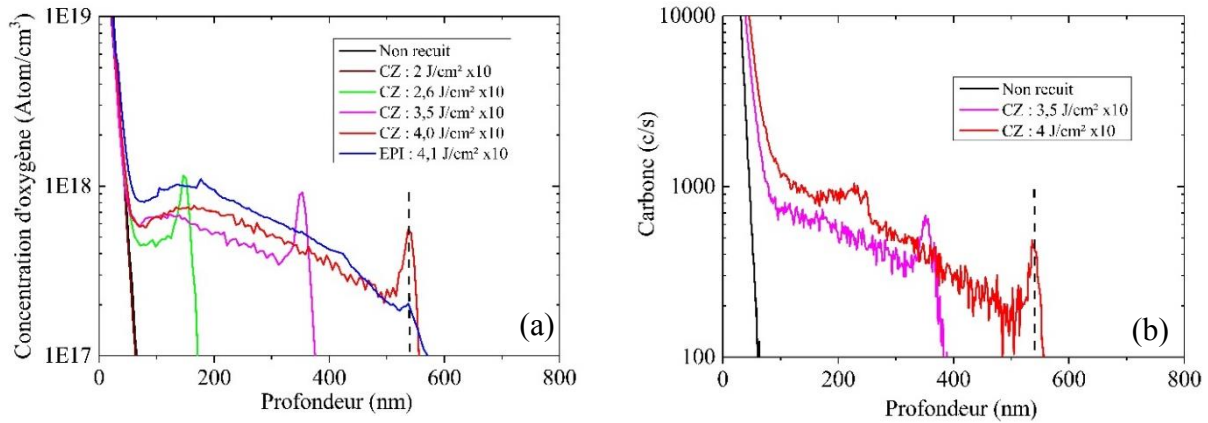


Figure III.23 : (a) Profils SIMS de concentration en oxygène obtenus pour les échantillons de Si Cz (S3-A) soumis à des recuits de 2 à 4 J/cm² et 10 tirs, le trait en pointillé marque l'interface zones fondue/non fondue pour l'échantillon recuit à 4 J/cm² et 10 pulses, (b) Profil SIMS des atomes de carbone pour la série Si Cz (S3-A).

Les concentrations en impuretés augmentent avec l'énergie de laser, ces impuretés diffusent jusqu'à l'interface liquide/solide et ce pour tous les échantillons étudiés. Par ailleurs, on observe une accumulation d'oxygène et de carbone à cette interface, matérialisée par une ligne en pointillés pour un des échantillons. Cette accumulation est légèrement observé sur le profil obtenu pour l'échantillon recuit à 4,1 J/cm² avec 10 pulses de la série S1-E (substrat : Si-epi) et rajouté dans la Figure II.23(a) pour comparaison.

Une accumulation d'impuretés à l'interface liquide/solide similaire a été observée dans le cas du bore par Mannino *et al.* [8], elle est généralement associée à la diminution de la diffusivité des dopants dans cette région. Les auteurs imputent cette réduction de la diffusivité des dopants à la modification de la concentration locale de défauts ponctuels responsables du mécanisme de diffusion [8]. Bien qu'il ne soit pas possible d'établir le mécanisme responsable de l'accumulation d'oxygène observé dans notre cas, il apparaît qu'il soit favorisé lorsque la concentration d'impuretés d'oxygène et de carbone augmente dans le substrat.

III.4.5 Conclusion

Nous avons évalué l'impact de différents paramètres de recuit laser sur les propriétés physique : la densité d'énergie, le nombre de tirs et la température du support du substrat. Sur les spectres de photoluminescence, les signatures des défauts ont été observées à partir d'une densité d'énergie de 2 J/cm² dans une région très proche de la surface. Leur intensité augmente avec la densité d'énergie quelle que soit la profondeur de la zone fondue analysée. La densité de défauts liée aux impuretés augmente donc avec la densité d'énergie.

Nous avons suivi l'évolution des profils SIMS de concentration d'oxygène et de carbone en fonction de la densité d'énergie. L'augmentation de la densité d'énergie du recuit entraîne une augmentation de la concentration des atomes d'oxygène et de leur profondeur de pénétration. Cette diffusion augmente également avec l'augmentation du nombre de tirs jusqu'à atteindre l'interface liquide/solide pour un recuit avec 10 tirs. Ainsi, l'augmentation d'impuretés avec l'énergie et le nombre de tirs conduit à une augmentation de la densité de défauts dans la zone fondue.

La comparaison des deux types de plaques utilisées pour cette étude (substrat CZ et couche épitaxiée sur substrat CZ) a révélé une accumulation d'oxygène et de carbone à

l'interface liquide/solide dans le substrat CZ qui pourrait s'expliquer par la différence de concentration de défauts ponctuels dans cette région piégeant des impuretés.

III.5 Vers la détermination de la source des impuretés

L'étude précédente a permis de mettre en évidence la dépendance du comportement des défauts par rapport aux conditions de recuit. A ce stade de l'étude, l'origine des impuretés est un verrou encore à lever. Nous avons donc mené des expériences afin d'éclaircir deux hypothèses extraites de la littérature.

III.5.1 Contribution de l'atmosphère

Les études menées par Hoh et Berti [9, 10] mentionnées dans le §I.2.2.3 (p. 23) ont avancé que l'atmosphère dans laquelle était effectué le recuit laser avait un rôle important. Dans cette étude, la pression atmosphérique a été modifiée afin d'évaluer cette hypothèse. Nous avons comparé les profils SIMS de concentration en oxygène d'un échantillon recuit à 4 J/cm² avec 10 tirs sous air ambiant « Air » et sous flux d'azote « N₂ ». Cette comparaison est faite à partir de la Figure III.24 qui montre une introduction d'oxygène dans tous les échantillons et une très forte concordance des profils, quelle que soit l'atmosphère. Aucune différence spectrale n'est notée entre un recuit « Air » et un recuit « N₂ ». Par ailleurs, nous retrouvons l'accumulation d'oxygène à l'interface liquide/solide. Nous pouvons conclure que la contribution de l'atmosphère à l'introduction d'oxygène est faible voire nulle.

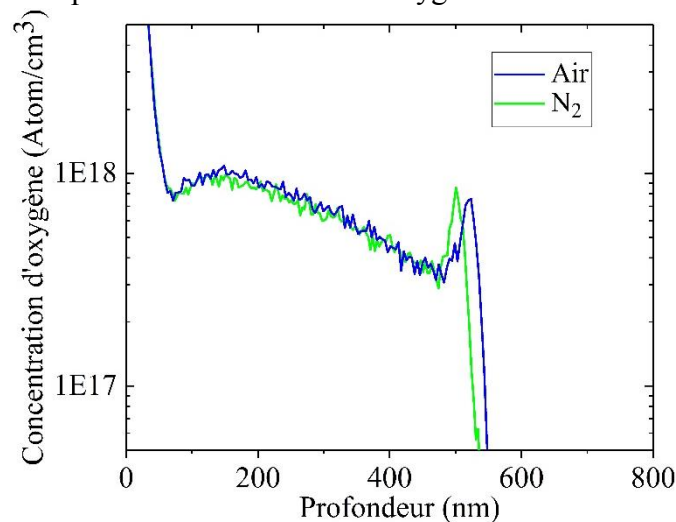


Figure III.24 : Profils SIMS de concentration en oxygène obtenus sur des échantillons de silicium (S3-A) à 4 J/cm² et 10 tirs dans des conditions d'atmosphères différentes : sous air ambiant « Air » et sous flux d'azote « N₂ ».

Si cette hypothèse s'avère exacte, les atomes présents dans l'atmosphère doivent traverser la couche d'oxyde natif lors du recuit laser pour pénétrer dans le silicium. Pour évaluer cette possibilité, nous avons calculé la diffusion de l'oxygène dans le SiO₂ en prenant en compte un coefficient de diffusion de 10⁻¹⁴ cm²/s à 1400 °C [11] pendant 400 ns. Il s'avère que dans ces conditions, l'oxygène pénétrerait de 0,6 pm dans l'oxyde. Il semble donc difficile que l'oxygène puisse traverser la couche d'oxyde et diffuser dans le silicium.

III.5.2 Contribution de l'oxyde

La seconde hypothèse consiste à avancer que l'oxygène diffusant dans le matériau lors du recuit provient de l'oxyde natif présent à la surface de tous les échantillons [12]. En

d'autres termes, lors de la fusion, les atomes d'oxygène de la couche d'oxyde en contact avec le silicium liquide se dissocieraient et pénétreraient dans la couche liquide. Pour évaluer cette possibilité, nous avons commencé par comparer la concentration d'oxygène dans la plaque après recuit laser et celle dans la couche d'oxyde de surface.

III.5.2.1 Evaluation de la dose d'oxygène

Pour évaluer la dose d'oxygène ($D_{O_{2Si}}$) présente dans nos échantillons, l'intégrale sous la courbe des divers profils SIMS a été calculée en retirant l'artefact de surface (entre 0 et 100 nm) et le bruit de l'appareillage au-delà de 1,8 μm comme montré Figure III.25. Dans le cas du recuit de bilan thermique le plus élevé (8 J/cm^2 et 10 tirs), la dose calculée $D_{O_{2Si}}$ est égale à 6×10^{14} atomes/ cm^2 .

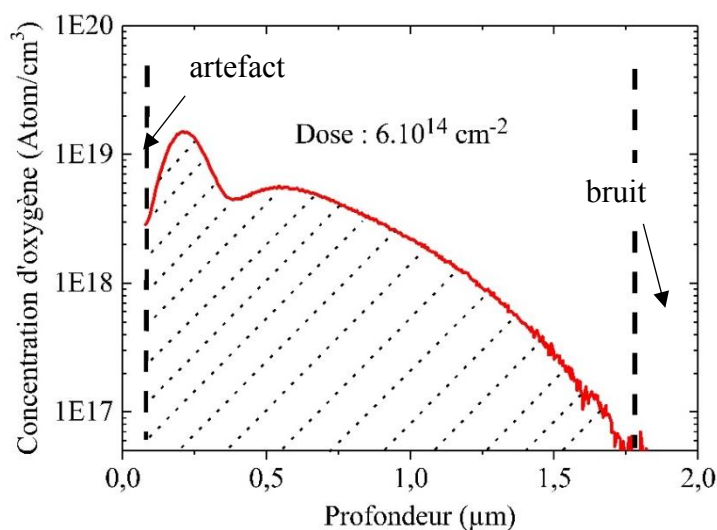


Figure III.25 : Profil SIMS de concentration d'oxygène obtenu sur un échantillon recuit avec une densité d'énergie de 8 J/cm^2 et 10 tirs en trait rouge, l'aire hachurée est utilisée pour évaluer la dose d'oxygène.

Estimons à présent la dose d'oxygène ($D_{O_{2ox}}$) contenue dans un oxyde natif « standard » (~ 1 nm). A partir de l'équation (III.2), nous avons calculé la dose totale d'atomes d'oxygène dans cette couche d'oxyde et avons extrait la dose de l'oxygène.

$$X' = \rho \frac{N_A}{M} x \quad (\text{III.2})$$

où X' est la dose de l'espèce, ρ est la masse volumique du SiO_2 ($2,2 \text{ g}/\text{cm}^3$), N_A est le nombre d'Avogadro, M est la masse molaire du SiO_2 ($60,08 \text{ g}/\text{mol}$) et x l'épaisseur.

A partir de cette équation, la densité atomique dans une couche d'oxyde de 1 nm déterminée est $4,4 \times 10^{15}$ atomes/ cm^2 , dont $2/3$ sont des atomes d'oxygène soit $D_{O_{2ox}}$ est égale à $2,93 \times 10^{15}$ atomes/ cm^2 .

Si on compare $D_{O_{2ox}}$ et $D_{O_{2Si}}$, il s'avère que la dose d'atomes contenus dans l'oxyde est d'un ordre de grandeur supérieur à celle mesurée dans l'échantillon après recuit à 8 J/cm^2 et 10 tirs. $D_{O_{2Si}}$ est compatible avec une couche d'oxyde d'une épaisseur de 200 pm, elle pourrait donc provenir de la première monocouche de SiO_2 en contact direct avec le Si liquide (rayon d'un atome d'oxygène : 60 pm).

III.5.2.2 Simulation de la contamination par l'oxyde

Pour appuyer cette hypothèse, des simulations de diffusion de l'oxygène de la couche d'oxyde natif vers le silicium ont été effectuées en collaboration avec le CNR-IMM de Catane à l'aide d'un logiciel développé par ce groupe de recherche. Ces simulations prennent en compte la transition de phase du silicium de l'état liquide vers l'état solide, les équations thermiques et la diffusivité des dopants selon la loi d'Arrhenius (§I.1.2 p. 11). La température prise en compte est la température de la surface calculée pour chaque densité d'énergie.

Sur la Figure III.26, un « réservoir » d'oxygène libre de diffuser pendant le recuit laser a été modélisé avec une dose de 5×10^{13} atomes/cm² correspondant à celle obtenue par SIMS sur un échantillon recuit à 8 J/cm² et 1 tir.

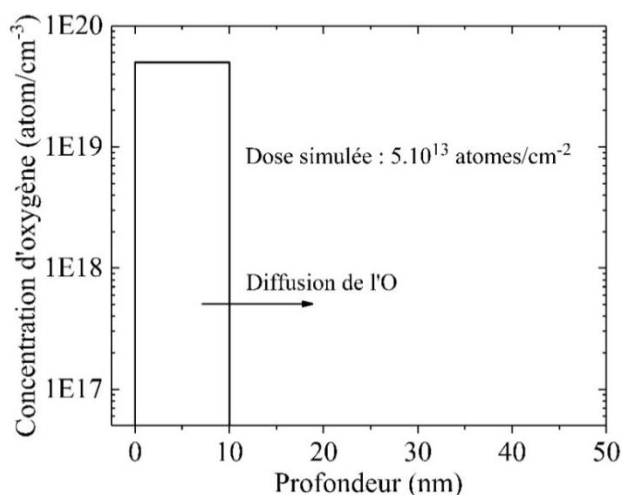


Figure III.26 : Boîte d'oxygène modélisée pour simuler la dose d'oxygène incorporée pendant un recuit laser à 8 J/cm² et 1 tir.

La comparaison entre les profils simulés et expérimentaux des échantillons recuits de 5,6 à 8 J/cm² et 1 tir de la série S1-E sont reportés Figure III.27.

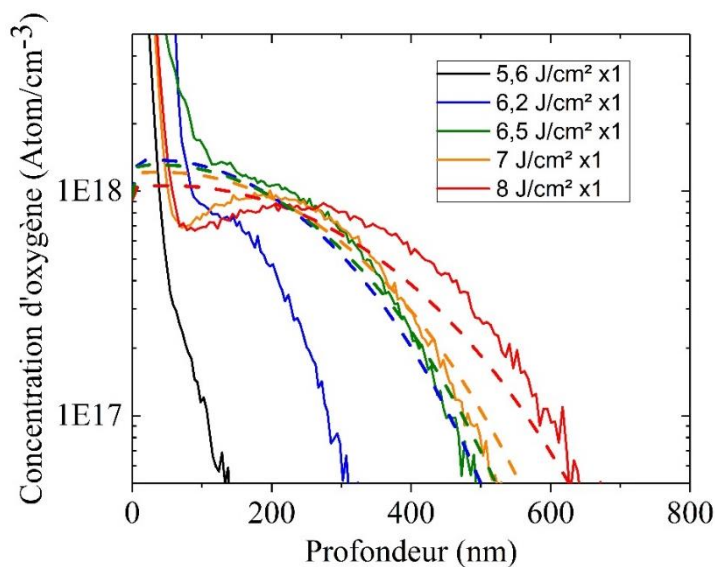


Figure III.27 : Profils simulés (traits pointillés) et expérimentaux (traits pleins) de concentration en oxygène obtenus sur des échantillons de silicium (S1-E) soumis à des recuits de 5,6 à 8 J/cm² et 1 tir.

Les résultats expérimentaux sont représentés en traits pleins et sont à comparer avec les résultats simulés en traits pointillés. Excepté l'artefact de surface sur les mesures, on observe un accord qualitatif entre les mesures et les simulations de diffusion de l'oxygène pour les densités d'énergie de 6,5 à 8 J/cm². Pour les densités d'énergie inférieures à 6,2 J/cm², une différence de profondeur de pénétration maximum de l'oxygène existe entre les résultats expérimentaux et simulés (+ 200 nm pour l'énergie de 6,2 J/cm²). Ces simulations sont en cours d'optimisation avec à l'étude notamment l'ajustement du « réservoir » simulé pour chaque énergie et la prise en compte d'un régime de diffusivité autre pour les faibles énergies laser.

III.5.2.3 Confirmation de la source de contamination

La plus probable des deux hypothèses précédemment explorées est celle qui mentionne l'oxyde natif comme étant la source des impuretés d'oxygène. Nous avons donc conduit une expérience afin de valider cette possibilité.

Nous avons soumis au recuit laser trois plaques dont l'état de surface est différent. Une plaque avec un oxyde chimique d'épaisseur égale à 0,3 nm grâce à un nettoyage au buffer HF effectué avant le recuit laser, une plaque avec un oxyde thermique de 4 nm et une plaque avec une épaisseur d'oxyde chimique identique à celle jusqu'ici étudiée (~ 1 nm), ces échantillons composent la série S4-Ox.

Nous avons reporté sur la Figure III.28 les profils SIMS de la concentration en oxygène en profondeur de ces trois plaques. Les profils des échantillons avec un oxyde chimique (trait bleu) et un oxyde natif (trait rouge) sont proches.

Le nettoyage au buffer HF limite l'épaisseur de l'oxyde natif à 0,3 nm. Dans ce cas, si l'oxygène provenait de l'atmosphère, l'épaisseur d'oxyde à traverser étant plus faible, une quantité plus importante d'oxygène devrait pénétrer dans le silicium. De plus, l'oxyde de 0,3 nm d'épaisseur contient une dose de 9×10^{14} atomes/cm², dose qui reste supérieure à celle mesurée dans les échantillons recuits à 3,6 J/cm² et 10 tirs ($\sim 1 \times 10^{13}$ atomes/cm²).

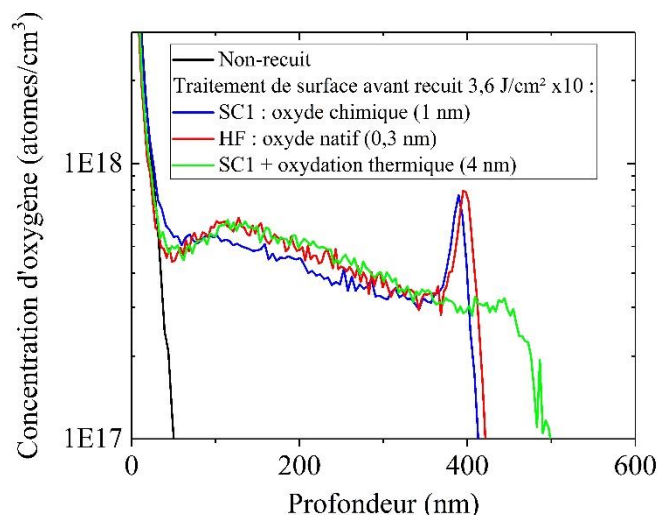


Figure III.28 : Profils SIMS de concentration en oxygène obtenus sur des échantillons de silicium (S4-Ox) soumis aux mêmes recuits (3,6 J/cm² et 10 tirs) avec des états de surface différents : un oxyde chimique de 1 nm, un oxyde natif de 0,3 nm et un oxyde thermique de 4 nm.

Dans le cas de l'échantillon avec un oxyde thermique, la diffusion de l'oxygène est supérieure de 80 nm par rapport à celle dans les échantillons avec oxydes natif et chimique.

L'oxydation thermique, étant réalisée à haute température, permet d'améliorer la qualité de l'interface SiO_2/Si (peu ou pas de contamination carbone). Les liaisons Si – C sont donc peu présentes contrairement au cas d'une oxydation sous air ambiant. On peut considérer que cette interface modifie la diffusion de l'oxygène dans le silicium fondu par le traitement laser. Dans cette hypothèse, il s'agit donc de s'intéresser à la concentration de carbone.

Le comportement des impuretés de carbone a été suivi, les spectres SIMS sont reportés sur la Figure III.29. Le spectre obtenu sur l'échantillon recuit avec 4 nm d'oxyde thermique est très proche de celui obtenu sur l'échantillon non recuit, la pénétration d'atomes de carbone est donc nulle ou limitée à une région proche de la surface du silicium.

Les deux spectres obtenus sur les échantillons avec oxyde natif montrent la présence de carbone et des profondeurs de diffusion très proches, légèrement plus faible pour l'échantillon dont la surface a été traitée au buffer HF. Cette différence peut s'expliquer par le traitement dans un environnement de salle blanche avec une atmosphère contrôlée. Par ailleurs, les concentrations dans une zone proche de la surface (de 0 à 250 nm) sont par contre similaires.

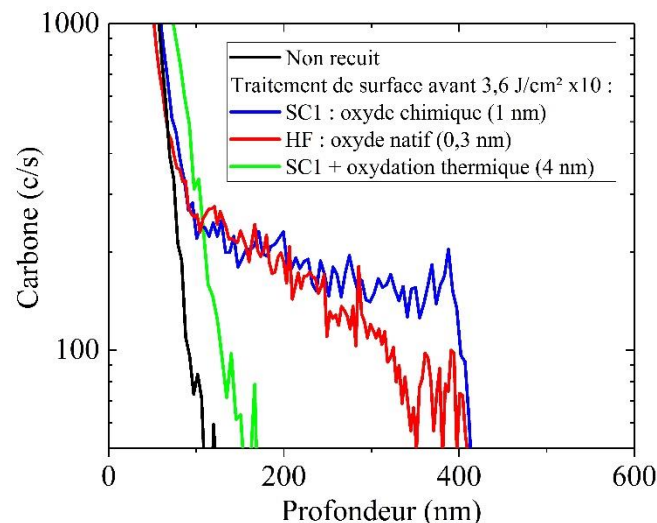


Figure III.29 : Profils SIMS de carbone obtenus sur des échantillons de silicium (S4-Ox) soumis aux mêmes recuits ($3,6 \text{ J/cm}^2$ et 10 tirs) avec des états de surface différents : oxyde natif de 0,3 et 1 nm et un oxyde thermique de 4 nm.

Ainsi, l'état de la surface avant recuit conditionne la présence ou non de carbone dans le silicium. Dans le cas de l'oxyde natif, des atomes de carbone sont piégés à l'interface SiO_2/Si , ces impuretés carbonées tout comme les impuretés d'oxygène pénètrent dans le silicium lors de la fusion. L'hypothèse que la contamination provient de l'interface SiO_2/Si semble se confirmer.

Ces mêmes échantillons ont été caractérisés en photoluminescence. Les spectres obtenus sont présentés Figure III.30. Le spectre de l'échantillon avec l'oxyde thermique en surface ne présente aucun pic excepté celui de la transition bande à bande du silicium. A contrario, les pics G-line et C-line sont observés sur les spectres obtenus sur les échantillons avec une couche d'oxyde natif en surface.

Ces résultats corroborent les résultats obtenus par SIMS.

