AIX-MARSEILLE UNIVERSITE

N° attribué par la bibliothèque

TITRE :

CARACTERISATION, COMPREHENSION ET MODELISATION DE L'EVOLUTION DES DEFAUTS INDUITS PAR DES CYCLES THERMIQUES DANS LE SILICIUM

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE AIX-MARSEILLE UNIVERSITÉ

Faculté des Sciences et Techniques

Discipline : Sciences des Matériaux, Physique, Chimie et Nanosciences

présentée et soutenue publiquement par

NICOLAI JULIEN

le 10 Mai 2012

Le Directeur de thèse : B. Pichaud

Ecole Doctorale de Physique et Sciences de la Matière

JURY

M. D. Alquier	Professeur à l'université de Tours, Tours	Rapporteur
M. E. Ntsoenzok	Professeur à l'université d'Orléans, Orléans	Rapporteur
M. B. Pichaud	Professeur à AMU, Marseille	Directeur de thèse
Mme. N. Burle	Maitre de conférence à AMU, Marseille	Co-directrice de thèse
M. C. Serafino	Ingénieur R & D à Rockwood, Gréasque	Co-directeur de thèse
M. A. Mesli	Directeur de recherche CNRS, Marseille	Examinateur
M. O. Kononchuk	Directeur scientifique à Soitec, Bernin	Examinateur
Mme. L. Capello	Ingénieur R & D à Soitec, Bernin	Invitée

ANNEE : 2012

Table des matières

Table des figures **v**

Liste des tableaux **xi**

Table des constantes **xiv**

Introduction générale **1**

1 CRISTALLOGRAPHIE DU SILICIUM DE QUALITÉ MICROELECTRONIQUE **1**

1.1 Cristallographie et thermodynamique du silicium 1

1.1.1 Généralités sur le silicium 1

1.1.2 Défauts ponctuels intrinsèques 4

1.1.3 Les impuretés dans le silicium 8

1.1.4 Défauts étendus 11

1.2 État de l'art 17

1.2.1 Répartition des défauts dans le barreau de silicium 17

1.2.2 Les modèles d'évolution des précipités 19

1.3 Synthèse 22

2 TECHNIQUES EXPERIMENTALES **24**

2.1 La topographie par rayons X 24

2.2 La gravure chimique 26

2.2.1 Principe de la gravure chimique 26

2.2.2 Choix de la formulation à utiliser 28
2.2.3 La solution *Wright* 29
2.3 La technique *Light Scattering Tomography* 31
2.3.1 Principe de la technique LST 31
2.3.2 Description de l'équipement 32
2.3.3 Protocole de mesure 33
2.4 La technique IRTF 35
2.4.1 Principe de la technique IRTF 35
2.4.2 Protocole de mesure 36
2.4.3 Calcul de la concentration d'oxygène interstitiel 36
2.5 Microscopie électronique en transmission 38
2.5.1 La microscopie électronique en faisceau faible : *Weak Beam* . . . 38
2.5.2 EDX 40
2.5.3 Mesure d'épaisseur par spectroscopie de perte d'énergie 41
2.5.4 Préparation des échantillons 41
2.5.5 Préparation par faisceau d'ions 42

3 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX 44
3.1 Description des échantillons 44
3.1.1 Caractéristiques initiales des échantillons 44
3.1.2 Réalisation des cycles thermiques : protocole expérimental 45
3.2 Étude par Topographie X 46
3.2.1 Mesures préliminaires 46
3.2.2 Résumé des résultats obtenus par topographie X 47
3.3 Étude par *Light Scattering Tomography* : caractérisation des défauts . . 47
3.3.1 Mesures préliminaires 47
3.3.2 Densité de défauts 50
3.3.3 Dimensions des défauts 52
3.3.4 Répartition en profondeur des défauts 58
3.3.5 Résumé des résultats obtenus par LST 59