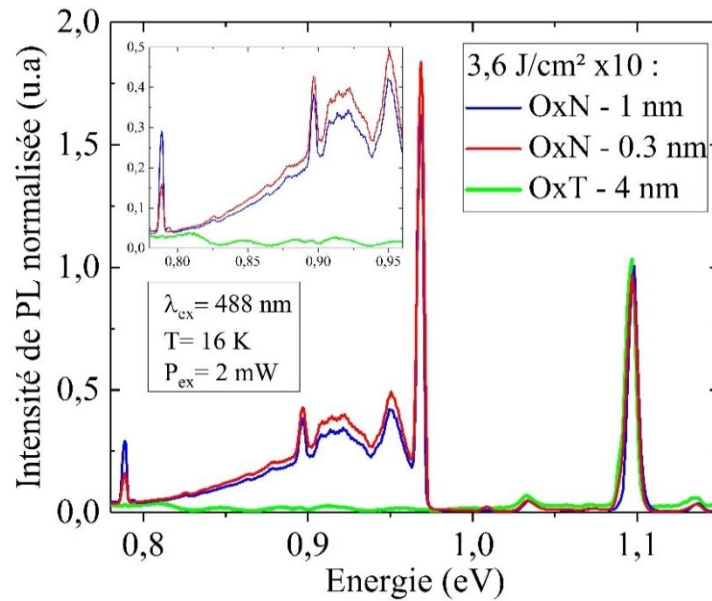


Figure III.30 : Spectres de photoluminescence obtenus sur des échantillons de silicium (S4-Ox) soumis aux mêmes recuits ($3,6 \text{ J/cm}^2$ et 10 tirs) avec des états de surface différents : oxyde natif « OxN » de 0,3 et 1 nm et oxyde thermique « OxT » de 4 nm.

III.5.3 Conclusion

Les différentes hypothèses sur l'origine des impuretés ont été discutées ; celle impliquant l'air ambiant a été écartée du fait de la similitude des profils SIMS obtenus sur des échantillons soumis à un même recuit dans différentes atmosphères. L'hypothèse la plus probable reste la seconde, c'est à dire une contamination venant de l'oxyde natif. Les calculs de doses d'oxygène présentes dans les échantillons recuits sont tout à fait compatibles avec une dose d'oxygène provenant de l'oxyde natif. Par ailleurs, les spectres simulés de diffusion d'oxygène dans le silicium concordent avec les spectres SIMS expérimentaux.

Afin de soutenir cette supposition, nous avons soumis au même traitement thermique des échantillons présentant des surfaces différentes (oxyde natif de 0,3 nm, oxyde chimique de 1 nm et oxyde thermique de 4 nm). Une augmentation de la pénétration de l'oxygène a clairement été observée dans le cas de l'échantillon avec l'oxyde thermique « propre », augmentation liée à l'absence d'impuretés de carbone. Nous avons donc conclu que la contamination d'oxygène et de carbone provient de la couche d'oxyde en contact avec le silicium liquide au cours du recuit.

III.6 Composition des précipités formés

Nous avons observé, par SIMS, la formation de précipités d'oxygène à partir d'une densité d'énergie égale à $6,8 \text{ J/cm}^2$. Cette formation a été observée lorsqu'un nombre trop important d'atomes d'oxygène est introduit dans le silicium. Il a été montré que les premiers précipités d'oxygène sont formés lors du refroidissement des lingots de silicium préalablement fondus pour la fabrication des plaques [13].

Or, un précipité d'oxygène localisé dans la région active d'un composant peut dégrader ses performances - oxyde de grille inhomogène, augmentation du courant de fuite, ... Il est donc primordial, pour notre étude, de comprendre la formation de ce type de défauts et d'en mesurer les conséquences.

III.6.1 Principe de formation

Kishino, *et. al* [14] ont étudiés la formation de précipités d'oxygène en présence d'impuretés de carbone. Ils considèrent qu'au début de la formation d'un précipité les impuretés sont libres (Figure III.31(a)), chaque atome de carbone agit comme un site de nucléation pour les atomes d'oxygène. Si le site de nucléation contient plus d'atomes d'oxygène que la solubilité limite, un précipité est formé (Figure III.31(c)). Plus la concentration de carbone est élevée plus la probabilité de formation de précipités est élevée. De plus, le traitement thermique favorise la formation d'agglomérats d'oxygène autour de l'atome de carbone, Figure III.31(b).

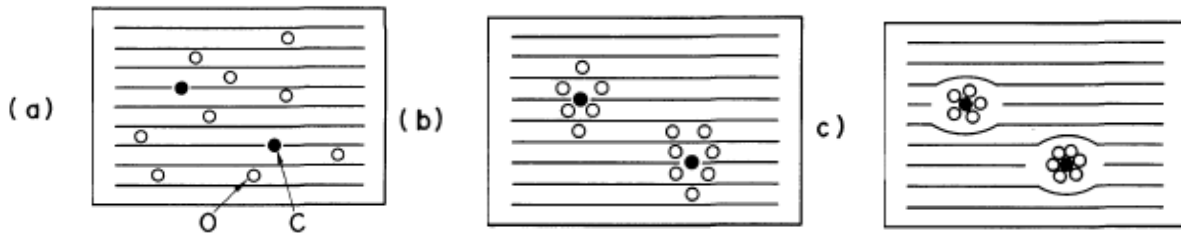


Figure III.31 : Schéma tiré de [14]: (a) atomes d'oxygène et de carbone dans le cristal, (b) formation des sites précurseurs des précipités d'oxygène autour des atomes de carbones, (c) précipité d'oxygène.

III.6.2 Limite de solubilité dans le silicium liquide

Dans le silicium, la limite de solubilité de l'oxygène est bien connue jusqu'à la température du point de fusion. A partir de cette température, le silicium entre dans la phase liquide et peu de mesures de solubilité ont été réalisées. H. Hirata et K. Hoshikawa [15] ont mesuré des valeurs de limite de solubilité entre 1698 et 1820 K, nous les avons reporté Figure III.33. La limite de solubilité augmente linéairement à partir du point de fusion T_M jusqu'à atteindre $8 \cdot 10^{18}$ atomes/cm³ à 1820 K.

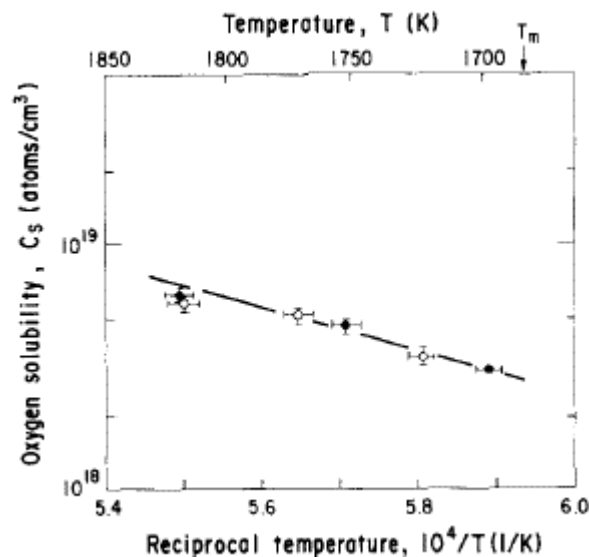


Figure III.33 : Limite de solubilité de l'oxygène dans le silicium liquide en fonction de la température [15].

A partir de ces mesures, ils ont pu extraire l'expression (III.4) de la solubilité limite C_S dans le silicium liquide par rapport à la température T .

$$C_S(T) = 4.10^{23} e^{\frac{-2.10^4}{T}} \quad (\text{III.4})$$

Pour être précis, il faut donc que nous prenons la température en phase liquide en compte pour vérifier la concordance avec la formation des précipités d'oxygène observés par SIMS. Nous allons donc utiliser cette relation pour calculer la limite de solubilité.

III.6.3 Comparaison avec les résultats SIMS

Nous nous appuyons sur :

- i) les spectres SIMS (Figure III.16) pour localiser les précipités d'oxygène qui se situent approximativement à 200 nm de profondeur dans les échantillons soumis à une densité d'énergie de 8 J/cm² et 10 tirs,
- ii) les simulations effectuées par l'entreprise SCREEN-LASSE, reportées Figure III.33 pour le cas du recuit à 8 J/cm², qui permettent de connaître les températures en profondeur,
- iii) l'équation (III.4),

pour calculer la solubilité limite de l'oxygène dans l'échantillon lors du recuit.

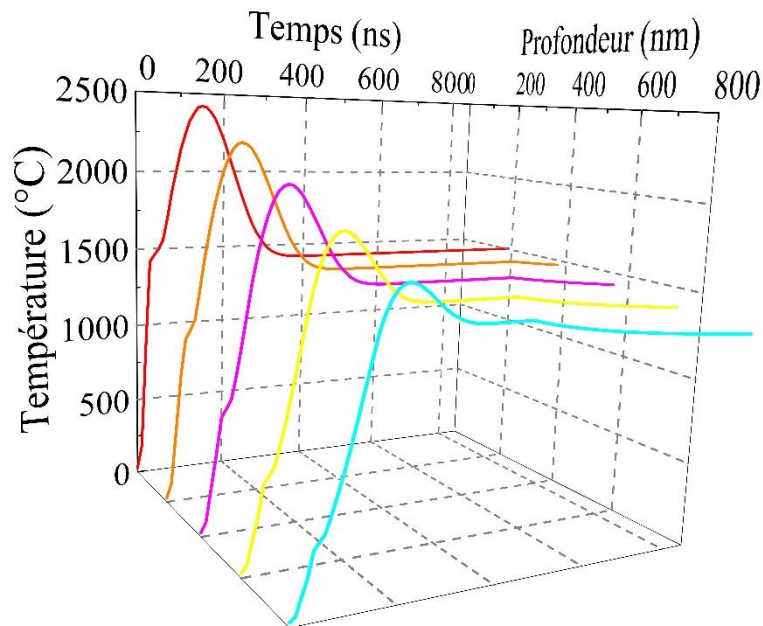


Figure III.33 : Simulations des températures en profondeur pendant le recuit avec une densité d'énergie de 8 J/cm².

La solubilité limite ainsi obtenue est comparée avec le profil SIMS correspondant sur la Figure III.34 ; une certaine différence est observée. Selon la relation (III.4), la concentration d'oxygène incorporée lors du recuit ne serait pas assez élevée pour former des précipités à 200 nm de profondeur. Nous avons donc cherché une autre explication à cette formation.

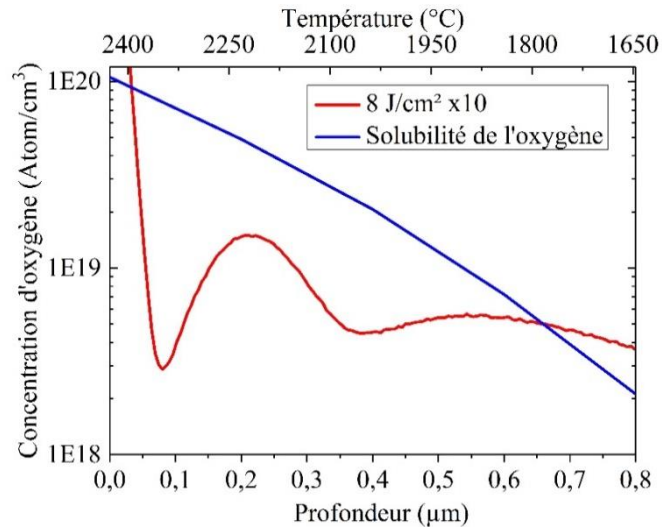


Figure III.34 : Variation de la solubilité limite de l'oxygène dans le silicium liquide calculée à partir de l'équation (3) (trait bleu) et profil SIMS d'oxygène obtenu pour un échantillon recuit à une densité d'énergie de 8 J/cm^2 et 10 tirs (trait rouge).

La comparaison de la concentration limite de l'oxygène dans du silicium liquide à la température de fusion ($C_s : 2.10^{18} \text{ atomes/cm}^3$) avec les spectres SIMS obtenus, Figure III.35, montre une bonne concordance entre l'apparition des précipités et la valeur de la limite de solubilité ($C_s : 2.10^{18} \text{ atomes/cm}^3$). Deux comportements de l'oxygène sont donc observés : la densité d'énergie de 4 J/cm^2 n'induit pas une concentration d'oxygène assez élevée pour former un précipité et le profil de l'oxygène est exponentiellement décroissant. Alors qu'une densité d'énergie supérieure à 6 J/cm^2 génère des concentrations supérieures à $5.10^{18} \text{ atomes/cm}^3$ et entraîne une diffusion en forme de « pic » avant de décroître exponentiellement. Le précipité a donc lieu à la température de fusion du silicium. Lors du recuit l'échantillon passe par deux fois à cette température : lors de la montée en fusion et au cours du refroidissement. Les deux hypothèses correspondantes sont :

- 1- si la concentration d'oxygène est supérieure à la solubilité limite lors du passage à la température de fusion, un précipité se forme et donc une partie des atomes d'oxygène sont immobilisés. L'autre partie reste libre et diffuse dans le matériau.
- 2- la limite de solubilité augmente avec l'augmentation de la température en phase liquide. La température s'élève rapidement jusqu'à une température pour laquelle la limite de solubilité atteinte est plus élevée que la concentration d'oxygène introduite. Lors du refroidissement, la température diminue rapidement jusqu'à la température de fusion pendant environ 500 ns, cas de l'échantillon recuit à 8 J/cm^2 . Durant ce « plateau » le précipité se forme prenant sa source dans le profil « gaussien » de diffusion de l'oxygène préalablement introduit.

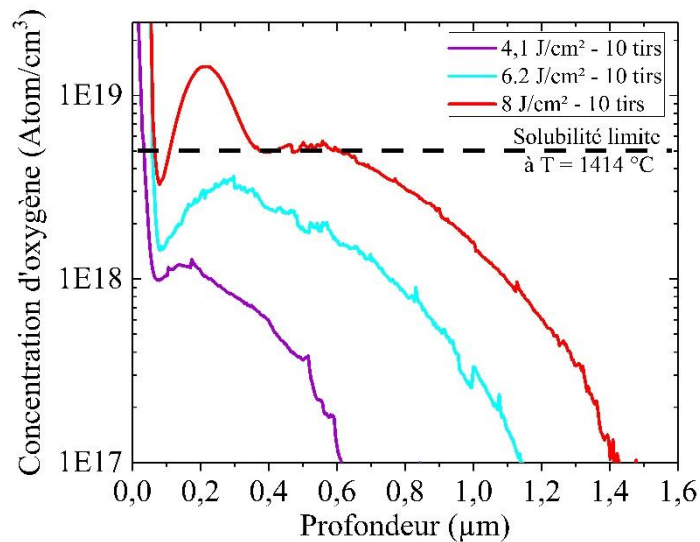


Figure III.35 : Profils SIMS d'oxygène en profondeur dans les échantillons recuits à des densités d'énergie de 4 à 8 J/cm² et 10 tirs. Le trait en pointillé représente la limite de solubilité de l'oxygène dans le silicium liquide au point de fusion du silicium ($T=1414$ °C).

Si une de ces hypothèses s'avère vraie, il se peut que l'activation des dopants pour réaliser une jonction ultra-dopée soit toujours limitée à la solubilité à la température de fusion.

III.6.5 Conclusion

Pour déterminer l'origine des impuretés de carbone et d'oxygène observés dans les échantillons recuits au laser, deux hypothèses sont proposées ; la première concerne l'atmosphère dans la chambre durant le recuit et la seconde, la couche en surface du silicium recuit.

Les profils SIMS d'oxygène obtenus pour les échantillons recuits sous deux atmosphères différentes (air et N₂) ne présentent aucune différence et nous amène à conclure que l'atmosphère durant le recuit ne peut être la source des impuretés. Cet argument est confirmé par le calcul de la diffusion de l'oxygène dans le SiO₂ qui ne peut traverser l'oxyde natif.

Pour la seconde hypothèse, les doses calculées à partir des profils SIMS sont compatibles avec la dose d'oxygène présente dans une couche d'oxyde natif de 1 nm d'épaisseur. Des simulations de diffusion de l'oxygène de la couche d'oxyde dans le silicium corroborent cette hypothèse. Une expérience supplémentaire avec des échantillons recuits avec différents états de surface nous a également permis de conforter cette hypothèse. En effet, pour un même recuit, une concentration d'oxygène plus faible et l'absence de diffusion d'impuretés de carbone sont observées dans les échantillons avec un oxyde thermique en surface. Ainsi, nous pouvons supposer que l'oxygène trouvé en profondeur dans les échantillons recuits provient de l'oxygène présent dans la couche d'oxyde.

Par ailleurs, nous avons discuté des précipités d'oxygène formés lors d'un recuit de 10 tirs à une densité d'énergie supérieure à 6,8 J/cm². Selon la littérature, la formation de précipités d'oxygène est liée à la présence d'atomes de carbone, or nous avons montré la présence de carbone dans les échantillons recuits au laser (Figure III.16). La comparaison de la limite de solubilité de l'oxygène dans le silicium liquide nous conduit à penser que la formation de précipité a lieu à la température de fusion du silicium.

III.7 Conclusion du chapitre

Tout d'abord, l'analyse des résultats de mesures par microscope optique et profilomètre optique a révélé un premier impact du recuit laser : la rugosité de surface augmente de 2,29 nm/J/cm² à partir d'une densité d'énergie de 5 J/cm². Pour des énergies plus faibles, la rugosité est en dessous de la limite de détection du profilomètre optique et est donc inférieure à 1 nm.

Les diverses analyses complémentaires ont permis d'identifier d'autres impacts du procédé de recuit laser. La PL et le FTIR ont révélé la formation de défauts C_i-C_o, C_i-O_i et Si-O-Si générés par le recuit laser et liés aux impuretés de carbone et d'oxygène. A partir de cette identification, le suivi en profondeur des impuretés correspondantes par spectroscopie de masse à ionisation secondaire a été effectué et a révélé une augmentation de la concentration de ces impuretés et de leur diffusion avec l'augmentation de la densité d'énergie du laser et/ou le nombre de tirs. A haute énergie laser, les profils de concentration d'oxygène montrent la présence d'un pic immobile (en concordance avec la solubilité limite de l'oxygène dans le silicium liquide) associé à des cavités de silicium observées par microscopie électronique en transmission.

L'origine de ces impuretés a été discutée et la mise en place d'expérimentations dédiées a permis de définir l'oxyde natif comme étant leurs sources. Les profils SIMS obtenus pour les échantillons recuits sous deux atmosphères différentes (air et N₂) n'ont présenté aucune différence. A contrario, des échantillons recuits avec différents états de surface nous ont permis de révéler une pénétration d'oxygène plus profonde et l'absence de diffusion d'impuretés de carbone pour des échantillons recuits avec un oxyde thermique en surface. Aussi, nous avons conclu que le carbone trouvé en profondeur dans les échantillons recuits provient de la contamination de l'oxyde pendant sa formation et l'oxygène prend sa source dans la couche d'oxyde. Par ailleurs, le mécanisme de formation des précipités d'oxygène nous a permis de comprendre que la présence de carbone facilite la formation de précipités et que, accompagnés d'atomes de silicium, ils créent des cavités.

Les défauts introduits lors du recuit laser ayant été identifiés, le second volet de cette étude qui sera abordé dans le chapitre suivant va éclairer sur l'impact du recuit laser sur les propriétés électriques de composants comportant une étape de recuit LTA. Les caractéristiques courant-tension de différentes diodes permettront donc d'évaluer l'impact électrique des défauts observés dans ce chapitre.

III.8 Références du Chapitre 3

- [1] V. P. Tolstoy, I. V. Chernyshova and V. A. Skryshevsky, "Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films", Wiley/Interscience, Hoboken, 2003.
- [2] A. Lazrak, "Etude par photoluminescence des centres associés à l'oxygène et au carbone dans le silicium", Thèse de doctorat, Université scientifique et médicale de Grenoble, 1984.
- [3] M. Tajima, H. Kiuchi, F. Higuchi, and A. Ogura, "Quantification of C in Si by photoluminescence at liquid N temperature after electron irradiation," *Applied Physics Express*, vol. 10, no. 4, p. 046602, 2017.
- [4] A. Borghesi, B. Pivac, A. Sassella, and A. Stella, "Oxygen precipitation in silicon", *J. Appl. Phys.*, vol 77, pp. 4169-4244, 1995.

- [5] Y. Yatsurugi, N. Akiyama and Y. Endo, "Concentration, Solubility, and Equilibrium Distribution Coefficient of Nitrogen and Oxygen in Semiconductor Silicon". *J. Electrochem. Soc.*, vol. 120(7) pp. 975-979, 1973.
- [6] Y.-J. Han, E. Franklin, A. Fell, M. Ernst, H. T. Nguyen, and D. Macdonald, "Low-temperature micro-photoluminescence spectroscopy on laser-doped silicon with different surface conditions," *Applied Physics A*, vol. 122, no. 4, 2016.
- [7] L. Reimer, "EELSpectroscopy: A Reference Handbook of Standard Data for Identification and Interpretation of Electron Energy Loss Spectra and for Generation Spectroscopic Images", Carl Zeiss, Electron Optics Division, 1992.
- [8] G. Mannino, V. Privitera, A. La Magna, E. Rimini, E. Napolitani, G. Fortunato, L. Mariucci, "Depth distribution of B implanted in Si after excimer laser irradiation", *Applied Physics Letters*, vol 86, 051909, 2005.
- [9] K. Hoh, H. Koyama, K. Uda, and Y. Miura, "Incorporation of Oxygen into Silicon during Pulsed-Laser Irradiation", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 19, No. 7, pp. 375-378, 1980.
- [10] M. Berti, L. F. Doná dale Rose, and A. V. Drigo, "Matrix atomic losses and oxygen incorporation under ruby-laser irradiation of silicon in gaseous atmospheres," *Physical Review B*, vol. 34, no. 4, p. 2346, 1986.
- [11] J. C. Mikkelsen Jr, "Selfdiffusivity of network oxygen in vitreous SiO₂", *Applied Physics Letters*, vol. 45, pp. 1187-1189, 1984.
- [12] G. Impellizzeri, E. Napolitani, R. Milazzo, S. Boninelli, M. Cuscunà, G. Fisicaro, A. La Magna, G. Fortunato, F. Priolo, and V. Privitera, "Role of oxygen on the electrical activation of B in Ge by excimer laser annealing", *Phys. Status Solidi A*, vol. 211, no. 1, pp. 122-125, 2014.
- [13] Y. Yoshida, "Defects and Impurities in Silicon Materials", Guido Langouche editors, Springer, 2015.
- [14] S. Kishino, Y. Matsushita, M. Kanamori and T. Iizuka, "Thermally Induced Microdefects in Czochralski-Grown Silicon: Nucleation and Growth Behavior", *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 21, no. 1, pp. 1-12, 1982.
- [15] H. Hirata and K. Hoshikawa, "Oxygen solubility and its temperature dependence in a silicon melt in equilibrium with solid silica", *Journal of Crystal Growth*, vol. 106, pp. 657-664, 1990.

Chapitre 4 : Impact du recuit laser sur les propriétés électriques

Dans le chapitre précédent, le suivi des modifications induites par le recuit laser par spectroscopies infrarouge, de masse à ionisation secondaire et de luminescence a permis d'avérer la présence d'oxygène et de carbone dans la zone fondue du matériau sous forme de complexes C_i-O_i , C_i-C_o , $Si-O-Si$. Nous avons également observé par microscopie électronique en transmission des précipités d'oxygène liés à des cavités dans une zone proche de la surface (~ 200 nm).

A ce stade de l'étude, il devient incontournable de s'intéresser à l'impact de ces défauts sur les performances électriques de structures à base de ce matériau recuit. Les profils SIMS ont en effet montré une concentration non négligeable d'impuretés pour des densités d'énergie élevées.