3.4 Étude des défauts par gravure chimique préférentielle 59
3.4.1 Mesures préliminaires sur des plaquettes "prime" 60
3.4.2 Évolution de la densité de défauts au cours des cycles 66
3.4.3 Résumé des résultats obtenus par gravure préférentielle 70
3.5 Étude par Infrarouge à Transformée de Fourier : évolution de la concentration en oxygène interstitiel au cours du temps 71
3.5.1 Mesures préliminaires 71
3.5.2 Résultats obtenus sur des plaquettes cyclées 71
3.5.3 Résumé des résultats obtenus par IRTF 73
3.6 Étude par microscopie électronique en transmission 74
3.6.1 Nature des défauts 74
3.6.2 Défauts d'empilement et dislocations associées 76
3.6.3 Étude des précipités 81
3.6.4 Résumé des résultats obtenus par microscopie électronique 85

4 DISCUSSION 86

4.1 Remarque préliminaire : Analyse critique des techniques en termes de densité et de taille de défauts 86
4.2 Effets des cycles de recuits sur les défauts 89
4.2.1 Comportement général des défauts au cours des cycles de recuits 89
4.2.2 Influence de la répartition des défauts ponctuels sur la précipitation 91
4.2.3 Répartition des défauts en profondeur 100
4.3 Modélisation 101
4.3.1 Modèle de Ham 101
4.3.2 La nucléation au cours des cycles 105
4.4 Mise à l'épreuve du modèle 109
4.5 Mécanismes nucléation/croissance à l'échelle nanométrique 115
4.6 Généralisation du modèle 117
4.7 Résumé 124

Conclusion et perspectives 125

Annexe : Composition des différentes solutions d'attaque chimique **129**

Bibliographie **131**

Table des figures

1.1 Schéma de principe de la croissance d'un barreau de silicium monocristallin par la méthode de Czochralski 3
1.2 Topographie par rayons X d'un barreau de silicium 4
1.3 Défauts ponctuels dans les cristaux 5
1.4 Concentration en atomes auto-interstitiels à l'équilibre 6
1.5 Concentration en lacunes à l'équilibre 7
1.6 Diffusivité des défauts ponctuels 8
1.7 Schéma des différents mécanismes de diffusion 10
1.8 Diffusivité des impuretés dans le silicium 10
1.9 Structure diamant du silicium projetée sur un plan {110} 12
1.10 Défauts d'empilement intrinsèque et extrinsèque 13
1.11 Double *void* imagé par TEM 14
1.12 Schéma de la nucléation et de la dissolution des *void* 14
1.13 Répartition des défauts le long d'un rayon 18
1.14 Topographie X, obtenue après décoration au cuivre, d'un barreau de silicium montrant la répartition des défauts en fonction de la vitesse de tirage 18
1.15 Schéma de principe du murissement d'Ostwald 22

2.1 Schéma de principe de la révélation de défauts par attaque chimique . . 27
2.2 Schéma de principe du fonctionnement du LST 31
2.3 Schéma de principe de l'équipement utilisé (Semilab LST-300A) 33

2.4 Images types obtenues par LST 34
2.5 Spectre infrarouge d'une plaquette de silicium "Prime" 37
2.6 Définition du vecteur $\vec{s}$ 39

3.1 Exemple de topographie réalisée sur des échantillons fortement dégradés 46
3.2 Précipité observé en double contraste par topographie X 47
3.3 Densités moyennes des défauts mesurées par LST le long de diamètres de plaquettes 48
3.4 Dimensions moyennes des défauts mesurées par LST le long de diamètres de plaquettes 49
3.5 Image LST obtenue sur une plaquette "prime" 50
3.6 Répartition radiale de la densité de défauts mesurée par LST au cours des cycles de recuits 51
3.7 Évolution de la densité moyenne de défauts au cours des cycles de recuits en fonction de la position sur le rayon 52
3.8 Distributions en taille des défauts observés par LST après 1 cycle de recuit en deux zones différentes d'une même plaquette 53
3.9 Distributions en taille des défauts observés par LST après 3 cycles de recuit, pour les deux types de plaquettes A et B. 54
3.10 Distributions en taille des défauts observés par LST après 5 cycles de recuit 55
3.11 Comparaison entre les distributions en taille de défauts obtenues pour 1 recuit, 3 recuits et 5 recuits 56
3.12 Dimension des défauts observés en LST en fonction de la position le long du rayon et du nombre de cycles de recuits 57
3.13 Répartition des défauts dans le volume au cours des différents cycles de recuits 58
3.14 Reconstitution du rayon d'une plaquette "prime" après attaque chimique par solution *Wright* 60