Dans ce chapitre, il nous semble tout d'abord pertinent d'analyser l'impact du recuit laser sur le niveau de dopage. Pour cela, nous avons choisi de caractériser par la technique de « *spreading resistance profiling* » (SRP) des échantillons silicium recuits au laser et non intentionnellement dopés. Dans un second temps, l'analyse des caractéristiques I(V) des diodes Schottky et PN permettent d'identifier les paramètres sensibles à l'impact du recuit laser et des défauts induits. Ces paramètres seront suivis selon diverses conditions de recuit (densité d'énergie, nombre de tirs ...) et leur distribution sera analysée. Enfin, une étude préliminaire par « *deep level transient spectroscopy* » (DLTS) sur des diodes Schottky est menée afin d'identifier les signatures des pièges présents dans les échantillons recuits au laser.

IV.1 Impact sur la concentration de dopants

Dans le Chapitre III, nous avons mis en évidence la présence d'oxygène et de carbone après un recuit nanoseconde, et ce, à des concentrations allant jusqu'à 1×10^{19} atomes/cm³. Dans un premier temps, nous nous sommes donc intéressés au rôle de ces défauts en tant que dopants dans les échantillons considérés. Pour cela, nous avons eu recours à la technique de SRP qui consiste à mesurer la résistance en fonction de la profondeur afin d'en extraire le profil de concentration des porteurs [1].

Des échantillons recuits avec des densités d'énergie de 1,7 à 8 J/cm² et 10 tirs pour deux températures différentes du support du substrat pendant le recuit (24 et 175 °C) ont été montés sur un bloc angulaire et rodés pour former un biseau. Deux sondes effectuent la mesure de la résistance en se déplaçant sur ce biseau avec un pas de mesure fixe. La résolution en profondeur des profils présentés Figure IV.1 est de 7 nm. La courbe noire représente la concentration des échantillons non recuits, elle est conforme à la résistivité fournie par le fournisseur des plaquettes (type N \sim 5-10 Ω .cm).

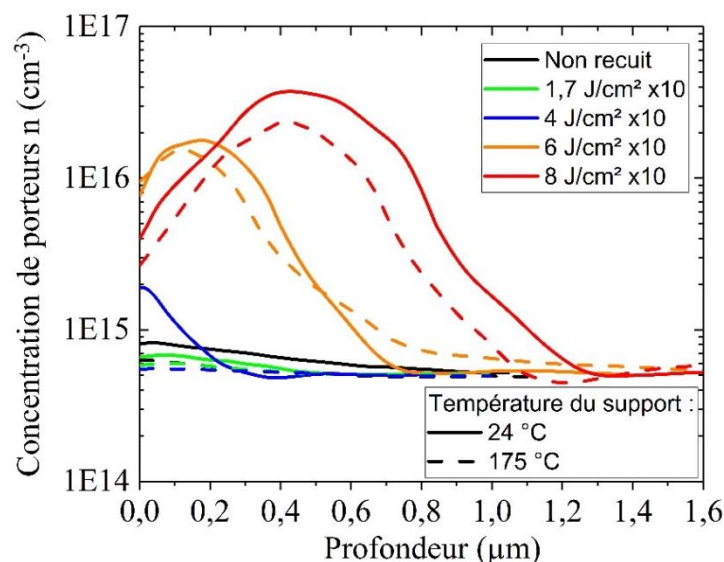


Figure IV.1 : Profils SRP de concentration de porteurs n dans les échantillons non recuit et recuits à 2, 4, 6 et 8 J/cm² avec 10 tirs.

Pour les échantillons recuits avec le support du substrat réglé à température ambiante (profils en traits pleins), la concentration de porteurs n'est pas modifiée pour des recuits laser avec des densités d'énergie inférieures à 4 J/cm². A cette densité, on note une augmentation de la concentration en surface jusqu'à 1×10^{15} cm⁻³, puis la concentration diminue jusqu'à atteindre la valeur nominale à 200 nm de profondeur. Pour les densités d'énergie de 6 et 8 J/cm², le profil présente une forme gaussienne avec un maximum respectivement de $1,5 \times 10^{16}$ cm⁻³ à 160 nm et 3×10^{17} cm⁻³ à 430 nm de profondeur. La concentration de porteurs atteint ensuite celle de l'échantillon non recuit à respectivement 770 et 1300 nm de profondeur pour les échantillons soumis à un recuit de 6 et 8 J/cm².

Pour ce qui est des échantillons portés à 175 °C pendant le recuit laser (profils en traits pointillés), le même comportement est observé excepté pour l'échantillon recuit à 4 J/cm² pour lequel aucune modification n'est observée. Les profils des échantillons recuits à une

densité d'énergie de 6 et 8 J/cm² présentent une forme gaussienne avec un maximum respectivement de $1,5 \cdot 10^{16}$ et $2,3 \cdot 10^{16}$ cm⁻³ à 120 et 410 nm de profondeur.

Ces analyses soulignent que des recuits à des densités d'énergie supérieures à 4 J/cm² modifient la concentration de porteurs initiale du matériau. La comparaison de la forme des profils des porteurs avec celles des profils SIMS d'oxygène reportés dans le Chapitre 3 (§III.4.1 p. 72) présente une similitude (forme gaussienne avec une diffusion dans toute la zone fondue).

D'après la littérature, nous savons que l'oxygène peut avoir un effet dopant de type n [2], nous pouvons donc émettre l'hypothèse que la modification de porteurs observée est liée à l'introduction d'oxygène. En se référant aux profils SIMS, le taux d'activation de la dose totale d'oxygène introduite serait de 0,3 %. Ce taux bien que faible est suffisant pour impacter de manière non-négligeable les propriétés des diodes comme le montreront les sections suivantes.

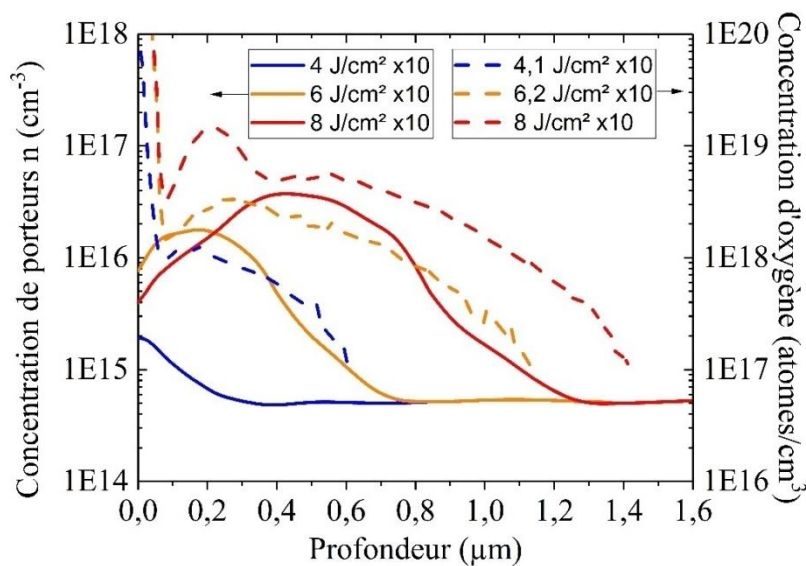


Figure IV.2 : Profils SRP de concentration de porteurs de type n (traits pleins) et profils SIMS d'oxygène (traits tirés) obtenus pour les échantillons recuits de 4 à 8 J/cm² et 10 tirs.

Le carbone suit également le même profil que la concentration de porteurs dans les échantillons recuits avec la température de support à 24 °C (§III.4.1 p.73), mais est dans une quantité moindre dans les échantillons recuits avec le support à 175 °C (§III.4.3 p.77). La comparaison des profils de porteurs entre les deux températures de support ne présente pas de comportement différent. Cette contestation permet d'avancer que sa contribution au dopage des échantillons est faible voire nulle.

IV.2 Impact du recuit laser sur les caractéristiques des diodes Schottky

Comme rapporté dans le Chapitre 1 (§I.2.2.2 p. 22), Privitera *et al.* [3] ont montré une dégradation du courant de fuite de transistor MOS recuits au laser par rapport à un recuit standard. Nous avons donc mené une étude similaire sur nos composants. Pour cela, nous avons dû adapter le procédé de fabrication de la diode Schottky (§II.2.2.1 p. 39) afin d'être en mesure d'observer l'impact du recuit laser.

IV.2.1 Effet de la densité d'énergie

Les diodes Schottky caractérisées pour cette section ont été soumises à des recuits laser de 1,7 à 8 J/cm² et 10 tirs. Les tracés linéaires (a) et semi-logarithmiques (b) des caractéristiques, mesurées à température ambiante sont présentées Figure IV.3 pour les diodes de 225 μm de rayon. En polarisation directe, elles présentent une caractéristique avec un seuil de tension de 0,1 V (+/- 0,005 V). En polarisation inverse (b), on observe trois comportements différents selon la densité d'énergie :

- à 1,7 J/cm², le courant de fuite suit celui de la diode de référence non-recuite sans montrer d'impact,
- à 4 J/cm² il présente une augmentation dès l'application d'une faible tension et,
- à 6 et 8 J/cm² une augmentation continue est observée à partir d'une faible tension en deux régimes pouvant être causée par une introduction de défauts dans la zone de charge d'espace à une profondeur donnée.

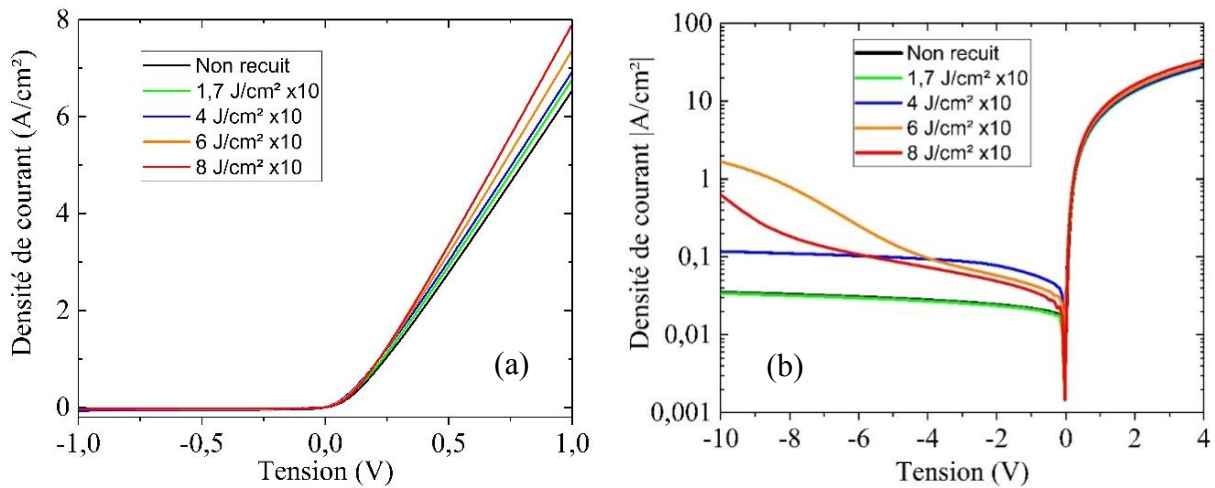


Figure IV.3 : Caractéristiques linéaire (a) et semi-logarithmique (b) de la valeur absolue de la densité de courant J en fonction de la tension V des diodes Schottky recuites au laser avec des densités d'énergies de 1,7, 4, 6 et 8 J/cm² et 10 tirs pour respectivement des tensions allant de -1 à 1 V et -10 à 4 V.

Dans cette section, nous nous intéressons tout d'abord aux principaux paramètres qui caractérisent les diodes Schottky en direct puis au courant inverse, dont une dégradation a bien été observée.

IV.2.1.1 En polarisation directe

Les mesures $I(V)$ permettent d'évaluer les paramètres tels que le facteur d'idéalité n et la hauteur de la barrière Φ_B en utilisant les équations suivantes :

$$I = I_S \exp\left(\frac{V}{n U_T}\right) \quad (\text{IV.1})$$

$$I_S = A^* T^2 S \exp\left(\frac{\Phi_B}{U_T}\right) \quad (\text{IV.2})$$

où I_S est le courant de saturation de la diode, U_T la tension thermodynamique (égale à kT/q soit 26 mV à 300 K), A^* la constante de Richardson (110 pour le silicium de type N) et S la section du composant. A partir du tracé semi-logarithmique en polarisation directe présenté

Figure IV.3, nous avons extrait le coefficient directeur et l'ordonnée à l'origine de la partie linéaire pour remonter au coefficient d'idéalité et à la hauteur de barrière.

Nous nous sommes tout d'abord attachés au coefficient d'idéalité, n . Les coefficients de ces mêmes diodes ont été extraits et reportés, sur la Figure IV.4, en fonction de la densité d'énergie du recuit.

Le facteur d'idéalité de la diode de référence est de 1,18. Pour les diodes exposées au recuit nanoseconde, n augmente progressivement avec la densité d'énergie du laser mais reste toutefois inférieur à 2. On peut donc en déduire que le courant de diffusion est prépondérant pour la diode de référence et que les deux contributions de courants (diffusion et recombinaison) sont présents pour les diodes avec recuit nanoseconde, le courant de recombinaison étant dominant pour le recuit à 8 J/cm^2 . L'augmentation du facteur d'idéalité avec l'augmentation de la densité d'énergie avait déjà été constatée par Ponpon *et al.* [4] sur des diodes Schottky.

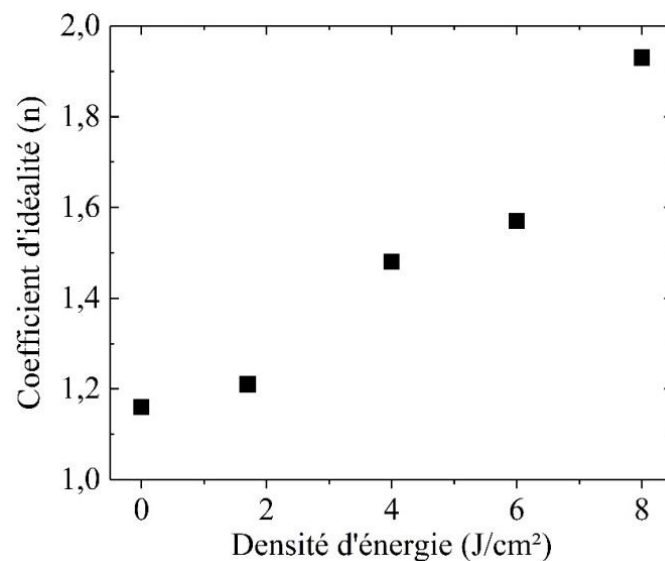


Figure IV.4 : Evolution du coefficient d'idéalité en fonction de la densité d'énergie pour 10 tirs.

Ces coefficients révèlent des courants de recombinaison dans la zone de déplétion via des défauts induits par le recuit laser. Ces défauts pourraient être liés soit :

- aux impuretés de carbone et d'oxygène situées à l'intérieur de la zone fondue et étudiées dans le Chapitre 3
- au mécanisme de recristallisation (lacunes...) dans ou hors de la zone fondue.

En effet, certaines études ont supposé la présence de défauts ponctuels à l'interface liquide/solide lors d'un recuit laser. Des simulations effectuées par Mannino *et al.* [5] ont permis d'avancer que des lacunes s'accumuleraient suite à un procédé multiples tirs. Son hypothèse est que, lors du premier tir, des lacunes seraient formées de part et d'autre de l'interface liquide/solide avec un profil de diffusion différent dans les zones fondue et non fondue (Fig. IV.5.a). Lors des tirs suivants, les lacunes du côté liquide seraient dissoutes alors qu'elles s'accumuleraient du côté solide (Fig. IV.15.b). Le profil final de la concentration de lacunes serait maximal à l'interface côté solide et s'étalerait jusqu'à la surface du matériau (Fig. IV.15.c). Toutefois cette hypothèse n'a jamais été vérifiée.

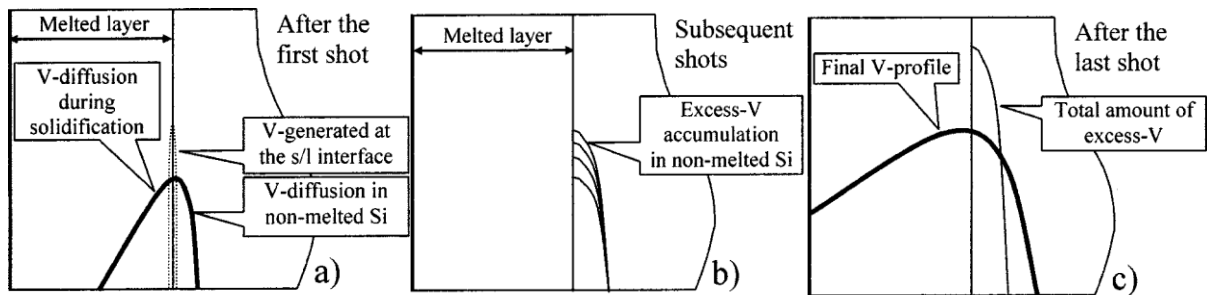


Figure IV.5 : Simulations de Mannino sur l'accumulation de lacunes à l'interface liquide/solide suite à un recuit multi-tirs. Tiré de [4].

Dans un second temps, nous avons extrait le courant de saturation (courant à 0 V) et calculé la hauteur de barrière pour chaque diode, ces paramètres sont présentés Figure IV.6. Les courants de saturation des diodes recuites sont proches de celui obtenu pour la diode non-recuite, la valeur médiane est de 0,013A/cm². Par conséquent, la hauteur de barrière égale à 0,525 eV ne varie que très peu, la variation est de +/- 0,015 soit moins de 3 %. La hauteur de barrière ne variant pas mais étant supérieure à la valeur théorique attendue (0,3 eV), nous pouvons conclure que la densité de charges à la surface est élevée (*fermi-level pinning*) mais qu'elle est identique pour toutes les diodes.

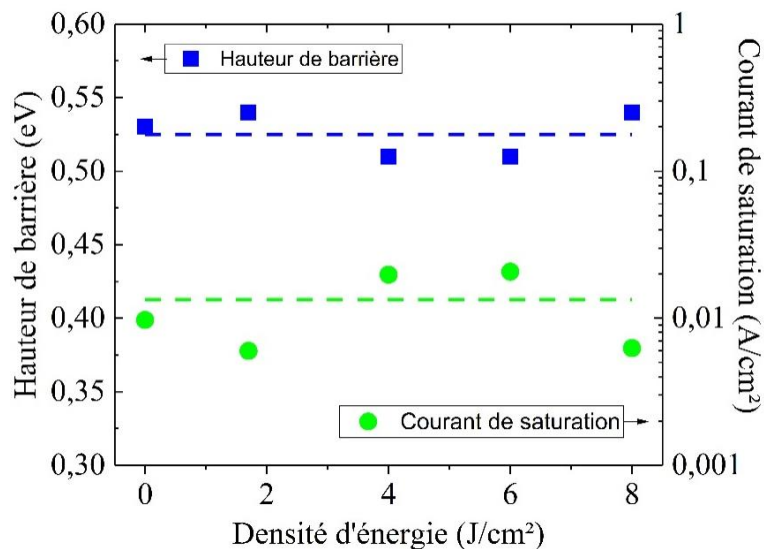


Figure IV.6 : Evolution de la hauteur de barrière et du courant de saturation en fonction de la densité d'énergie pour 10 tirs.

IV.2.1.2 En polarisation inverse

Le courant de fuite peut se décomposer en considérant la forme cylindrique de la diode par : le courant volumique J_A qui dépend de l'aire et le courant périmétrique J_P qui dépend de la surface latérale du cylindre [6]. Pour des diodes circulaires, la densité de courant J par rapport au ratio P/A devient

$$J = J_A + \frac{P}{A} J_P \quad (IV.3)$$

où P est le périmètre et A l'aire de la diode.

J_P étant lié essentiellement aux défauts introduits par le procédé de fabrication des diodes et J_A étant plus représentatif des défauts introduits pendant le recuit laser, plusieurs diodes Schottky de 25 à 225 μm de rayon ont été réalisées dans une région de même recuit

laser afin de s'affranchir des courants de fuite d'origine surfacique et de ne garder que la contribution dans le volume.

Nous nous appuyons sur l'échantillon de référence non-recuit et sur celui recuit à 8 J/cm² et 10 tirs pour discuter notre démarche. Après avoir relevé les courants de fuite pour une tension de -10 V de diodes de rayon différents, nous les reportons en fonction du rapport P/A sur la Figure IV.7. Une approximation linéaire permet de déterminer les deux paramètres d'intérêt : la pente J_P et l'ordonnée à l'origine J_A.

Les valeurs relevées sont J_P = 4,6x10⁻¹² A/cm² et J_A = 3x10⁻¹⁰ A/cm² pour la diode de référence et J_P = 2,7x10⁻⁷ A/cm² et J_A = 1,1x10⁻⁸ A/cm² pour la diode recuite . La comparaison de ces deux composantes montre que la contribution dominante pour la diode recuite est liée à l'état de surface des flancs de la diode d'où la nécessité de s'affranchir de J_P. Nous avons donc appliqué cette méthodologie à différentes diodes soumises au recuit nanoseconde pour en extraire les composantes J_A. Ces courants sont reportés sur la Figure IV.8 pour deux tensions appliquées de -1 et -10 V en fonction de la densité d'énergie.

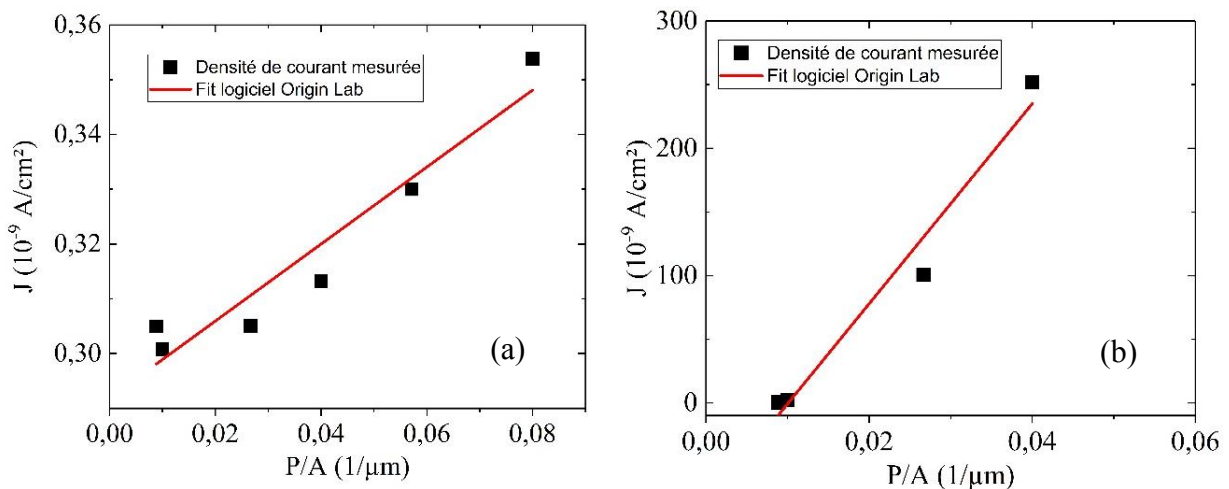


Figure IV.7 : Extraction des composantes J_A et J_P du courant de fuite des diodes de référence non-recuites (a -- valeurs identiques relevés sur 7 cellules de références différemment réparties sur la plaque) et recuites à 8 J/cm² et 10 tirs (b -- 2 cellules).

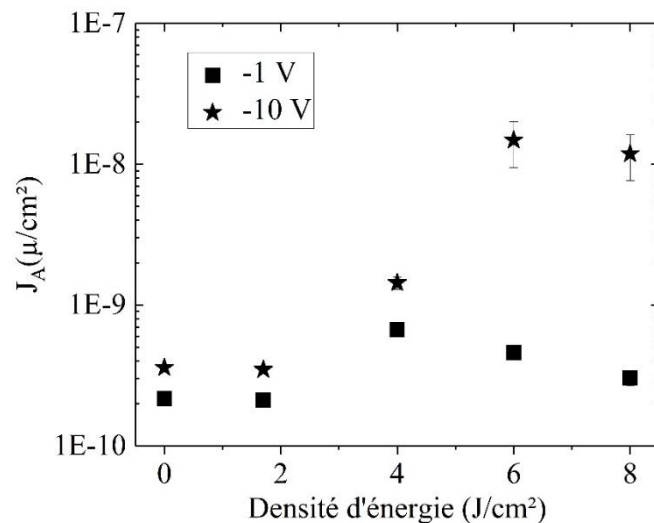


Figure IV.8 : Evolution de la composante J_A du courant de fuite obtenue pour V = -1 et -10 V en fonction de la densité d'énergie pour 10 tirs.

Pour une tension de -1 V, on observe une augmentation du courant de fuite pour une densité d'énergie de 4 J/cm². Au-delà de cette énergie, le courant de fuite diminue. Pour une tension de -10 V, une augmentation est également notée à partir d'une densité d'énergie de 4 J/cm², augmentation qui se poursuit jusqu'à une densité d'énergie de 6 J/cm². Pour cette tension, l'augmentation du courant de fuite par rapport à une tension de -1 V pour les diodes recuites à une densité d'énergie inférieure à 6 J/cm² semblent être causée par l'effet tunnel de la diode. Pour des densités d'énergie de 6 et 8 J/cm² l'augmentation est plus importante, quasiment de deux ordres de grandeurs par rapport à la référence.

Afin de comprendre la cause de cette augmentation, il faut localiser la zone sondée électriquement générant le courant mesuré. Pour cela, nous devons considérer la zone de charge d'espace et la mettre en regard de la zone fondue. La zone de charge d'espace pour une diode Schottky s'étend de la surface à la profondeur W définie par l'équation suivante :

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon_s V_{bi}}{qN_D}} \quad (IV.4)$$

où ϵ_s est la permittivité du silicium, V_{bi} est le potentiel de barrière, q est la charge élémentaire et N_D est la concentration de donneurs.

Dans notre cas, la concentration de dopants n'est pas uniforme à cause de l'introduction d'impuretés au cours du recuit laser, impuretés pouvant être actives comme montré au §IV.1 (p. 92). Nous avons donc tenu compte des profils obtenus par les mesures SRP pour chaque échantillon lors de simulations des zones de charge d'espace (Annexe 4 p. 123) avec le logiciel TCAD Sentaurus [7]. Les profondeurs W de différentes diodes, sans et avec recuits, obtenues pour différentes tensions sont représentées Figure IV.9.

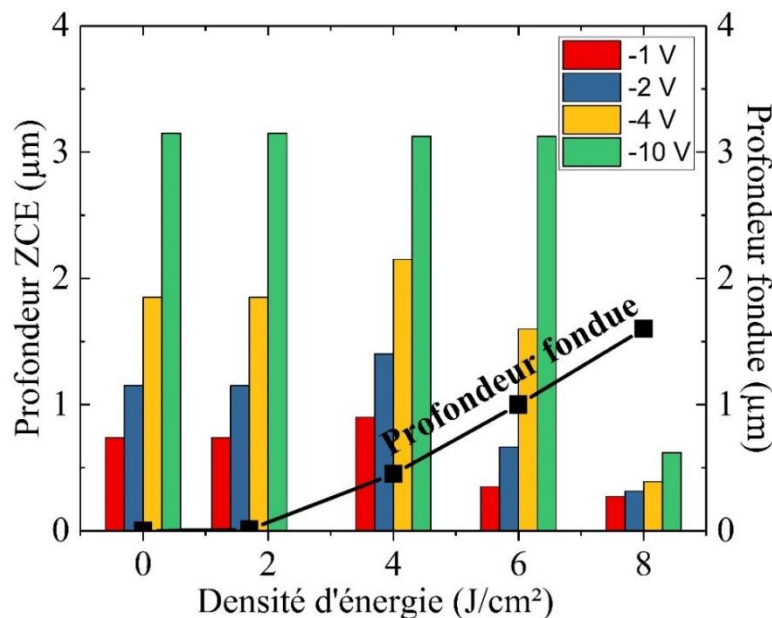


Figure IV.9 : Simulation des zones de charge d'espace pour différentes tensions (-1, -2, -4 et -10 V) selon les profils de concentration obtenues par SRP pour chaque diode.

Sur cette figure est également reportée, pour comparaison, la profondeur fondue pour chaque énergie concernée. Tout d'abord, il apparaît que pour les densités d'énergie inférieures ou égales à 4 J/cm², le recuit laser a un faible impact sur la profondeur de déplétion de la zone de charge d'espace ce qui permet avec une tension de -1 V de sonder toute la zone fondue.

Pour des densités d'énergie de recuit plus élevées (6 et 8 J/cm²), cette même tension appliquée ne suffit pas à sonder jusqu'à l'interface liquide/solide ; la modification du profil de concentration liée à l'introduction des impuretés (cf Figure IV.1) se traduit donc par une diminution de la zone de charge d'espace.

Cette confrontation ZCE / zone fondue nous a permis d'aller vers une interprétation des tendances relevées sur la Figure IV.8 :

- aucune dégradation n'est visible pour la diode recuite à 1,7 J/cm² par rapport à celle de référence non-recuite. Pour une polarisation de -1 V, la zone de charge d'espace est constituée seulement de 1 % de la zone fondue. Or, nous savons, d'après l'étude menée au Chapitre 3, que pour cette énergie la densité de défauts est la plus faible. Cette densité n'est donc pas assez élevée pour impacter le courant de fuite. Ce même constat est fait pour une tension de -10 V.

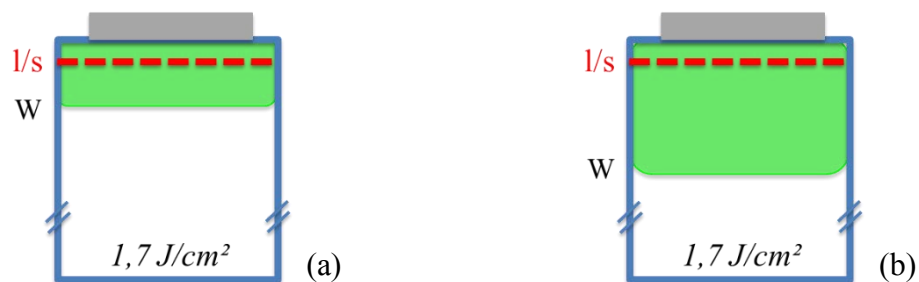


Figure IV.10 : Comparaison de la zone électriquement sondée en vert avec la profondeur de l'interface liquide solide (l/s) en rouge pour une densité d'énergie de 1,7 J/cm² et une polarisation de -1 V (a) et -10 V (b).

- pour une densité d'énergie de 4 J/cm², la dégradation du courant de fuite par rapport à la diode de référence est visible pour des tensions de -1 et de -10 V. Les courants mesurés pour ces deux tensions sont assez proches. Ceci s'explique par le fait que dès une polarisation de -1 V, la zone sondée constitue 50 % de la zone fondue et qu'à cette densité d'énergie plus de défauts sont générés.

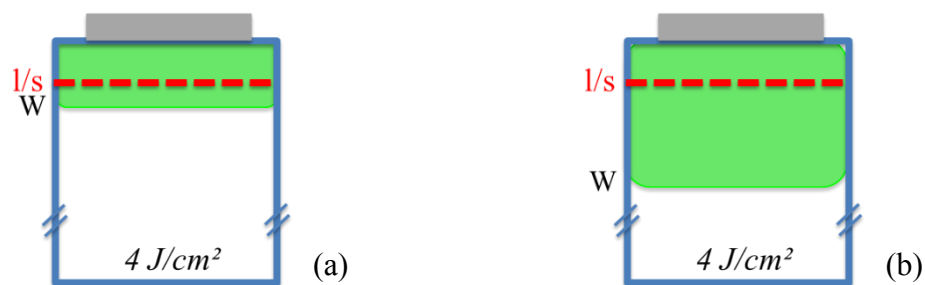


Figure IV.11 : Comparaison de la zone électriquement sondée en vert avec la profondeur de l'interface liquide solide (l/s) en rouge pour une densité d'énergie de 4 J/cm² et une polarisation de -1 V (a) et -10 V (b).

- la diminution du courant de fuite pour une polarisation de -1 V dans le cas de la diode recuite à 6 J/cm² s'explique par la diminution de la zone sondée électriquement : les impuretés engendrent une diminution de la zone de charge d'espace de ~ 600 nm ne couvrant plus toute la zone fondue. Cette diminution est telle que la zone de charge d'espace devient même plus faible que la zone fondue lors du recuit à 4 J/cm² pour

laquelle cette zone est totalement sondée avec une tension de -1 V. Une polarisation de -10 V permet d'étendre la zone électriquement sondée au-delà de l'interface liquide/solide et permet de voir tous les défauts. Dans ce cas, une augmentation du courant de fuite est observée par rapport à celle recuite à 4 J/cm², confirmant l'augmentation de la densité de défauts avec la densité d'énergie.

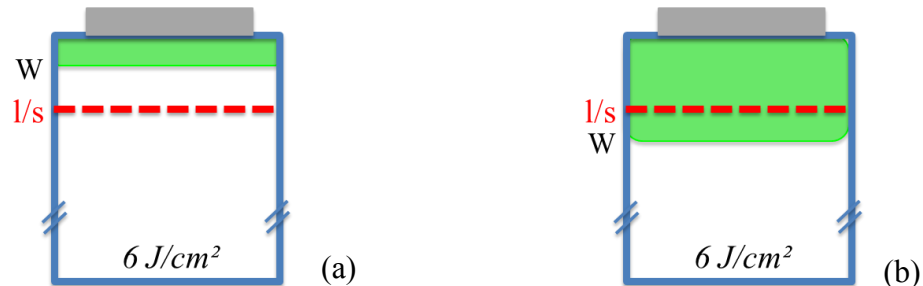


Figure IV.12 : Comparaison de la zone électriquement sondée en vert avec la profondeur de l'interface liquide solide (l/s) en rouge pour une densité d'énergie de 6 J/cm² et une polarisation de -1 V (a) et -10 V (b).

- pour la diode soumise à un recuit à 8 J/cm², la zone de charge d'espace pour une tension de -1 V est sensiblement inférieure à celle de l'échantillon recuit à 6 J/cm² impliquant une légère diminution du courant de fuite. La polarisation de -10 V de cette diode, ne permet pas d'étendre la zone de charge d'espace jusqu'à l'interface liquide/solide. Cependant, nous pouvons imaginer que la densité de défauts dans cet échantillon est importante, donc le fait d'étendre la zone sondée électriquement a pour effet d'augmenter le courant de fuite.

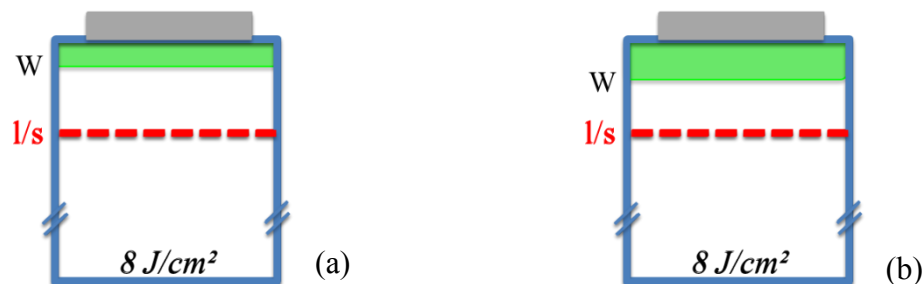


Figure IV.13 : Comparaison de la zone électriquement sondée en vert avec la profondeur de l'interface liquide solide (l/s) en rouge pour une densité d'énergie de 8 J/cm² et une polarisation de -1 V (a) et -10 V (b).

Le courant de fuite des diodes recuites au laser est donc dégradé à partir d'une densité d'énergie de 4 J/cm². De la discussion ci-dessus, nous pouvons affirmer que les défauts sont présents dans toute la zone fondue et que leur densité augmente avec la densité d'énergie.

IV.2.2 Impact du nombre de tirs

Il s'agit maintenant d'évaluer l'impact du nombre de tirs sur le courant de fuite. Dans ce but, nous avons caractérisé les diodes recuites à une densité d'énergie de 6 J/cm² (Figure IV.14) avec 1, 3, 5 et 10 tirs pour deux tensions inverses appliquées de -1 et -10 V.

L'impact du recuit laser est visible dès le premier tir pour les deux tensions. Pour une tension de -1 V, le courant de fuite augmente et reste constant ($\sim 4,5 \times 10^{-10}$ A/cm²) avec la

succession de tirs. Pour une polarisation de -10 V, le courant de fuite augmente avec la première impulsion laser à $3,6 \times 10^{-9}$ A/cm² puis après 3 tirs à $1,2 \times 10^{-8}$ A/cm² et se stabilise à cette valeur ($\pm 2 \times 10^{-9}$) au-delà. Ainsi, l'augmentation du nombre de tirs n'engendre pas de modification du courant de fuite pour une polarisation de -1 V et engendre une légère augmentation de 1 à 3 tirs avant de se stabiliser. Nous pouvons donc conclure que les défauts électriquement actifs ne s'accumulent pas lors d'un recuit à multiple tirs. Par conséquent, les défauts sont dissouts entre chaque tir puis reformés pendant la recristallisation au contraire du comportement présenté par les impuretés d'oxygène et de carbone.

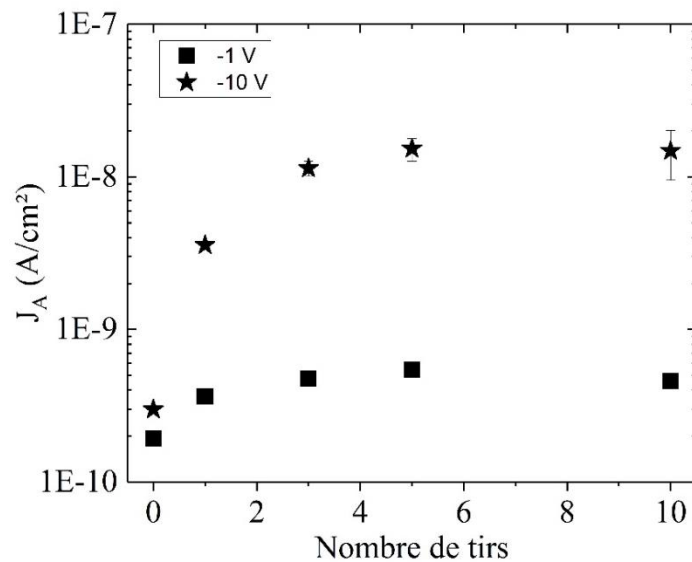


Figure IV.14 : Evolution du courant de fuite J_A en fonction du nombre de tirs pour des tensions appliquées de -1 et -10 V d'une diode recuite à une densité d'énergie de 6 J/cm².

De notre liste de défaut possiblement impactant le courant de fuite nous pouvons donc exclure que la contribution dominante soit liée aux impuretés d'oxygène et de carbone. Les défauts seraient donc liés au mécanisme de recristallisation.

IV.2.3 Conclusion

Le suivi des paramètres d'intérêt extraits des caractéristiques I(V) des diodes Schottky en fonction de la densité d'énergie a permis de suivre l'impact du recuit laser sur le facteur d'idéalité des diodes et sur le courant de fuite. Le coefficient d'idéalité est dégradé avec l'augmentation de la densité d'énergie laissant présager un courant de fuite dominé par un mécanisme de génération/recombinaison pour les hautes densités d'énergies. L'analyse du courant de fuite a permis de confirmer que des défauts induits par le recuit laser étaient électriquement actifs, et que leur densité augmente avec la densité d'énergie.

La composante volumique J_A du courant de fuite augmente dès le premier tir et n'est pas influencée par l'accumulation du nombre de tirs, excepté une légère augmentation observée entre 1 et 3 tirs pour une polarisation de -10 V. Les défauts électriquement actifs ne s'accumulent donc pas entre chaque tir et ont un comportement différent des défauts à l'oxygène et au carbone étudiés jusqu'ici.

IV.3 Localisation des porteurs en profondeur

IV.3.1 Par la caractérisation de diodes Schottky sur marches

Grace à l'étude des caractéristiques I(V) des diodes Schottky développée dans le paragraphe précédent, la présence de défauts électriquement actifs après un recuit laser a été démontrée. Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à leur distribution en profondeur. Pour cela, nous avons tout d'abord comparé, Figure IV.15, la composante J_A du courant de fuite des diodes Schottky réalisées en surface de la plaque avec celles réalisées sur des marches de silicium gravées à 50 nm de la surface. Aucune différence notable n'est à noter entre les composantes J_A des diodes de références (surface) et de celles des diodes en profondeur. Ainsi, ce résultat confirme que les défauts identifiés et localisés (forte densité dans une région proche de la surface) par spectroscopie de photoluminescence majoritairement en surface (~ 20 nm) et discutés dans le Chapitre 3 (§III.3 p. 69) contribuent peu ou pas à la dégradation du courant de fuite.

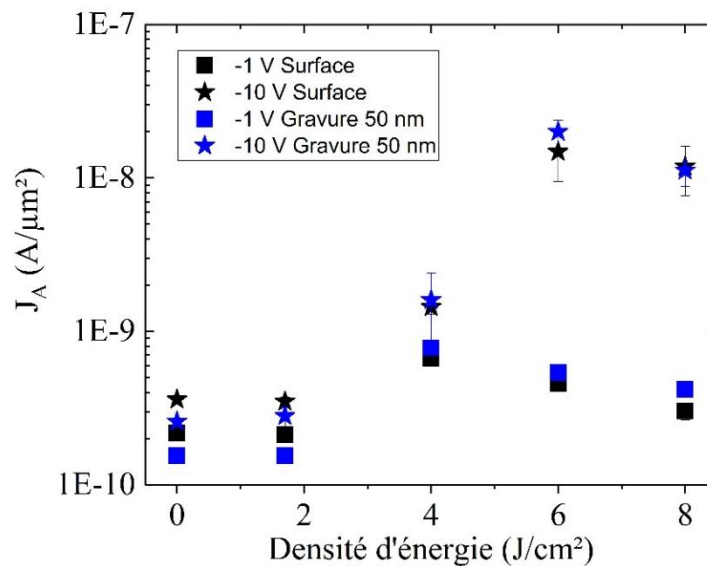


Figure IV.15 : Comparaison de l'évolution du courant de fuite J_A en fonction de la densité d'énergie entre des diodes non-gravées et gravées à 50 nm de profondeur.

Nous nous penchons ensuite sur le comportement des courants de fuite des diodes réalisées en surface et sur les marches gravées à 400 nm de la surface dont le paramètre J_A est reporté sur la Figure IV.16.

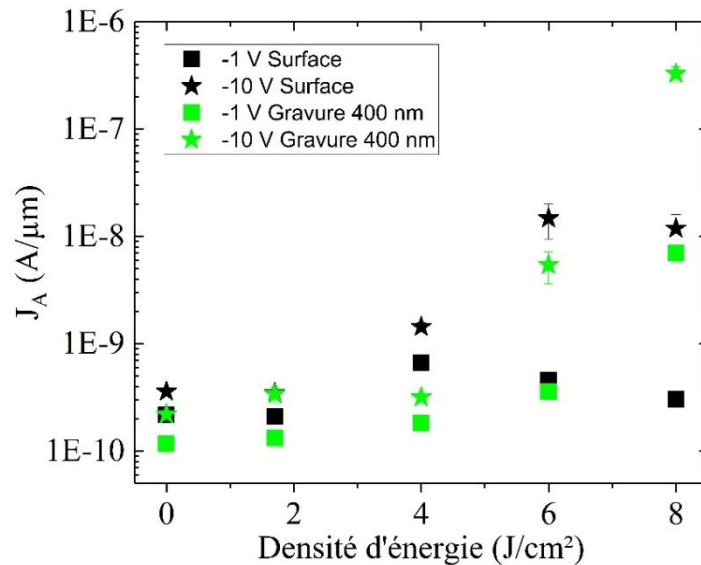


Figure IV.16 : Comparaison de la composante J_A du courant de fuite en fonction de la densité d'énergie entre des diodes non-gravées et gravées à 400 nm de profondeur pour deux tensions appliquées.

Si on considère les composantes J_A du courant de fuite mesurées sur la diode de référence et celle soumise à une densité de 1,7 J/cm² aucune différence n'est observée. Pour une densité d'énergie de 4 J/cm², le courant de fuite est diminué pour les deux polarisations et est semblable aux courants obtenus à des densités d'énergie inférieures. Ce résultat s'explique par le fait que pour cette énergie, toute la zone fondue a été gravée et qu'aucun défaut hors de cette région ne perturbe le courant de fuite.

Pour des densités d'énergie supérieures, des variations de J_A sont observées entre les diodes de référence et celles réalisées à 400 nm de la surface. Pour ces diodes, la gravure de 400 nm change de façon non négligeable la profondeur de la zone de charge d'espace pour les deux tensions -1 et -10 V. Nous avons donc simulé la zone de charge d'espace pour ces deux tensions en retirant les 400 premiers nanomètres du profil de concentration. Les résultats obtenus avant et après gravure sont reportés sur la Figure IV.17.

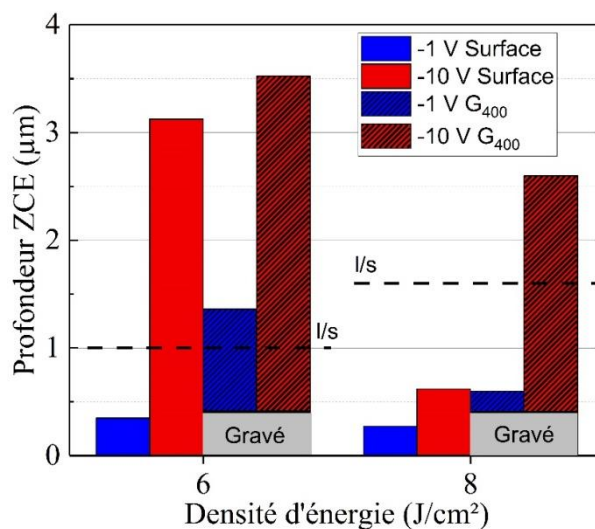


Figure IV.17 : Simulation des zones de charge d'espace pour des polarisations de -1 et -10 V pour les diodes en surface et à 400 nm de la surface, soumises à des densités d'énergies de 6 et 8 J/cm². Les pointillés marquent l'interface liquide/solide (l/s).

Si on considère la diode recuite à une densité d'énergie de 6 J/cm^2 polarisée à une tension de -1 V , la zone de charge d'espace s'étend jusqu'à une profondeur ($1 \text{ }\mu\text{m}$) au-delà de l'interface liquide/solide, le courant de fuite est identique pour les deux diodes. Ce résultat n'est pas cohérent avec les mesures précédentes, nous nous attendions en sondant électriquement $1,3 \text{ }\mu\text{m}$ (soit 600 nm de zone fondue) à une augmentation du courant de fuite par rapport à la diode de référence (360 nm de zone fondue sondée électriquement). L'explication peut venir de l'approximation du calcul de la zone de charge d'espace par TCAD Sentaurus [7] ou à une erreur de mesure. Pour une tension de -10 V , le courant de fuite de la diode à 400 nm de la surface est inférieur à celui de la diode réalisée à la surface. Ce comportement s'explique par le fait que seule une partie de la zone fondue a été retirée lors de la gravure ; la zone de charge d'espace s'étale donc dans une partie supplémentaire de la zone solide.