3.15 Image MEB d'une piqûre d'attaque représentative obtenue après gravure chimique par solution *Wright* sur la tranche de la plaquette 61
3.16 Image MEB d'une piqûre d'attaque obtenue par solution *Wright* sur la tranche d'une plaquette 62
3.17 Image optique d'une piqûre d'attaque représentative obtenue après gravure chimique par solution *Wright* à la surface d'une plaquette 62
3.18 Image d'une piqûre d'attaque représentative obtenue après gravure chimique par solution *Wright* sur la tranche d'une plaquette 63
3.19 Densités de défauts mesurées sur une plaquette "prime" après attaque chimique par solution *Wright* 63
3.20 Image d'une piqûre d'attaque représentative obtenue après gravure chimique par solution *Secco* à la surface d'une plaquette "prime" 64
3.21 Densités de défauts mesurées sur une plaquette "prime" après attaque chimique par solution *Secco* 65
3.22 Densités de défauts mesurées sur les plaquettes cyclées après attaque chimique par solution *Wright* 66
3.23 Évolution de la densité de défauts mesurée après attaque chimique *Wright* en fonction du nombre de cycles de recuits 67
3.24 Comparaison entre les résultats obtenus par gravure chimique par solution *Wright* et par LST pour trois recuits 69
3.25 Comparaison entre les résultats obtenus par gravure chimique par solution *Wright* et par LST pour cinq recuits 69
3.26 Perte d'oxygène interstitiel le long d'un rayon en fonction du nombre de cycles d'oxydation 72
3.27 Évolution de la concentration en oxygène interstitiel au cours du temps . 73
3.28 Observation d'une dislocation décorée par un précipité 74
3.29 Observation par MET du phénomène de *Loop punching* 75
3.30 Systèmes complexes de dislocations et précipités associés 76
3.31 Défaut d'empilement observé par TEM 76

3.32 Défauts d'empilement observés par microscopie électronique en transmission en faisceau faible selon un axe de zone [001] 77
3.33 Défaut d'empilement observé par microscopie électronique en transmission en champ clair et sombre avec la réflexion g_3 78
3.34 Défaut d'empilement observé par microscopie électronique en transmission en champ clair et sombre avec la réflexion $-g_3$ 78
3.35 Défaut d'empilement observé par microscopie électronique en transmission en faisceau faible en axe de zone $[1\bar{1}2]$ 79
3.36 Défaut d'empilement observé par microscopie électronique en transmission en faisceau faible champ sombre selon différentes conditions 80
3.37 Précipités observés par MET dans les directions [100] et $[\bar{1}12]$ 81
3.38 Schéma d'un précipité octaédrique tronqué dans la direction [100] et $[\bar{1}12]$ 82
3.39 Précipité observé par MET dans la direction [100] 83
3.40 Schéma des positions possibles d'un précipité dans une lame de microscopie 83
3.41 Effet de l'amincissement par NanoMill sur un précipité situé au centre de la lame 84
3.42 Effet de l'amincissement par NanoMill sur un précipité situé du côté aminci 84
3.43 Effet de l'amincissement par NanoMill sur un précipité situé du côté opposé à celui aminci 85

4.1 Déformation induite par un précipité de rayon a et par une dislocation à une distance r 88
4.2 Comparaison entre les distributions en taille de défauts obtenues pour 1 recuit, 3 recuits et 5 recuits 89
4.3 Évolution de la densité de défauts mesurée après attaque chimique *Wright* en fonction du nombre de cycles de recuits 90
4.4 Densités de défauts mesurées sur une plaquette "prime" après attaque chimique avec une solution *Wright* ou *Secco* 91
4.5 Relation entre la perte d'oxygène interstitiel et la répartition en défauts ponctuels 92