La diode soumise à une densité de recuit de 8 J/cm^2 et située à 400 nm de la surface voit sa composante J_A augmenter par rapport à celle réalisée en surface lorsqu'elle est polarisée à -1 V . Ce comportement laisse présager une distribution non-uniforme des défauts électriquement actifs avec une densité plus élevée en profondeur qu'en surface. Pour une tension de polarisation de -10 V , la zone de charge d'espace s'étend au-delà de l'interface liquide/solide et montre une forte augmentation du courant de fuite. Ce résultat nous conforte dans l'idée que la densité de défauts augmente significativement lors d'un recuit à 8 J/cm^2 .

La méthodologie mise en œuvre ci-dessus permet de conclure sur la localisation des défauts induits par le recuit nanoseconde. La comparaison des résultats obtenus sur les diodes en surface et en profondeur confirme que les défauts électriquement actifs sont distribués dans toute la zone fondue et en densité plus élevée dans la zone proche de l'interface liquide/solide.

Dans la section suivante, nous nous sommes intéressés à la qualité cristalline de la partie non-fondue lors du recuit et de l'interface.

IV.3.2 Par la caractérisation des diodes PN

Les simulations de Mannino *et al.* [5], discuté dans la section IV.2, ont avancé la présence de lacunes distribuées dans la zone fondue à partir de l'interface liquide/solide. Cette hypothèse pourrait expliquer l'augmentation du courant de fuite présenté par les diodes Schottky, courant plus important en profondeur qu'à la surface. Une autre information fournie par ces simulations est que les lacunes s'accumuleraient au-delà de l'interface liquide/solide côté solide lors d'un recuit multi-tirs. La caractérisation des diodes PN va permettre d'évaluer l'impact du recuit dans la partie solide.

Les diodes réalisées pour cette étude consistent en une première étape d'implantation suivie d'un recuit d'activation pour former une jonction P de profondeur $1,4 \text{ }\mu\text{m}$ (x_j) suivie d'une seconde étape constituée du recuit laser de densités d'énergie de $1,7$, 4 , 6 et 8 J/cm^2 . Lors des recuits, les dopants sont redistribués dans la zone fondue jusqu'à l'interface liquide/solide. La zone sondée électriquement n'est donc pas perturbée pour des profondeurs fondues inférieures à $1,4 \text{ }\mu\text{m}$. C'est le cas pour des densités d'énergies de $1,7$, 4 et 6 J/cm^2 . Pour une diode soumise à un recuit de densité d'énergie de 8 J/cm^2 , la jonction x_j est modifiée car la profondeur fondue est supérieure à la jonction P initiale. Les dopants sont donc redistribués jusqu'à $1,6 \text{ }\mu\text{m}$ et la zone sondée électriquement en inverse commence à partir de

l'interface liquide/solide. La Figure IV.18 schématise la profondeur fondue pour chaque énergie par rapport à la profondeur de la jonction PN.

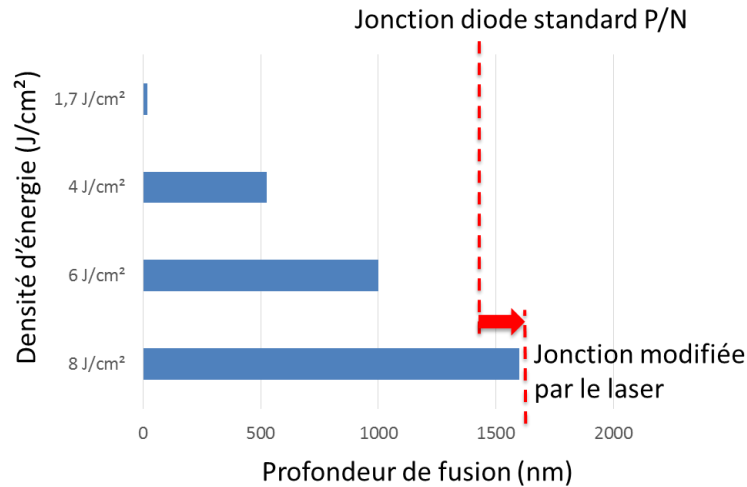


Figure IV.18 : Profondeur de la zone fondue en fonction de la profondeur de la jonction P/N pour des densités d'énergies de 1,7, 4, 6 et 8 J/cm².

Nous avons donc comparé les courants de fuite obtenus, pour une tension appliquée de -3 V sur des diodes PN soumises à des densités d'énergies de 1,7 à 8 J/cm² et pour 1, 3, 5 et 10 tirs. La compilation des résultats est reportée respectivement Figure IV.19 (a) pour une plaque CZ et Figure IV.19 (b) pour une plaque avec une couche épitaxiée de 3 μm.

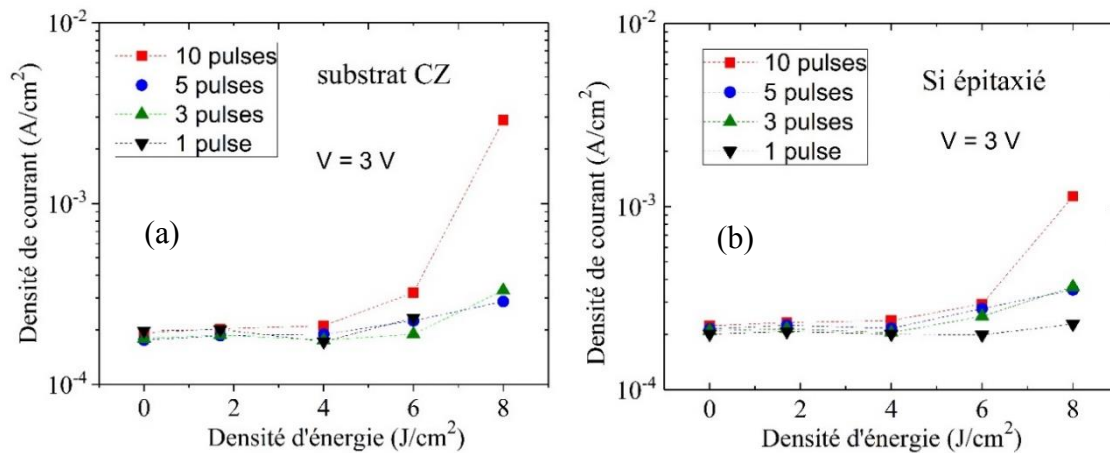


Figure IV.19 : Densité de courant à une tension de -3 V pour des recuits de 1,7 à 8 J/cm² et avec 1 à 10 tirs sur une plaque CZ (a) et sur une plaque CZ avec une couche épitaxiée (b).

La comparaison des courants de fuite obtenus sur les diodes des deux plaques ne montre pas de comportement différent. Pour les densités d'énergie inférieures à 6 J/cm², la zone de charge d'espace s'étend au-delà de la jonction fondue et ne présente pas d'augmentation du courant. Pour une densité d'énergie de 6 J/cm², une légère augmentation du courant de fuite est observée lors d'un recuit de 10 tirs. L'augmentation de la densité de courant obtenue traduit une perturbation due aux défauts situés dans la zone de déplétion qui se situe à 400 nm de l'interface liquide/solide. Pour les échantillons recuits à 8 J/cm², une augmentation significative du courant de fuite est observée, laissant présager la formation de défauts à l'interface. La zone de charge d'espace se déplete majoritairement du côté N (solide) et minoritairement (78 pm pour une tension de -3 V) du côté P (liquide). L'hypothèse de

Mannino selon laquelle le nombre de tirs entraîne une accumulation de lacunes du côté solide semble se vérifier.

Les caractérisations des diodes Schottky et des diodes PN ont permis de situer des défauts électriquement actifs respectivement dans la zone fondue et à l'interface liquide/solide. La densité de défauts dans la zone fondue, formés suite au dernier tir, semble avoir un impact électrique plus important que celle des défauts accumulés à l'interface (pas d'augmentation du courant de fuite des diodes Schottky lors d'un recuit multi-tirs).

Le profil de distribution des défauts électriquement actifs pourrait donc ressembler, dans le cas d'un recuit à 6 J/cm^2 et 10 tirs, au profil schématisé Figure IV.20.

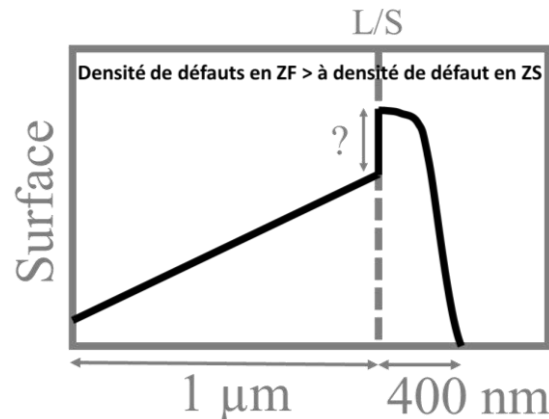


Figure IV.20 : Profil de distribution des défauts électriquement actifs reflétant les courants de fuite des diodes Schottky et PN. (ZF pour zone fondue et ZS pour zone solide).

IV.3.3 Conclusion

Tout d'abord, nous nous sommes intéressés aux caractéristiques I-V des diodes Schottky, qui ont révélé une dégradation du coefficient d'idéalité et du courant de fuite avec l'augmentation de la densité d'énergie montrant un impact du recuit laser sur les propriétés électriques des diodes. Nous avons pu observer que la formation de défauts dans la zone fondue du silicium se fait lors du dernier tir, pour un recuit à plusieurs tirs au contraire de la formation des défauts observés dans le Chapitre 3 (rappel PL défaut qui augmente avec le nombre de tirs). Les complexes C_i-O_i , C_i-C_o et $Si-O-Si$ identifiés dans le Chapitre 3 ne contribuent donc pas ou peu à l'augmentation du courant de fuite.

Dans un second temps, nous sommes intéressés aux caractéristiques I-V des diodes PN afin d'observer la formation de défauts à partir de l'interface liquide/solide et au-delà. Cette comparaison a permis d'observer une légère augmentation du courant de fuite lorsque la zone sondée électriquement est proche de l'interface liquide/solide suggérant une densité de défauts faible. Lorsque la zone sondée électriquement commence à partir de l'interface liquide/solide, une augmentation du courant de fuite avec l'augmentation du nombre de tirs a été observée. Ces résultats permettent d'appuyer les simulations proposées dans une étude de Mannino sur la distribution de défauts électriquement actifs. Ces défauts ponctuels sont formés lors de la recristallisation à partir de l'interface liquide/solide dans la zone fondue lors du dernier tir et s'accumulent à l'interface avec la succession de tirs.

Nous avons donc localisé les défauts électriquement actifs ; il s'agit donc maintenant de les identifier. La spectroscopie de DLTS nous a paru la méthode de choix.

IV.4 Identification des pièges

Dans cette partie, nous nous intéressons aux défauts révélés lors de l'étude menée sur les diodes Schottky au paragraphe IV.2. L'étude préliminaire discutée dans cette section a pour objectif d'obtenir les signatures typiques des spectres DLTS pour un échantillon recuit au laser et rapproche ces pics à des pièges identifiés dans la littérature via leurs énergies d'activation et leurs sections efficaces.

Les premières expériences DLTS ont été effectuées, dans une gamme de tensions de -4 à 0 V, sur l'ensemble des diodes Schottky soumises à diverses densités d'énergie et 10 tirs. La zone de charge d'espace dépendant des polarisations est à confronter avec la profondeur fondue (Figure IV.9).

La Figure IV.21 présente les spectres obtenus pour les diodes Schottky soumises à des densités d'énergie de 0, 1,7, 4, 6 et 8 J/cm² avec 10 tirs. Pour la diode de référence, le spectre ne présente aucun pic. Plusieurs observations peuvent être faites pour les diodes soumises à des recuits nanoseconde de 1,7 J/cm² et 4 J/cm² : une légère augmentation du signal DLTS est observée respectivement entre 170 et 280 K et entre 125 et 220 K. Le spectre DLTS obtenu sur la diode soumise à une densité d'énergie de 6 J/cm² présente plusieurs pics entre 140 et 270 K, celui pour la densité d'énergie de 8 J/cm² est dominé par un pic « super continuum » généré par plusieurs pièges et centré à 247 K.

Il s'agit donc à partir de ces spectres d'assigner les pics à des signatures de défauts répertoriés dans la littérature. Pour cela, nous nous sommes concentrés sur la diode recuite à une densité de 6 J/cm², les pics obtenus étant mieux définis.

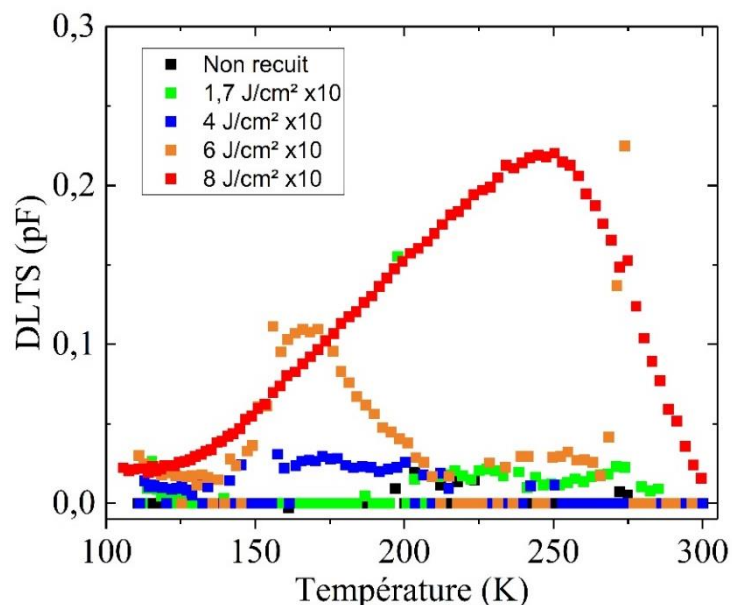


Figure IV.21 : Spectres DLTS obtenus à partir des diodes Schottky dans une plage de tension de -4 à 0 V.

IV.4.1 Spectres typiques des pièges formés par recuit au laser

Afin d'analyser différentes profondeurs, nous avons fait varier la gamme de tension appliquée. Entre -1 et 0 V, l'épaisseur sondée est comprise entre 156 à 350 nm, le spectre est dominé par deux bandes larges, l'une entre 140 et 200 K et la seconde entre 220 et 280 K. Après déconvolution, nous avons pu extraire quatre pics centrés à 162, 184, 244 et 261 K.

La seconde plage de tension utilisée, de -2,5 à -1,5 V, soit une profondeur comprise entre 600 à 940 nm, permet d'obtenir un spectre comportant les deux mêmes bandes mais dont les intensités sont moindres. Pour une tension comprise entre -2,5 à -3,5 V, la profondeur analysée, entre 940 à 1400 nm, comprend une faible épaisseur de la zone fondue et l'interface liquide/solide. Pour ces conditions expérimentales, seule la première bande est observée sur le spectre, son intensité est légèrement plus faible. Les trois spectres sont reportés sur la Figure IV.22.

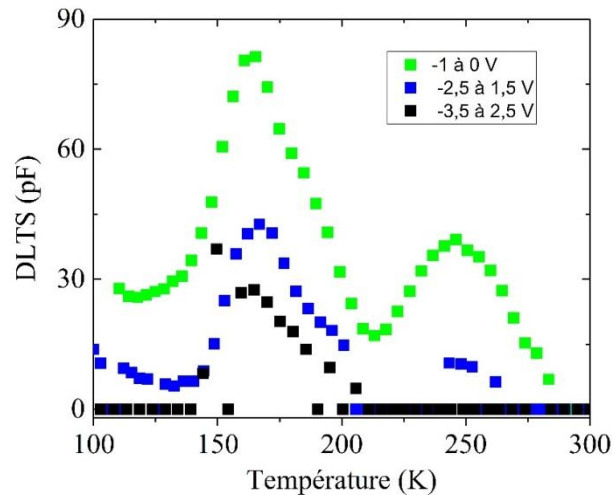


Figure IV.22 : Spectres DLTS obtenus à partir des diodes Schottky pour différentes plages de tension.

Ainsi, ces mesures montrent la présence de pièges dans la zone fondue par le laser. Pour pouvoir les identifier nous avons extrait leurs caractéristiques afin de les comparer avec les pièges recensés dans la littérature.

IV.4.2 Energie d'activation des pièges

Pour extraire les énergies d'activation et la section de capture des pièges observés ci-dessus, la méthode standard de la DLTS utilisée est celle de Weiss, comme abordée au Chapitre 2 (§II.3.2.2 p.56). Cette méthode est utilisable seulement si un seul piège correspond à une température donnée. Or dans notre cas, plusieurs pièges apparaissent dans des plages de température réduites. Nous avons donc utilisé la méthode appelé « isotherme » [8, 9], basée sur la méthode de Weiss [10], elle consiste à relever et numériser le transitoire obtenu à une température donnée. Chaque transitoire est alors traité à l'aide d'algorithmes mathématiques du logiciel de traitement de données fourni avec le banc de mesures. Les différentes contributions exponentielles de chaque transitoire sont alors discriminées.

Nous nous sommes intéressés à deux températures significatives des spectres de l'échantillon recuit à 6 J/cm² : 167 K et 242 K. L'amplitude de la signature des pièges en fonction du taux de remplissage à ces deux températures sont représentés Figure IV.23.

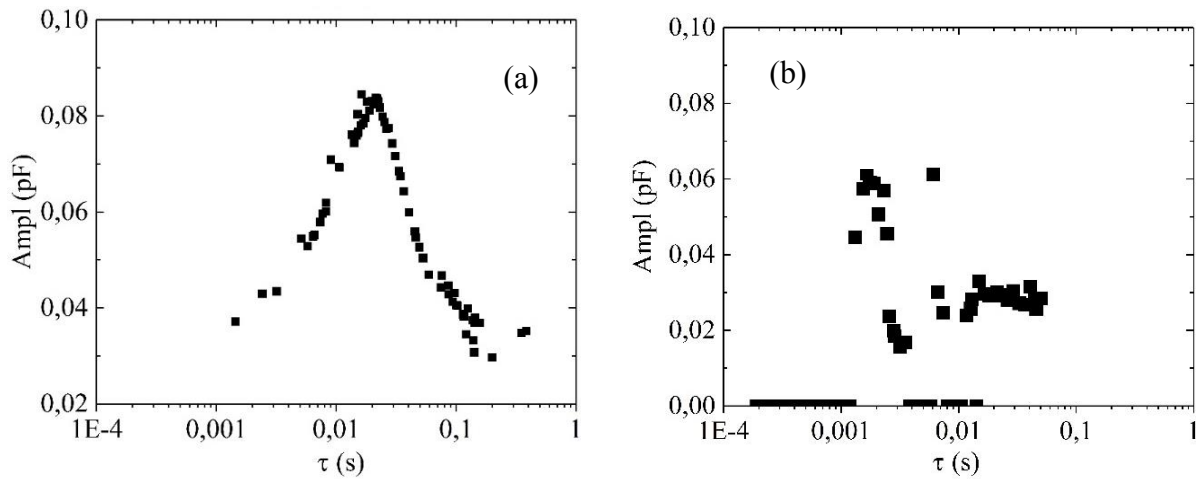


Figure IV.23 : Taux de remplissage des pièges pour deux températures (a) 167 K et (b) 242 K.

A 167 K, nous avons extrait un piège situé à un maximum d'amplitude de 80 fF à $\tau = 20$ ms. Son énergie d'activation est $E_a = 0,27$ eV et sa section de capture est égale à $8 \cdot 10^{-16}$ cm². D'après la littérature, cette énergie d'activation pourrait correspondre au carbone en site interstitiel lié au silicium, c'est-à-dire C_i-Si [11].

A 242 K, deux pièges sont distingués, le premier à 2 ms et le second à 20 ms, ils ont respectivement une amplitude de 60 et 30 fF. L'énergie d'activation du premier piège est $E_a = 0,30$ eV, la section efficace n'a pas pu être calculée. Nous n'avons pas réussi à identifier le défaut lié à ce pic. Pour le second piège, son énergie d'activation est 0,36 eV et sa section de capture est $5 \cdot 10^{-17}$ cm². Ce piège pourrait correspondre à la liaison C_i-O_i déjà observée en PL dans le Chapitre 3 [11].

Avec les conditions de mesures utilisées lors de cette campagne DLTS, aucun défaut avec une énergie d'activation au milieu du gap du silicium n'a été identifié : ces défauts sont connus pour favoriser la fuite du courant [12]. Par contre, des défauts similaires à ceux observés en photoluminescence ont été identifiés et pourraient avoir une contribution minimale à l'augmentation du courant de fuite.

IV.4.3 Conclusion

Les spectres de DLTS sont dominés par deux bandes chacune composées de plusieurs pics attestant de la présence de pièges induits par le recuit laser. Plus particulièrement, l'analyse du signal obtenu à partir de la diode Schottky recuite avec une densité d'énergie de 6 J/cm² a permis d'identifier 4 pièges observables à des températures de 162, 184, 244 et 261 K. Par la méthode d'isotherme, nous avons réussi à remonter aux énergies d'activation de ces pièges et à identifier des complexes carbone-silicium et carbone-oxygène qui pourraient avoir une faible contribution à la fuite du courant. Plusieurs autres pics restent à identifier qui pourraient être liés à des lacunes responsables de l'augmentation du courant de fuite.

IV.5 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons analysé l'impact du recuit laser sur les caractéristiques de diodes Schottky et PN. Tout d'abord, l'analyse par SRP a permis de mettre en évidence une modification de la concentration initiale de dopants dans la zone fondue du matériau suite à des recuits à des densités d'énergie supérieure à 4 J/cm². Cette modification est causée par

l'introduction d'atomes d'oxygène comme discuté dans le Chapitre 3. Une partie de ces impuretés (3/1000) se comportent comme des dopants de type donneurs et contribuent au dopage du silicium.

Le suivi des paramètres extraits des caractéristiques I(V) des diodes Schottky en fonction de la densité d'énergie a montré un impact du recuit laser sur le coefficient d'idéalité et sur le courant de fuite. Le coefficient d'idéalité est dégradé avec l'augmentation de l'énergie laissant présager un courant de fuite dominé par un mécanisme de génération/recombinaison pour des diodes recuites à haute densité d'énergie. L'analyse du courant de fuite selon la densité d'énergie a permis d'observer l'impact de défauts électriquement actifs dans toute la zone fondue. Le suivi du courant en fonction du nombre de tirs montre que les défauts électriquement actifs ne s'accumulent pas entre chaque tir. Ce comportement, différent des complexes C_i-C_o , C_i-O_i et $Si-O-Si$ étudiées dans le Chapitre 3, nous a permis de conclure que leur contribution à l'augmentation du courant de fuite était négligeable.

La distribution des défauts électriquement actifs nous a conduits à favoriser l'hypothèse, basée sur des simulations de Mannino *et al*, que des lacunes étaient formées dans la zone fondue lors du dernier tir et s'accumulaient à l'interface liquide/solide lors d'un recuit multi-tirs. Pour la vérifier, nous nous sommes intéressés aux caractéristiques I-V des diodes PN afin d'observer la formation de défauts à partir de l'interface liquide/solide et au-delà. Nous avons pu observer une augmentation du courant de fuite quand la zone électriquement sondée était située à l'interface liquide/solide avec l'augmentation du nombre de tirs. Ces résultats nous ont permis de conforter l'hypothèse qui propose que l'augmentation du courant de fuite est causée par des défauts ponctuels.

L'étude préliminaire des échantillons recuits au laser par DLTS a permis de recenser plusieurs pics correspondant à des pièges dans le gap du silicium. Nous avons pu en identifier deux liés à des complexes carbone-silicium et carbone-oxygène mais ils ne sont vraisemblablement pas les défauts ayant une contribution dominante pour le courant de fuite au vu de leurs positions dans le gap (0,30 et 0,36 eV). Les pics restant à identifier pourraient correspondre à des pièges responsables de l'augmentation du courant.

IV.6 Références du Chapitre 4

- [1] R. G. Mazur and D. H. Dickey, "A Spreading Resistance Technique for Resistivity Measurements on Silicon", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 113, no. 3, 1966.
- [2] W. Kaiser, H. L. Frisch, and H. Reiss, "Mechanism of the Formation of Donor States in Heat-Treated Silicon", *Physical Review*, vol. 112, no. 5, 1958.
- [3] V. Privitera, A. La Magna, C. Spinella, G. Fortunato, L. Mariucci, M. Cuscunà, CM. Camalleri, A. Magrì, G. La Rosa, B. G. Svensson, E. V. Monakhov and F. Simon, "Integration of Melting Excimer Laser Annealing in Power MOS Technology," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 54, no. 4, pp. 852–860, Apr. 2007.
- [4] J.P. Ponpon, E. Buttung et P.Siffert, "Caractéristiques électriques de diodes Au-Si(N) réalisées après irradiation par laser", *Revue Phys. Appl.* 17, pp. 687-692, 1982.

- [5] G. Mannino, V. Privitera, A. La Magna, E. Rimini, E. Napolitani, G. Fortunato, L. Mariucci, “Depth distribution of B implanted in Si after excimer laser irradiation”, *Applied Physics Letters*, vol 86, 051909, 2005.
- [6] E. Simoen, C. Claeys, and J. Vanhellemont, “Defect Analysis in Semiconductor Materials Based on p-n Junction Diode Characteristics”, *Trans Tech Publications*, vol. 261-262, pp. 1-24, 2007.
- [7] TCAD Sentaurus Process User Guide, I-2013.12 version; Synopsis, Inc.: Mountain View, CA, U.S.A., 2013
- [8] A. Le Bloa, Dang Tran Quan et Z. Guennouni, “FTDLTS: une nouvelle méthode DLTS isotherme à transformées de Fourier”, *Meas. Sci. Technol.*, vol. 4, pp. 325-336, 1993.
- [9] P. Audren, J. M. Dumas, M. P. Favennec et S. Mottet, “Etude des pièges dans les transistors à haute mobilité électronique sur GaAs à l’aide de la méthode dite de « relaxation isotherme ». Corrélation avec les anomalies de fonctionnement ”, *J. Phys. III*, vol. 3, no. 2, pp. 185-206.
- [10] S. Weiss and R. Kassing, “Deep level transient fourier spectroscopy (dlfts) - a technique for the analysis of deep level propertie”, *Solid-state electron*, vol. 31, no. 12, pp. 1733–1742, 1988.
- [11] L. C. Kimerling, M. T. Asom, J. L. Benton, P. J. Drevinsky and C. E. Cafer, “Interstitial Defect Reactions in Silicon”, *Trans Tech Publications*, vol. 38-41, pp. 141-150, 1989.
- [12] C. Nyamhere, A. Scheinemann, A. Schenk, A. Scheit, F. Olivie and F. Cristiano, “A comprehensive study of the impact of dislocation loops on leakage currents in Si shallow junction devices”, *Journal of Applied Physics*, vol. 118, pp. 1-13, 2015.

Conclusion générale

Notre travail a été particulièrement orienté vers l'étude de l'introduction d'impuretés non dopantes au cours du procédé de recuit thermique par laser nanoseconde. Nous avons choisi de traiter cette problématique selon deux aspects : le premier s'intéresse au suivi des propriétés physiques dans le volume du silicium non intentionnellement dopé avant et après recuit et le second aux propriétés électriques de diodes comportant une étape de recuit. Pour atteindre les objectifs visés, de nombreuses structures tests ont été définies en collaboration avec nos partenaires industriels. L'étude a été envisagée sous plusieurs angles, incluant l'identification et la localisation des défauts induits par l'introduction d'impuretés ainsi que leur impact sur les propriétés électriques.

La première partie de ce manuscrit a souligné l'intérêt de la micro-électronique pour le recuit laser à excimère à travers trois types de structures : le transistor MOS, les cellules solaires photovoltaïques et l'architecture 3D. Le recuit laser nanoseconde permet de répondre à un besoin commun à plusieurs applications : réaliser des jonctions ultra-minces fortement dopées. En effet, le mode « melt » de ce type de recuit conduisant à la fusion du silicium permet de dépasser la limite de solubilité à l'état solide pour une espèce de dopant donnée, et par conséquent obtenir un fort taux d'activation. Un autre des avantages de ce recuit est la localisation non seulement en surface par sa forte « directionnalité » mais aussi en profondeur en régime de forte absorption, ouvrant de nouvelles possibilités d'architecture de composants. Cependant, des études de la littérature ont montré des performances électriques moindres avec ce type de traitement thermique comme par exemple une dégradation de paramètres sensibles aux défauts tels que le courant inverse d'un transistor MOS par rapport à celles obtenus sur des MOS fabriqués selon un procédé de recuit standard. L'objectif de ces travaux de thèse a donc été de proposer une étude rigoureuse s'appuyant sur des techniques de caractérisation complémentaires pour identifier et localiser des défauts générés par le recuit laser à excimère en mode « melt ».

La deuxième partie a donc concerné la description précise des différents échantillons réalisés pour l'étude physique ainsi que la définition et la fabrication des véhicules tests pour le volet électrique. Dans un premier temps, nous avons discuté des possibilités offertes par la machine de recuit laser utilisée pour cette étude, puis nous avons discuté des 4 séries d'échantillons soumis à un large éventail de conditions de recuit laser. Les spectroscopies infrarouge à transformée de Fourier et de photoluminescence ont été présentés, les bancs et les paramètres expérimentaux ont été précisés. Par ailleurs, la spectroscopie de masse à ionisation secondaire et la microscopie électronique en transmission complétant les analyses précédentes ont également été abordées. Dans un second temps, les composants test, dont la fabrication avait pour but d'évaluer l'impact électrique des défauts selon les paramètres de recuit, ont été décrits en détails. Ces composants, des diodes Schottky et à jonction PN, ont été choisis pour leurs paramètres sensibles à la présence de défauts. Enfin, les systèmes de mesures courant-tension et le banc de mesure par DTLs utilisés ont été décrits en insistant sur les paramètres d'intérêt qui peuvent être extraits à partir de ces analyses.

La troisième partie traite le premier volet de notre étude : l'impact du recuit laser sur les propriétés physiques du silicium. L'étude a mis en évidence une augmentation de la rugosité de surface de $2,29 \text{ nm}^2/\text{J}/\text{cm}^2$ à partir de $5 \text{ J}/\text{cm}^2$ et la formation de défauts $\text{C}_i\text{-C}_o$, $\text{C}_i\text{-O}_i$

et Si-O-Si suite au procédé de recuit laser. Cette identification a permis d'affirmer l'introduction d'atomes d'oxygène et de carbone durant le recuit. L'identification des impuretés étant faite, le suivi en profondeur par spectroscopie de masse à ionisation secondaire de chacune de ces impuretés a révélé une augmentation de leur concentration et de leur diffusion avec l'augmentation de la densité d'énergie du laser et/ou du nombre de tirs. Plus particulièrement, à haute énergie laser, les profils de concentration d'oxygène montrent la présence d'un pic d'atomes immobiles (coïncidant avec la limite de solubilité de l'oxygène à la température de fusion du silicium) associé à des cavités de silicium observées par microscopie électronique en transmission (MET). L'origine de ces impuretés a été discutée conduisant à la définition, la conception et à la caractérisation de structures tests dédiées qui ont permis de définir l'oxyde natif comme étant la source de cette contamination. Le second objectif de ces travaux de thèse qui consiste en l'évaluation de l'impact des défauts générés après recuit passe par des caractérisations électriques.

Les impuretés introduites lors du recuit laser sont à même de former des défauts perturbants certaines propriétés sur lesquelles s'attache ce quatrième chapitre. Tout d'abord, les analyses des profils de concentration par SRP a permis de mettre en évidence une modification de la concentration initiale de dopants dans la zone fondue du matériau, probablement induite par des atomes d'oxygène et ce, pour des recuits à des densités d'énergie supérieure à 4 J/cm². La caractérisation courant-tension des diodes a systématiquement démontré un impact du recuit sur le courant de fuite, paramètre particulièrement sensible aux défauts. L'analyse de ces caractéristiques selon la densité d'énergie a permis d'affirmer la formation de défauts électriquement actifs dans toute la zone fondue. Le suivi du courant en fonction du nombre de tirs montre que les défauts ne s'accumulent pas entre chaque tir et que leur comportement est différent des défauts étudiés dans le premier volet. En nous appuyant sur des mesures par DLTS, plusieurs pièges induits par le recuit laser ont été observés, seuls les pièges correspondants aux complexes carbone-silicium et carbone-oxygène ont pu être identifiés.

En perspective, des transistors MOS et MOS barre de Hall (Annexe 5 p. 127) en toute dernière étape de fabrication offriront, du fait de la sensibilité du canal aux défauts proches de la surface via la mesure de la mobilité des porteurs de charge, une nouvelle possibilité de localisation des défauts électriquement actifs ou non. La technique d'effet Hall adaptée à la mesure de la mobilité des porteurs dans le canal de tels composants a été développée dans notre équipe. Le comportement de la densité des porteurs et de leur mobilité en fonction de la température dans les transistors MOS nous informera sur les mécanismes physiques responsables des dégradations éventuelles et complétera le volet électrique précédemment présenté.

Annexe 1 : Simulations des profondeurs fondues

Les profondeurs fondues théoriques utilisées dans ce travail de thèse ont été extraits de résultats de simulations de l'entreprise SCREEN-LASSE pour un recuit avec un temps d'impulsion de 150 ns et des densités d'énergie de 1,7 à 8 J/cm². Ces données sont représentés Figure A1.1 pour des densités d'énergies inférieures à 5 J/cm² et Figure A1.2 pour des densités d'énergie supérieures à 4 J/cm².

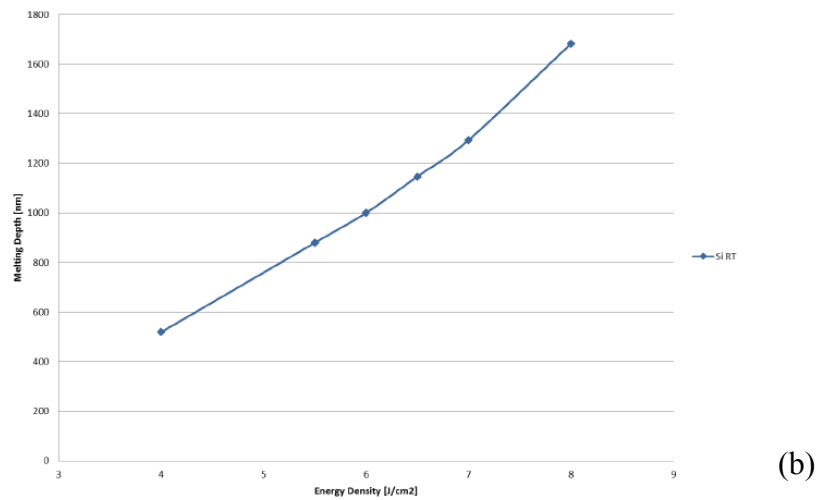
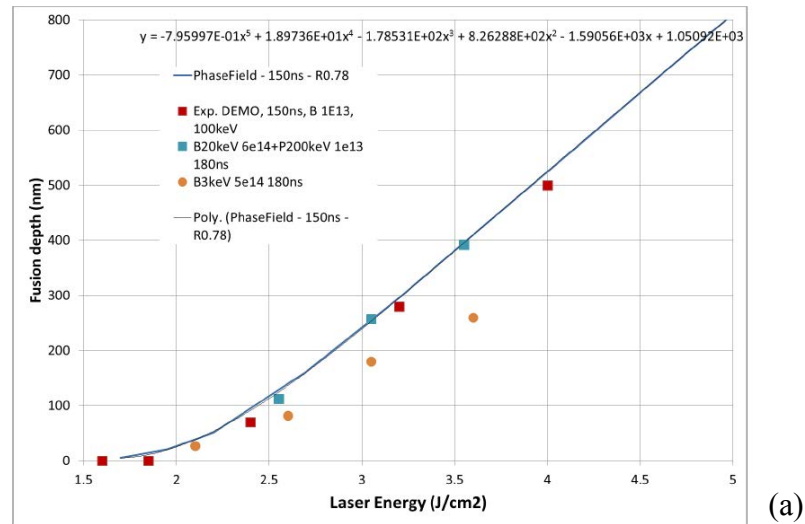


Figure A1.1 : Profondeurs fondues en fonction de la densité d'énergie, (a) de 1,7 à 5 J/cm², (b) de 4 à 8 J/cm².

Annexe 2 : Impact de la gravure RIE

La comparaison des spectres de photoluminescence des zones gravées entre la surface et une zone gravée sur une plaque de référence sans recuit laser a permis d'observer l'impact de la gravure RIE. Les spectres acquis sont représentés Figure A2.1. Sur le spectre noir, acquis à la surface de l'échantillon, le pic dominant est le Si-BB correspondant à la transition bande à bande du silicium, aucun autre pic n'est observé. Le spectre rouge, acquis sur une marche de 400 nm de profondeur, le pic Si-BB est retrouvé et est similaire à celui de la surface. Une modification spectrale est observée de 0,78 à 1,07 eV laissant présager une introduction de défauts lors de la gravure.

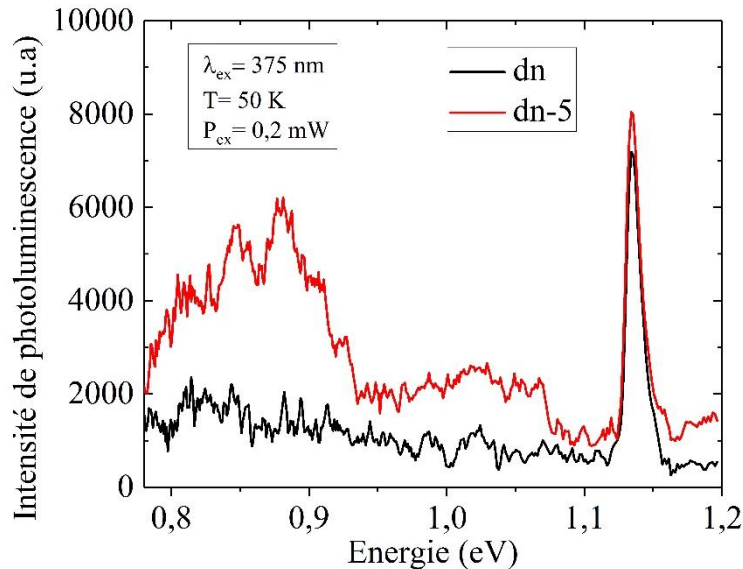


Figure A2.1 : Comparaison des spectres de photoluminescence sans et avec gravure RIE sur silicium.

Pour évaluer l'impact électrique des défauts générés par la gravure, nous avons comparé les paramètres J_A à une polarisation de -1 et -10 V des diodes Schottky non recuite par laser et situées à la surface et à 50 et 400 nm de profondeur. La comparaison Figure A2.2 montre une diminution du courant de fuite pour les diodes gravées mais cette différence n'est pas significative pour notre étude.

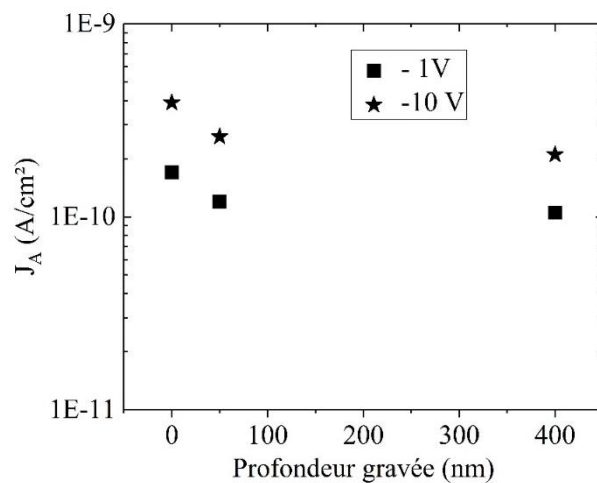


Figure A2.2 : Comparaison du paramètre J_A sur un échantillon non-gravés et des échantillons gravés à 50 et 400 nm par RIE.

Les défauts générés par la gravure RIE sont donc négligeables pour notre étude.

Annexe 3 : Identification des défauts observés en PL

L'étude bibliographique permettant l'assignation des pics observés sur les spectres de photoluminescence des échantillons recuits au laser est résumée sur le diagramme reporté sur la Figure A3.1. Les principales études sur les défauts G, C et D-lines obtenus dans le FZ-Si déformé plastiquement, le CZ-Si et sur mc-Si y sont mentionnés chronologiquement. Ce diagramme a été inspiré de celui de Tajima *et al.* [1].

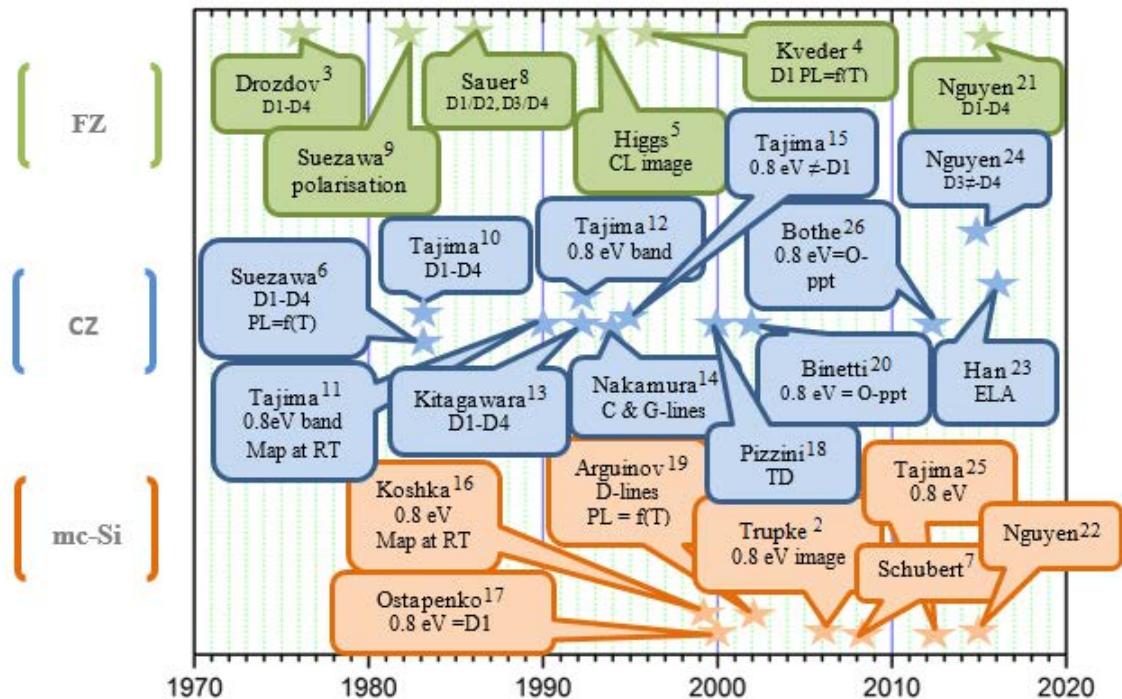


Figure A3.1 : Revue des principaux résultats obtenus dans la littérature sur les pics correspondants à des défauts apparaissant dans la gamme d'énergie de 0,8 à 1 eV.

Les principaux défauts sont reportés dans le Tableau A3.1. Sont reportés dans l'ordre le type de défauts, sa nomenclature, son énergie d'émission de PL et son origine.

Tableau A3.1 : Principaux type de défauts, nomenclature, énergie d'émission en PL et origine

Type	Nomenclature	Energie (eV)	Origine
D-lines	Db	0,77	dislocations
C-line	C 4 K	0,790	C _i – O _i
		0,8	Oxygen precipitates
D-lines	D1	0,812	dislocations
D-lines	D12	0,8443	dislocations
D-lines	D2	0,875	dislocations
D-lines	D'5		straight dislocations
D-lines	D3	0,934	dislocations
D-lines	D5	0,953	Stacking faults
G-line	G	0,969	C _s – Si - C _s
Doping bands	W'	0,996	LO-replica W
D-lines	D4	1	dislocations
D-lines	D6	1,012	straight dislocations
Doping bands	W band	1,017	I-clusters
Doping bands	X	1,0329	I-clusters

A3.1 Références de l'Annexe 2

- [1] M. Tajima, "Spectroscopy and Topography of Deep-Level Luminescence in Photovoltaic Silicon", *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 4, no. 6, pp. 1452-1458, 2014.
- [2] T. Trupke, R. A. Bardos, M. C. Schubert, and W. Warta, "Photoluminescence imaging of silicon wafers", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, pp. 044107-1–044107-3, 2006.
- [3] N. A. Drozdov, A. A. Patrin and V. D. Tkachev, "Recombination radiation on dislocations in silicon", *American Institute of Physics.*, vol. 23, pp. 597-599, 1976.
- [4] V. V. Kveder, E. A. Steinman and H. G. Grimmeiss, "Dislocation Related Electroluminescence at Room Temperature in Plastically Deformed Silicon" *Solid State Phenom.*, vols. 47–48, pp 419-424, 1996.
- [5] V. Higgs, E. C. Lightowers, S. Tajbakhsh and P. J. Wright, "Cathodoluminescence imaging and spectroscopy of dislocations in Si and Si_{1-x}Ge_x alloys", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 61, pp. 1087-1089, 1992.
- [6] M. Suezawa, Y. Sasaki, and K. Sumino, "Dependence of Photoluminescence on Temperature in Dislocated Silicon Crystals", *Phys. Status Solidi A*, vol. 79, pp. 173-181, 1983.
- [7] M. C. Schubert, P. Gundel, M. The, W. Warta, M. Romero, S. Ostapenko, and Tz. Arguirov, "Spatially resolved luminescence spectroscopy on multicrystalline silicon", *Proceedings of 23rd EU-PVSEC*, Valencia, 2008, pp. 17-23, 2008.
- [8] R. Sauer, J. Weber, J. Stolz, E. R. Weber, K.-H. Keusters, and H. Alexander, "Dislocation-related photoluminescence in silicon", *Appl. Phys. A*, vol. 36, pp. 1-13, 1985.
- [9] M. Suezawa, Y. Sasaki, Y. Nishina and K. Sumino, "Radiative Recombination on Dislocations in Silicon Crystals", *Jpn. J. Apl. Phys.*, vol. 36, pp. 1-13, 1981.
- [10] M. Tajima and Y. Matsushita, "Photoluminescence Related to Dislocations in Annealed Czochralski-Grown Si Crystals", *Jpn. J. Apl. Phys.*, vol. 22, pp. L589-L591, 1983.
- [11] M. Tajima, T. Masui and T. Abe, "Mapping of microdefects in silicon crystals by photoluminescence at room temperature", *Semiconductor Silicon 1990*, proc vol 90-7, H. R. Huff, K. G. Baraclough, and J. Chikawa, Eds. Pennington, NJ, USA: Electrochem. Soc., pp. 994–1004, 1990.
- [12] M. Tajima, H. Takeno, and T. Abe, "Characterization of point Defects in Si Crystals by Highly Spatially Resolved Photoluminescence" *Mat. Sci. Forum*, vol. 83–87, pp. 1327–1332, 1992.
- [13] Y. Kitagawara, R. Hoshi, and T. Takenaka, "Evaluation of Oxygen Precipitated Silicon Crystals by Deep-Level Photoluminescence at Room Temperature and Its Mapping", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 139, pp. 2277–2281, 1992.
- [14] M. Nakamura, E. Kitamura, Y. Misawa, T. Suzuki, S. Nagai and H. Sunaga, "Photoluminescence Measurement of Carbon in Silicon Crystals Irradiated with High Energy Electrons", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 141, no. 12, 1994.
- [15] M. Tajima, M. Tokita, and M. Warashina, "Photoluminescence Due To Oxygen Precipitates Distinguished from the D Lines in Annealed Si", *Mat. Sci. Forum*, vols. 196–201, pp. 1749–1754, 1995.

- [16] Y. Koshka, S. Ostapenko, I. Tarasov, S. McHugo, and J. P. Kalejs, “Scanning room-temperature photoluminescence in polycrystalline silicon”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, pp. 1555–1557, 1999.
- [17] S. Ostapenko, I. Tarasov, J. P. Kalejs, C. Haessler, and E-U. Reisner, “Defect monitoring using scanning photoluminescence spectroscopy in multicrystalline silicon wafers”, *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 15, pp. 840–848, 2000.
- [18] S. Pizzini, M. Guzzi, E. Grilli, and G. Borionetti, “The photoluminescence emission in the 0.7-0.9 eV range from oxygen precipitates, thermal donors and dislocations in silicon”, *J. Phys., Condens. Matter*, vol. 12, pp. 10131–10143, 2000.
- [19] Tz. Arguirov, W. Seifert, M. Kittler and J Reif, “Temperature behavior of photoluminescence and electron-beam-induced current recombination behavior of extended defects in solar grade silicon”, *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 14, pp. 13169–13177, 2002.
- [20] S. Binetti, S. Pizzini, E. Leoni, R. Somaschini, A. Castaldini, and A. Cavallini, “Optical properties of oxygen precipitates and dislocations in silicon”, *J. Appl. Phys.*, vol. 92, pp. 2437–2445, 2002.
- [21] H. T. Nguyen, Y. Han, M. Ernst, A. Fell, E. Franklin, and D. Macdonald, “Dislocations in laser-doped silicon detected by micro-photoluminescence spectroscopy”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, no. 2 022101, 2015.
- [22] H. T. Nguyen, F. E. Rougieux, F. Wang, and D. Macdonald, “Effects of solar cell processing steps on dislocation luminescence in multicrystalline silicon”, *Energy Procedia*, vol. 77, pp. 619 – 625, 2015.
- [23] Y. J. Han, E. Franklin, A. Fell, M. Ernst, H. T. Nguyen, D. Macdonal, “Low-temperature micro-photoluminescence spectroscopy on laser-doped silicon with different surface conditions”, *Appl. Phys. A*, vol. 122, 420, 2016.
- [24] H. T. Nguyen, S. Pheng Phang, J. Wong-Leung, and D. Macdonald, “Photoluminescence Excitation Spectroscopy of Diffused Layers on Crystalline Silicon Wafers”, *IEEE J. of Photovoltaics*, vol. 6, no. 3, pp. 746-753, 2016.
- [25] M. Tajima, Y. Iwata, F. Okayama, H. Toyota, H. Onodera, and T. Sekiguchi, “Deep-level photoluminescence due to dislocations and oxygen precipitates in multicrystalline Si”, *J. Appl. Phys.*, vol. 111, pp. 113523-1–113523-6, 2012.
- [26] K. Bothe and J. Schmidt, “Electronically activated boron-oxygen-related recombination centers in crystalline silicon”, *J. Appl. Phys.*, vol. 99, pp. 013701-1-013701-11, 2006.

Annexe 4 : Simulation de la zone de charge d'espace

Pour simuler la zone de charge d'espace dans les diodes Schottky nous avons réalisé sous TCAD Sentaurus une géométrie simplifiée d'une structure de silicium de $1 \times 10 \mu\text{m}^2$ où nous avons définis les profils de concentration obtenus par SRP pour chaque diode.

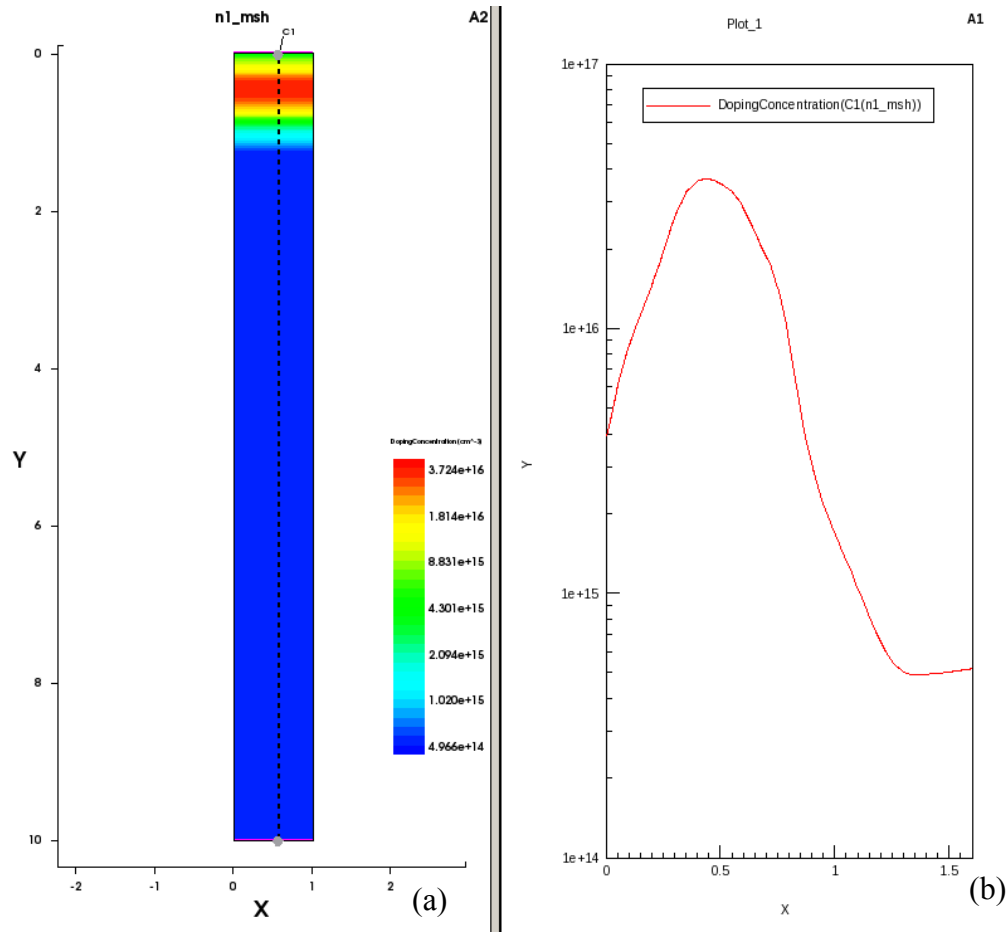


Figure A4.1 : (a) structure de $1 \times 10 \mu\text{m}^2$ réalisée pour simuler la zone de charge d'espace se déplaçant dans les diodes Schottky, la variation de couleur représente la variation du dopage, (b) profil de concentration de dopant de la vue en coupe C1 de la figure (a).

La barrière Schottky des diodes a été simulée par le logiciel en définissant la métallisation de contact (Or). La polarisation de la cathode a permis de simuler l'application d'une tension inverse. La Figure A4.2 représente le résultat de la simulation d'une polarisation de -15 V sur la diode Schottky recuite à 8 J/cm^2 et 10 tirs. La profondeur de déplétion W est relevée à $1,6 \mu\text{m}$.

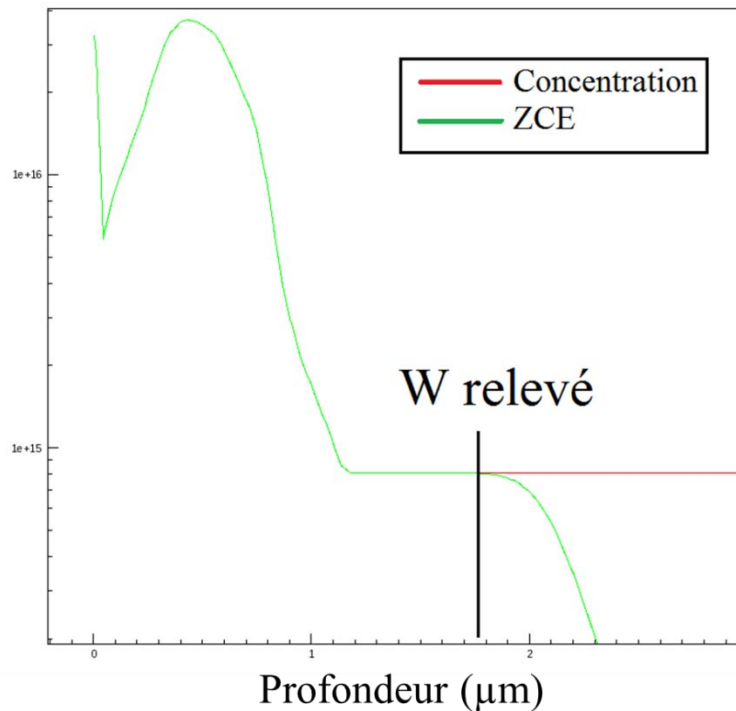


Figure A4.2 : Simulation du profil de la zone de charge d'espace ZCE en comparaison du profil de concentration pour l'échantillon recuit à 8 J/cm² et 10 tirs.

Les fichiers de simulation sont détaillés ci-dessous :

Fichier Sentaurus Structure Editor

```

;Region // Création d'une région de 1x10 µm² de silicium nommée « Sil »
(sdegeo:create-rectangle (position 0 0 0) (position 1 10 0) "Silicon" "Sil" )//

;Contact // Définition des contacts Anode et Cathode puis placement géographique
(sdegeo:define-contact-set "Anode" 4 (color:rgb 1 0 0) "##" )
(sdegeo:define-contact-set "Cathode" 4 (color:rgb 1 1 1) "##" )
(sdegeo:define-2d-contact (list (car (find-edge-id (position 0.1 0 0)))) "Anode")
(sdegeo:define-2d-contact (list (car (find-edge-id (position 0.1 10 0)))) "Cathode")

;Dopage // Dopage de la région « Sil » avec le fichier « Doping.plx » contenant le profil SRP
(sdedr:define-refinement-window "Substrat_Win" "Line" (position 0 0 0) (position 1 0 0) )
(sdedr:define-1d-external-profile "Substrat_Definition" "Doping_profile.plx" "Scale" 1 "Gauss"
"Factor" 0.8)
(sdedr:define-analytical-profile-placement "Substrat_Placement" "Substrat_Definition"
"Substrat_Win" "Positive" "Replace" "Eval")

;Maillage // Création de deux stratégies de maillage, une de 0,5x0,5 µm² sur toute la région Sil et
une seconde de 0,05x0,05 µm² dans une région proche de la surface
(sdedr:define-refeval-window "Struct" "Rectangle" (position 0 0 0) (position 1 10 0) )
(sdedr:define-refinement-size "RefinementDefinition_1" 0.5 0.5 0.5 0.5 )
(sdedr:define-refinement-placement "RefinementPlacement_1" "RefinementDefinition_1" "Struct" )
(sdedr:define-refinement-function "RefinementDefinition_1" "DopingConcentration" "MaxTransDiff"
0.8)
(sdedr:define-refeval-window "Struct2" "Rectangle" (position 0 0 0) (position 1 2 0) )
(sdedr:define-refinement-size "RefinementDefinition_2" 0.05 0.05 0.05 0.05 )
(sdedr:define-refinement-placement "RefinementPlacement_2" "RefinementDefinition_2" "Struct2" )

```

```
(sdedr:define-refinement-function "RefinementDefinition_2" "DopingConcentration" "MaxTransDiff"
0.8)
```

Fichier // **Création du fichier définissant la structure à simuler**

```
(sde:build-mesh "snmesh" "-a -c boxmethod" "n@node@")
```

Fichier Sentaurus Device

File{

```
  Grid= "n1_msh.tdr"
  output = "_des.log"
  Plot = "@tdrdat@"
  Current = "@plot@"}
```

Electrode {

```
  { Name="Anode"   Voltage= 0 Schottky Material = "Gold"}
  { Name="Cathode" Voltage= 0 Material = "Gold"} }
```

Plot {

```
  eDensity hDensity TotalCurrent/Vector eCurrent/Vector hCurrent/Vector
  Potential SpaceCharge ElectricField/vector DielectricConstant BoronConcentration
  ElectricField
  SRHRecombination Doping BandGap EffectiveBandGap EffectiveIntrinsicDensity
  eMobility hMobility eVelocity hVelocity SurfaceRecombination TotalRecombination
  ConductionBandEnergy hEffectiveStateDensity eEffectiveStateDensity ValenceBandEnergy
  AvalancheGeneration
  Temperature }
```

Physics{

```
  EffectiveIntrinsicDensity(BandGapNarrowing (OldSlotboom ))
  Mobility( DopingDep HighFieldSaturation (Eparallel))
  Recombination( SRH (DopingDependence TempDep) Auger Avalanche
(vanOverstraeten))}
```

Math {

```
  Cylindrical
  Derivatives
  AvalDerivatives
  Extrapolate
  RelErrControl
  Digits=5
  ErReff(electron)=1.e-8
  ErReff(hole)=1.e-8
  Notdamped=50
  iterations=20
  numberofthreads=maximum
  BreakCriteria { Current (Contact = "Anode" maxval = 1.5e-5) }}
```

```
Solve {  
  Quasistationary(  
    InitialStep=0 MaxStep=0.1  
    MinStep=1e-5  
    Goal{ Name="Cathode" Voltage= @Va@ } )  
  { Coupled{ Poisson Electron Hole } } }
```

Annexe 5 : MOS

Ce procédé est basé sur celui utilisé pour la fabrication des MOS « non auto-alignés » dont les étapes d'implantation et de recuit d'activation des zones source et drain sont effectuées avant le dépôt d'oxyde grille. Le but est que les jonctions sources et drains soient effectués en amont du recuit nanoseconde et que les plaquettes soient vierges lors du recuit laser pour ne pas implanter d'impuretés supplémentaires. La formation de l'oxyde est le point critique de la fabrication, il succède au recuit laser et ne doit pas, par conséquent, être fait à haute température pour ne pas modifier les défauts induits par le procédé laser. Pour ce faire, nous avons coopéré avec l'entreprise Centrotherm qui réalise des oxydations par plasma à basse température (400 °C) ; avec cette technique l'épaisseur maximum déposée est de 10 nm.

A5.1 Simulation

Nous avons simulé les différents paramètres géométriques et physiques de transistors MOS, notamment la longueur de grille et les concentrations des jonctions et de la structure, pour simuler les caractéristiques électriques associées (tension de seuil, courant maximum en direct). Nous nous sommes basés essentiellement sur des simulations physiques 2D sous l'environnement TCAD SENTAURUS [1].

L'oxyde de grille fixé à 10 nm d'épaisseur a conduit à choisir un composant de type PMOS, un transistor NMOS aurait été normally-on. Le second paramètre à définir est la valeur du dopage conduisant à une valeur de tension de seuil (V_{th}) assez élevée pour suivre aisément les variations induites pas les procédés de fabrication. Les résultats des simulations ont abouti à un dopage du substrat de 10^{15} cm^{-3} de phosphore avec une largeur de grille de 4, 8, 12, 16 ou 20 μm , conditions conduisant à une tension de seuil supérieur à 1 V.

Tableau A5.1 : valeurs de V_{th} obtenues à partir de TCAD Sentaurus pour un substrat dopé à $10^{15} \text{ atm.cm}^{-3}$.

Dopage N (cm^{-3})	Largeur de grille (μm)	$ V_{th} $ (V)
10^{15}	4	1,03
	8	1,12
	12	1,19
	16	1,26

A5.2 Processus composant MOS

Pour valider la procédure de fabrication et observer l'impact des étapes critiques du procédé de fabrication, les plaques ont suivi des étapes technologiques différentes. 11 plaquettes CZ dont 4 comportant une couche épitaxiée de silicium (nomées « EPI ») sont concernés par la fabrication ; « Référence LAAS » et « Références Centrotherm » non soumises au recuit laser permettront la validation de la procédure de fabrication alors que « LTA » et « LTA 448 K » permettront de suivre l'impact du recuit nanoseconde sur les propriétés électriques en fonction des différentes conditions laser.

Tableau A5.2 : Processus des wafers

Plaques	Nombre et type de substrat	Recuit LTA	Température du substrat lors du recuit	Oxyde
Référence LAAS	1 CZ	-	-	10 nm déposés au LAAS
Références Centrotherm	2 CZ 2 EPI	-	-	10 nm déposés à Centrotherm
LTA	2 CZ 2 EPI	Oui	300 K	10 nm déposés à Centrotherm
LTA 448 K	2 CZ	Oui	448 K	10 nm déposés à Centrotherm

Le procédé de fabrication mis en place pour réaliser les transistors type MOS à partir des plaques recuites au laser est décrit ci-dessous en quatre principales étapes.

✓ Etape 1 (LAAS-CNRS)

Lors de la première étape de fabrication, nous avons pris soin de graver les traits de découpe et d'alignement dans le silicium. Les traits de découpe forment des cellules de 10 x 10 mm² où sont fabriqués les composants MOS, elles limitent également la zone de recuit laser.

Les régions P de la source et du drain des transistors ont été formées par une implantation ionique d'une dose de 5.10¹⁵ cm⁻² de bore suivie par un recuit d'activation dans un four conventionnel à 1000 °C pendant 30 minutes. Ce recuit a permis une diffusion en profondeur du bore de 1,4 µm dans le silicium.



Figure A5.1 : Schéma en coupe d'un transistor MOS avant l'étape de recuit laser

✓ Etape 2 (SCREEN-LASSE)

Les cellules, exceptées celles de références, ont été soumises à différentes conditions de recuit laser (densité d'énergie, nombre de tirs). Sur la Figure A5.2, chaque carré bleu représente une cellule avec la densité d'énergie (1,7, 3, 4, 5, 6, 7 et 8 J/cm²) et le nombre de tirs (1, 3, 5 ou 10) utilisés lors du recuit.

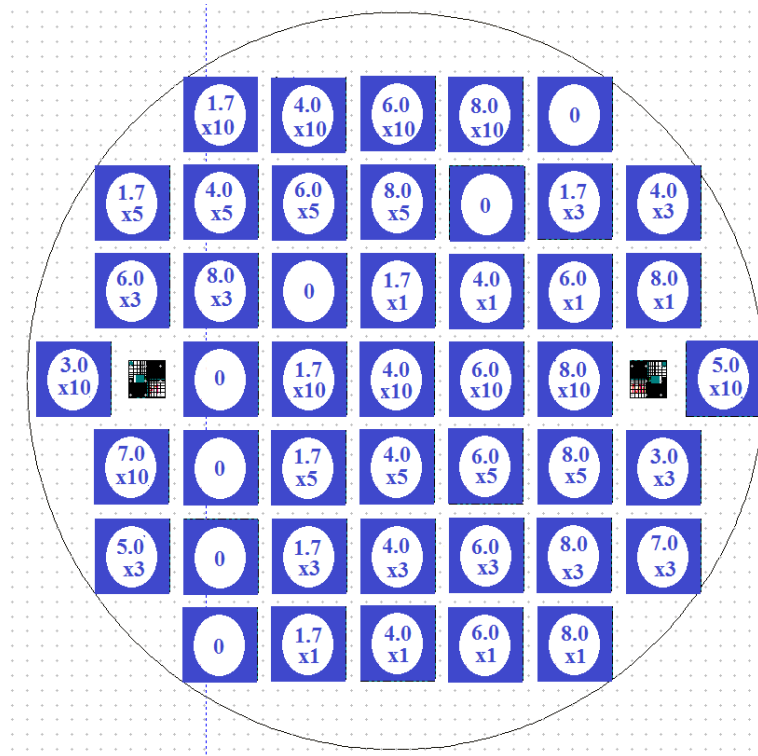


Figure A5.2 : Schéma situant les zones de différentes conditions de recuit laser pour chaque plaque décrite dans le Tableau A4.2.

✓ Etape 3 (LAAS-CNRS)

Un nettoyage RCA est effectué au LAAS afin d'éliminer toute contamination de surface avant l'envoi à Centrotherm pour le dépôt d'oxyde afin de limiter les impuretés entre la grille du transistor et le silicium.

✓ Etape 4 (Centrotherm)

L'oxyde de grille de 10 nm d'épaisseur est formé comme représenté sur la Figure A5.3.

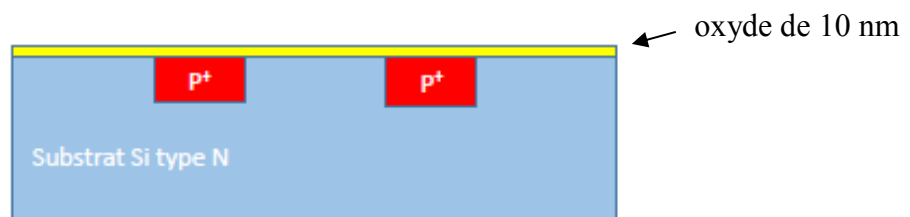


Figure A4.3 : Dessin en coupe d'un transistor MOS après oxydation à Centrotherm.

✓ Etape 5 (LAAS-CNRS)

Deux étapes sont nécessaires pour finaliser la fabrication du transistor MOS : l'ouverture de l'oxyde pour les contacts des régions P et la métallisation de 600 nm d'aluminium. Le transistor MOS schématisé sur la Figure A4.4, est alors à la fin du procédé.

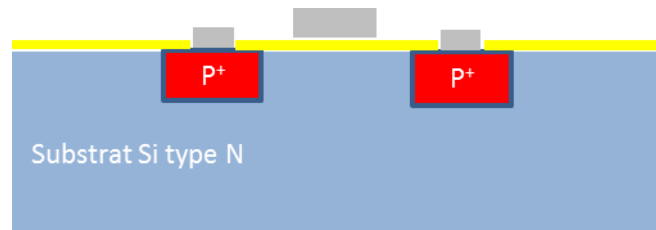


Figure A5.4 : Dessin en coupe d'un transistor MOS à la fin du procédé.

A5.3 MOS barre de hall

Deux types de MOS en configuration « barre de Hall » de 50 et 100 μm de longueur sont également réalisés sur chacune des plaquettes.

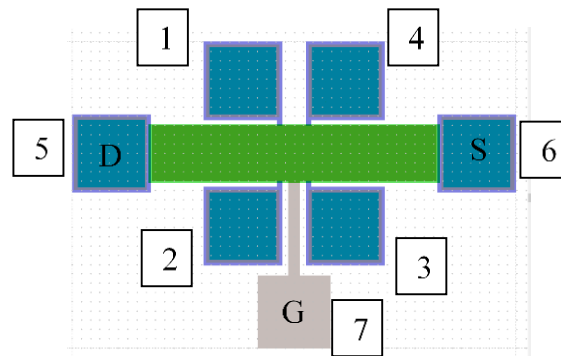


Figure A5.5 : Dessin MOS barre de Hall à l'aide du logiciel de conception de masque CleWin5 [2].

Comme illustré sur la Figure A5.5, le MOS barre de Hall présente sept contacts :

- trois identiques à un MOS classique : source, drain et grille,
- quatre autres permettant la mesure de la mobilité dans le canal.

A5.4 Banc d'effet hall

La technique d'effet Hall est une méthode simple pour déterminer précisément et indépendamment la densité des porteurs et leur mobilité dans les semi-conducteurs. Outil de caractérisation utile dans la recherche et l'industrie MOS, la caractérisation par effet Hall est une technique mature et a été utilisée notamment pour déterminer les propriétés électriques d'inversion et d'accumulation dans les structures MOS sur silicium [3]. Dans notre étude, le comportement de la mobilité et du nombre de porteurs en fonction de la température obtenu dans les transistors MOS nous informera sur les mécanismes physiques.

Considérons un barreau semi-conducteur uniforme et homogène d'épaisseur d et de largeur W comme celui présenté sur la Figure A5.6 dans le système de coordonnées indiqué avec un courant électrique positif I le traversant de la gauche vers la droite.

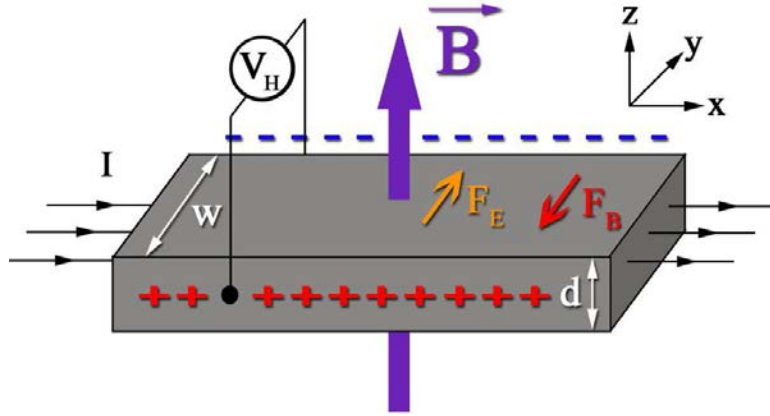


Figure A5.6 : barreau semi-conducteur uniformément dopé.

Sous l'effet d'un champ magnétique uniforme \vec{B}_Z vertical et perpendiculaire au barreau, les porteurs de charges sont soumis à la force électromagnétique de Lorentz (A5.1):

$$\vec{F}_B = -e \cdot v_x \cdot B_Z \quad (A5.1)$$

avec e la charge de l'électron et v_x la vitesse de dérive des porteurs. Celle-ci déplace les porteurs et génère une concentration de charges négatives sur l'un des côtés du barreau et un déficit de charges négatives du côté opposé. Ce gradient de charge donne naissance à un champ électrique \vec{E}_Y responsable d'une force électrique qui agit sur les électrons (A5.2) :

$$\vec{F}_E = -e \cdot E_Y \quad (A5.2)$$

La migration des charges s'arrête lorsque l'équilibre est atteint, c'est-à-dire quand la somme des deux forces est nulle (deuxième loi de Newton). On obtient alors l'équation (A5.3) :

$$E_Y = -B_Z \cdot V_Y \quad (A5.3)$$

Il existe alors entre les faces opposées du barreau une tension $V_H = E_Y W$ appelée *tension de Hall*. Dès lors, on obtient : $V_H = -B_Z V_x W$ et comme la vitesse des électrons est directement liée au courant électrique I_x par la relation $I_x = eNSV_x$ où N est le nombre de porteur de charge par m^3 et S est la section du barreau ($S = Wd$ (m^2)), on peut alors déduire (A5.4) :

$$V_H = - \frac{I_x B_Z}{eNd} \quad (A5.4)$$

La tension V_H est proportionnelle à la fois au courant électrique I_x au champ magnétique B_Z et à l'épaisseur du barreau d , on déduit alors de l'équation (A5.5) le coefficient R_H appelé *coefficient de Hall*:

$$R_H = - \frac{B_Z}{eNd} = - \frac{r}{eN} \quad (A5.5)$$

avec r le *coefficient de scattering* qui tient compte de la distribution des vitesses des porteurs (0,75 pour le silicium à 300 K).

Le LAAS est doté d'un banc de mesure d'effet Hall de marque ACCENT automatisé pour la caractérisation des semi-conducteurs massifs et est adapté au contrôle de qualité dans la recherche et développement. Il permet d'effectuer des mesures sur des échantillons

relativement petits, de l'ordre de $500 \mu\text{m}^2$, en utilisant des micromanipulateurs. Il est équipé d'un aimant permanent et rotatif permettant d'appliquer un champ magnétique constant de plus ou moins 0,33 tesla. Dans sa version de base, il permet des mesures à température ambiante (Figure A5.7(a)) et, équipé d'un cryostat (Figure A5.7(b)), il permet des mesures de 90 à 500 K.

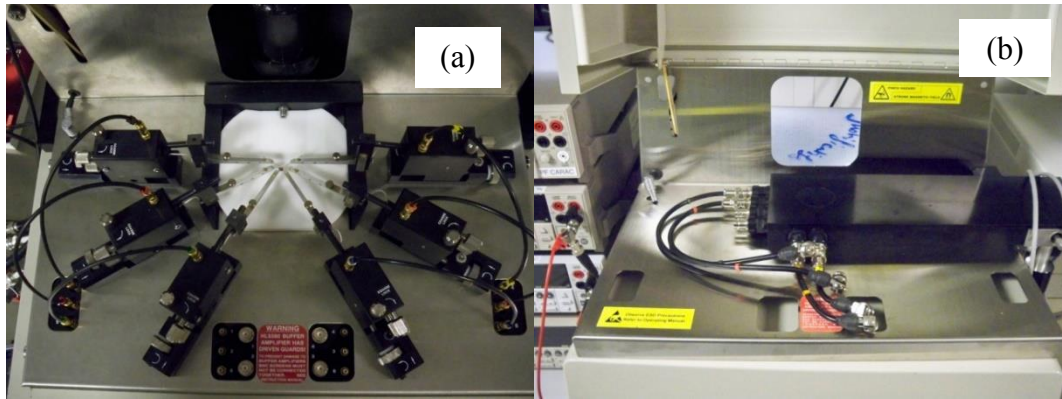


Figure A5.7 : (a) Module avec micromanipulateur pour mesure à température ambiante, (b) module cryostat pour mesure de 90 à 500 K

La configuration d'origine permettait la mesure de structures type Van Der Pauw, elle a été modifiée pour permettre de mesurer des structures type MOS barre de Hall. Le schéma de la configuration pour la mesure par effet Hall des composants type MOS est représenté Figure A5.8 [3].

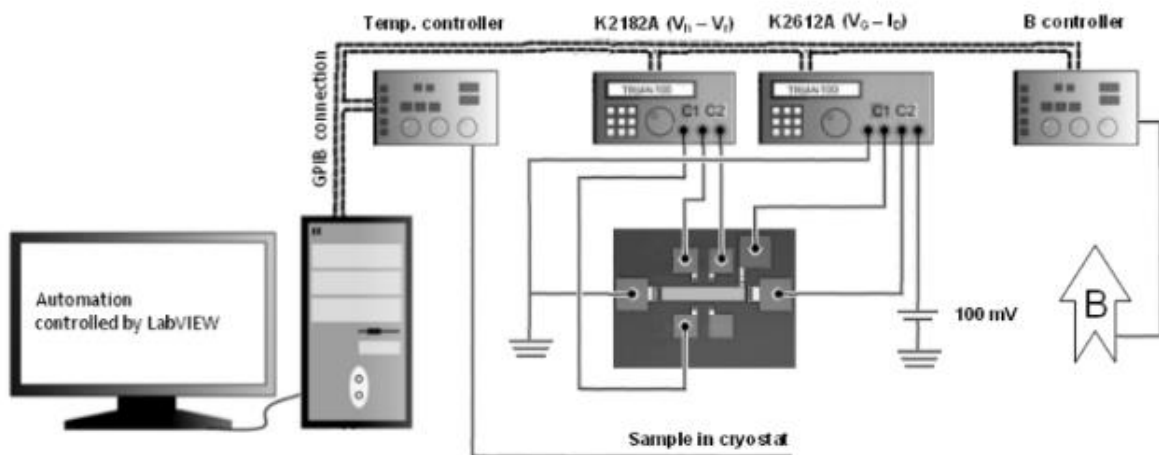


Figure A5.8 : Schéma du montage du banc dans la configuration MOS barre de Hall

A5.5 Conclusion

Le transistor MOS, est un véhicule test idéal pour notre étude de par la sensibilité aux défauts de la mobilité des porteurs de charges du canal. L'extraction de la tension de seuil et de la mobilité effective par $I(V)$, et la mobilité de hall et la concentration active par effet hall selon les conditions de recuit laser nous permettra de compléter l'identification des mécanismes physiques dominant sur les échantillons recuits au laser.

A5.6 Références de l'Annexe 5

- [1] TCAD Sentaurus Process User Guide, version I-2013.12; Synopsis, Inc.: Mountain View, CA, U.S.A., 2013
- [2] CleWin 5.2 Layout Editor, Juin 2015, version 5.2.3
- [3] V. Mortet *et al.*, “Hall Effect Characterization of 4H-SiC MOSFETs: Influence of Nitrogen Channel Implantation,” *Materials Science Forum*, vol. 740–742, pp. 525–528, 2013.

Production scientifique

Revue à comité de lecture :

R. Monflier, T. Tabata, H. Rizk, M. Turpin, J. Roul, S. Boninelli, A. La Magna, F. Mazzamuto, P. Acosta Alba, S. Kerdilès, F. Cristiano and E. Bedel-Pereira, “Identification and localization of defects induced by nanosecond excimer laser annealed in silicon” (**en cours**)

R. Daubriac, E. Scheid, H. Rizk, **R. Monflier**, S. Joblot, R. Beneyton, P. Acosta Alba, S. Kerdilès and F. Cristiano, “A Differential Hall Effect method with sub-nanometre resolution for active dopant concentration profiling in ultrathin doped Si_{1-x}Ge_x and Si layers”, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 9, pp. 1926–1939, 2018.

R. Monflier, M. Thene, L. Salvagnac, B. Franc, E. Bedel-Pereira, J-F. Bobo, and I. Séguy, “Magnetic Field Effects in X-Ray Damaged NPB and MADN OLEDs”, *IEEE Transactions on Magnetics*, no 99, pp.1-4, 2018.

R. Monflier, K. Isoird, A. Cazarre, J. Tasselli, A. Serval, J. Achard, D. Eon, M-J. Valdivia Birnbaum, “Diamond Schottky diodes operating at 473 K”, *EPE Journal*, vol. 27, pp. 118-124, 2017.

Actes de colloque à comité de lecture :

R. Monflier, H. Rizk, T. Tabata, J. Roul, S. Boninelli, M. Italia, A. La Magna, F. Mazzamuto, P. Acosta Alba, S. Kerdilès, F. Cristiano and E. Bedel-Pereira, “Defects Investigation in Nanosecond laser Annealed Crystalline Silicon: Identification and Localization”, *22nd International Conference on Ion Implantation Technology*, Würzburg, 2018.

Communications à des conférences internationales :

J-François Bobo, **R. Monflier**, L. Salvagnac, E. Bedel-Pereira and I. Séguy, “Influence of in-situ x-ray exposure on the magnetotransport properties of NPB and MADN based blue OLED structures.”, *International Conference on Magnetism*, San Francisco, 2018.

J-François Bobo, **R. Monflier**, L. Salvagnac, E. Bedel-Pereira and I. Séguy, “Influence of in-situ x-ray exposure on the magnetotransport properties of NPB and MADN based blue OLED structures.”, *14th International Conference On Organic Electronics*, Bordeaux, 2018.

R. Monflier, T. Tabata, M. Turpin, A. Benyoucef, F. Cristiano, K. Huet, F. Mazzamuto, A. La Magna, S.F. Lombardo, J. Roul and E. Bedel-Pereira, “Evaluating depth distribution of excimer laser induced defects in silicon using micro-photoluminescence spectroscopy”, *MRS Fall Meeting*, Boston, 2017.

R. Monflier, F. Sekli, L. Salvagnac, I. Seguy, E. Bedel-Pereira and J-F.Bobo, “Effect of growth-induced X-ray exposure on the transport, magnetotransport and luminescence properties of OLEDs”, *E-MRS Spring Meeting*, Strasbourg, 2017.

R. Monflier, T. Tabata, C. Filadelfo, I. Toque-Tresonne, F. Mazzamuto, J. Roul, M-T. Hungria-Hernandez, C. Routaboul and E. Bedel-Pereira, “Defect investigation of excimer

laser annealed silicon”, *11th IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference*”, Toulouse, 2016.

Communications à des conférences nationales :

R. Monflier, A. Benyoucef, M. Turpin, F. Cristiano et E. Bedel-Pereira, “Etude des défauts induits par recuit laser excimer sur silicium”, *Journées Nationales du Réseau Doctoral en Micro-nanoélectronique*, Strasbourg, 2017.

I. Séguy, L. Salvagnac, **R. Monflier**, A. Cherif, F. Sekli, E. Bedel-Pereira et Jean-François Bobo, “Influence d'un champ magnétique sur les propriétés optiques et de transport d'OLEDS bleues”, *Deuxième Congrès National Science et Technologie des Systèmes pi-Conjugués*, Limoges, 2017.

R. Monflier, K. Isoird, A. Cazarre, J. Tasselli, A. Serval, J. Achard, D. Eon et M-J. Valdivia Birnbaum, “Diodes Schottky diamant fonctionnant à 200 °C”, *Symposium de Génie Electrique*, Grenoble, 2016.

Séminaires et autres :

R. Monflier, H. Rizk, F. Cristiano et E. Bedel-Pereira, “Les défauts induits par recuit laser excimer”, *présentation d'activité dans le cadre du projet Nano2017 (CNRS, SCREEN-LASSE)*, Toulouse, 2018.

R. Monflier, F. Cristiano et E. Bedel-Pereira, “Défauts induits par recuit laser nanoseconde”, *Congrès de l'Ecole Doctorale Génie Electrique Electronique Télécommunication (GEET)*, Blagnac, 2018.

R. Monflier, E. Bedel-Pereira and F. Cristiano, “Investigation of the role of oxygen”, *présentation d'activité dans le cadre du projet Nano2017 (CNRS, IMM-CNR)*, Toulouse, 2018.

R. Monflier, H. Rizk, F. Cristiano et E. Bedel-Pereira, “Les défauts induits par recuit laser excimer”, *présentation d'activité dans le cadre du projet Nano2017 (CNRS, STMicroelectronics)*, Crolles, 2018.

R. Monflier, E. Bedel-Pereira and F. Cristiano, “Optical defects generated by laser doping”, *présentation d'activité dans le cadre du projet Nano2017 (CNRS, IMM-CNR)*, Catane, 2017.

R. Monflier, T. Tabata, M. Turpin, A. Benyoucef, F. Cristiano, K. Huet, F. Mazzamuto, A. La Magna, S.F. Lombardo, J. Roul and E. Bedel-Pereira, “Evaluating depth distribution of excimer laser induced defects in silicon using micro-photoluminescence spectroscopy”, *Séminaire de l'équipe MPN*, Toulouse, 2017.

R. Monflier, E. Bedel-Pereira and F. Cristiano, “Samples homogeneity after LTA”, *présentation d'activité dans le cadre du projet Nano2017 (CNRS, SCREEN-LASSE, IMM-CNR)*, Toulouse, 2017.

R. Monflier, E. Bedel-Pereira and F. Cristiano, “001 loops defects PL signatures”, *présentation d'activité dans le cadre du projet Nano2017 (CNRS, SCREEN-LASSE, IMM-CNR)*, Catane, 2016.

R. Monflier, E. Bedel-Pereira and F. Cristiano, “Investigation of the role of oxygen”, *présentation d’activité dans le cadre du projet Nano2017 (CNRS, STMicroelectronics, SCREEN-LASSE, IMM-CNR)*, Toulouse, 2016.

Rapports d’activité dans le cadre du projet Nano2017 (CNRS-STMicroelectronics) :

R. Monflier, A. Benyoucef, M. Turpin, H. Rizk, T. Tabata, I. Toque-Tresonne, F. Cristiano et E. Bedel-Pereira, "(i) Optimisation et modélisation du procédé de recuit laser. (ii) Applications industrielles (amélioration de couches dopées en termes d’activation de dopant et réduction de défauts)", *Délivrable D6*, Octobre 2018.

R. Monflier, A. Benyoucef, M. Turpin, H. Rizk, K. Huet, F. Mazzamuto, T. Tabata, I. Toque-Tresonne, F. Cristiano et E. Bedel-Pereira, “ (i) Propriétés de transport de structures 1D formées par recuit laser à excimère : impact des paramètres de recuit. (ii) Etude du profil de fusion sur structures 2D recuites par laser à excimère.”, *Délivrable D5*, Février 2018.

E. Bedel-Pereira, **R. Monflier**, F. Cristiano, K. Huet, F. Mazzamuto, T. Tabata et I. Toque-Tresonne, “(i) Propriétés physiques de structures 1D formées par recuit laser à excimère : impact des paramètres de recuit. (ii) Propriétés de transport de structures 1D formées par recuit laser à excimère : suivi des étapes de fabrication des transistors MOS”, *Délivrable D4*, Mars 2017.

E. Bedel-Pereira, **R. Monflier**, F. Cristiano, F. Mazzamuto, T. Tabata et I. Toque-Tresonne, “Propriétés physiques de structures 1D formées par recuit laser à excimère : mise en place d’une méthodologie de mesure et identification des défauts”, *Délivrable D3*, Juillet 2016.

E. Bedel-Pereira, **R. Monflier**, E. Imbernon, B. Rousset F. Cristiano, F. Mazzamuto, T. Tabata et I. Toque-Tresonne, “Propriétés électriques de jonctions formés par recuit laser excimer : structures de test de type MOS”, *Délivrable D2*, Janvier 2016.

E. Bedel-Pereira, **R. Monflier**, F. Cristiano, F. Mazzamuto, T. Tabata et I. Toque-Tresonne, “Jonctions formés par recuit laser excimer : premiers résultats expérimentaux sur échantillons non « patternés »”, *Délivrable D1*, Janvier 2016.

Etude des défauts induits par recuit laser excimère dans le silicium

La micro-électronique est un domaine exigeant, en constante évolution, motivé par le secteur applicatif et les besoins des utilisateurs. La réalisation de jonctions ultra-minces et fortement dopées est un enjeu majeur pour la poursuite de son évolution, et notamment pour son composant de base, le transistor MOS. Dans ce contexte, de nouvelles techniques de dopage permettant d'obtenir des jonctions ultra-minces ont été développées. Le recuit par laser nanoseconde (LTA) en mode « melt » est une de ces techniques. En effet, il permet une très forte activation locale (en surface et en profondeur) et une distribution uniforme des dopants. Ce procédé utilisé en laboratoire depuis les années 1980 dans la fabrication des cellules solaires offre également de nouvelles possibilités technologiques comme le développement d'architectures 3D. Néanmoins, des dégradations électriques de paramètres sensibles aux défauts tels que la mobilité et le courant inverse d'un transistor MOS ou la durée de vie des porteurs dans le cas de cellule photovoltaïque ont été observées. Dans ce contexte, cette thèse propose une étude rigoureuse des défauts générés par recuit laser en deux volets.

Le premier volet traite de l'impact du recuit laser sur les propriétés physiques du silicium et repose essentiellement sur des caractérisations approfondies par spectroscopie infrarouge et photoluminescence d'échantillons silicium non intentionnellement dopés soumis à diverses conditions de recuits par impulsions laser à excimère. L'étude met en évidence la formation de défauts suite au procédé de recuit laser. Leur identification a permis d'affirmer l'introduction d'impuretés d'oxygène et de carbone durant le recuit. A partir de cette identification, le suivi en profondeur par spectroscopie de masse à ionisation secondaire de chacune des impuretés a été effectué révélant une augmentation de la concentration et de la diffusion des impuretés avec l'augmentation de la densité d'énergie du laser et/ou du nombre de tirs. A haute énergie laser, les profils de concentration d'oxygène montrent la présence d'un pic immobile (en concordance avec la solubilité limite de l'oxygène dans le silicium liquide) associé à des cavités de silicium observées par microscopie électronique en transmission (MET). L'origine de ces impuretés est discutée ; la caractérisation de véhicules tests dédiés a permis de définir l'oxyde natif comme étant leurs sources.

Le second volet permet de répondre au second objectif qui consiste à évaluer l'impact du recuit laser sur les propriétés électriques de composants à base de silicium et s'appuie sur la caractérisation de diodes Schottky et PN préalablement fabriquées. Les résultats obtenus constituent un moyen supplémentaire pour, non seulement localiser les défauts électriquement actifs, mais également les identifier. Les caractéristiques courant-tension des diodes montrent systématiquement l'impact du recuit sur le courant de fuite, paramètre sensible aux défauts. Plus spécifiquement, le courant de fuite se dégrade avec l'augmentation de la densité d'énergie. Ces mesures électriques ont permis également de mettre en évidence la présence de défauts localisés à l'interface liquide/solide, défauts ayant un fort impact sur les propriétés électriques des diodes. Les résultats sont en accord avec la littérature qui suggère la présence de lacunes à cette interface. Pour aller plus loin, des mesures de DLTS ont été effectuées et dévoilent, selon la localisation (zone fondue ou interface), des signatures singulières laissant présager plusieurs types de défauts.

Mots clés : recuit laser, défauts, photoluminescence, diodes

Study of defects induced by excimer laser annealing in silicon

The micro-electronic domain is constantly evolving in response to the continuous emerging of new application fields as well as new users' needs. The fabrication of heavily-doped regions for ultra-shallow junctions is a major issue to ensure its evolution. In this context, new doping techniques allowing to obtain ultra-shallow junctions have been developed. Nanosecond laser annealing in "melt mode" is one of these techniques. Indeed, it allows a very strong local activation (on surface and in depth) and a uniform distribution of doping. This process used in laboratory since the 1980s for the realization of solar cells offers also new technological possibilities such as the development of 3D architectures. However, degradation of several parameters sensitive to laser-induced defects were observed, such as carrier mobility and reverse current in MOS transistors or carrier lifetime in the case of photovoltaic cells. In this context, this thesis proposes a rigorous study of the defects generated by laser annealing in two parts.

The first part analyses the impact of the laser annealing on the physical properties, thanks to infrared and photoluminescence spectroscopy characterizations of bare silicon samples submitted to different annealing conditions. The study highlights the formation of defects following the laser process. Their identification allowed to confirm the introduction of oxygen and carbon impurities during the annealing. From this identification, the impurities were followed in depth by secondary ion mass spectrometry allowing to reveal an increase of their concentration and diffusivity when increasing the laser energy density and/or the number of laser pulses. At high energy, the oxygen concentration profiles show the presence of an immobile peak (in agreement with the known solubility limit value in liquid silicon) which are related to silicon cavities observed by transmission electron microscopy. The origin of these impurities is also discussed and the characterization of dedicated test vehicles allowed to identify the native oxide as the source of the impurities.

The objective of second part is to evaluate the impact of laser annealing on the electrical properties of silicon devices thanks to the characterization of PN and Schottky diodes. The obtained results provide an additional mean to localize the electrically active defects but also to identify them. The current-voltage characteristics of diodes systematically show an impact of the annealing on the leakage current, which is a strongly defect-sensitive parameter. More specifically, the leakage current deteriorates with increasing the laser energy. These measurements have allowed also to highlight the presence of defects at the liquid/solid interface, defects which also have a strong impact on diodes electric properties. The results are in agreement with the literature which suggests the presence of vacancies at the interface. To go further on this study, DLTS measurements have been carried out and reveal, depending on their localization (melt zone or liquid/solid interface), singular signatures suggesting several types of defects.

Keywords: melt laser annealing, defects, photoluminescence, diodes