4.6 Schéma de l'évolution des précipités en fonction de la concentration en lacunes . . . 93
4.7 Perte d'oxygène interstitiel le long d'un rayon en fonction du nombre de cycles d'oxydation à $1000°C$ . . . 94
4.8 Allure de la perte d'oxygène interstitiel, après un recuit, pour une plaquette initialement riche à la fois en lacunes et en interstitiels . . . 97
4.9 Évolution schématique de la répartition en défauts ponctuels au cours des cycles de recuits . . . 98
4.10 Perte d'oxygène interstitiel correspondant à trois cycles de recuits . . . 98
4.11 Comparaison entre la perte d'oxygène observée expérimentalement et la perte d'oxygène prévue au bout de trois cycles de recuit . . . 99
4.12 Comparaison entre la perte d'oxygène observée expérimentalement et la perte d'oxygène prévue au bout de cinq cycles de recuit . . . 99
4.13 Comparaison entre la perte d'oxygène observée expérimentalement et la perte d'oxygène prévue au bout de dix cycles de recuit . . . 100
4.14 Évolution du rayon d'un précipité SiO_2 et SiO, soumis à un recuit de $1000°C$, selon le modèle de Ham . . . 102
4.15 Évolution du rayon d'un précipité de type SiO_2 pour différents rayons initiaux à $1000°C$ . . . 103
4.16 Évolution de la concentration en oxygène interstitiel au cours du temps lors de recuits à $1000°C$ . . . 104
4.17 Évolution du rayon d'un précipité type SiO_2 et SiO selon le modèle de Ham standard et selon le modèle de Ham corrigé . . . 105
4.18 Exemple de la détermination de la dimension de la population la plus avancée en taille . . . 106
4.19 Comparaison entre les résultats obtenus par LST et le modèle de Ham modifié pour des précipités de type SiO_2 et SiO . . . 107
4.20 Évolution d'un précipité de type SiO soumis à des cycles thermiques . . . 108
4.21 Évolution du rayon des précipités de type SiO, selon le modèle de Ham modifié . . . 109

4.22 Évolution du rayon des précipités de type SiO, selon le modèle de Ham modifié 110
4.23 Comparaison entre modélisation et résultats expérimentaux pour un cycle de recuit pour des précipités de type SiO 111
4.24 Comparaison entre modélisation et résultats expérimentaux pour trois cycles de recuits pour des précipités de type SiO 111
4.25 Comparaison entre modélisation et résultats expérimentaux pour cinq cycles de recuits pour des précipités de type SiO 112
4.26 Comparaison entre modélisation et résultats expérimentaux pour cinq cycles de recuits pour des précipités de type SiO_2 113
4.27 Comparaison entre résultats expérimentaux et modélisation pour cinq cycles de recuits, en considérant la croissance de précipités de type SiO selon le modèle de Ham "corrigé" 115
4.28 Défauts d'empilement observés par microscopie électronique en transmission en champ clair en axe de zone [001] 116
4.29 Mécanismes mis en jeu lors de cycles de recuits haute température . . . 117
4.30 Comparaison entre le modèle de Ham modifié et les mesures faites dans la littérature 119
4.31 Comparaison entre le modèle de Ham modifié et les mesures faites par Ch. Bergmann 120
4.32 Comparaison entre le modèle de coalescence et les mesures faites dans la littérature 121

Liste des tableaux

2.1 Tableau des compositions et propriétés des différentes solutions d'attaque chimique utilisées dans cette étude. La description détaillée des solutions est faite en Annexe. 27
2.2 Tableau récapitulatif des propriétés des différentes solutions chimiques utilisées dans cette étude 28
2.3 Composition de la solution *Wright* 29
2.4 Tableau récapitulatif des différents paramètres utilisés pour réaliser les mesures de composition des précipités par EDX 40
2.5 Tableau comparatif des propriétés des différents appareillages d'amincissement par faisceau d'ions. 43

3.1 Tableau récapitulatif des différents échantillons étudiés 45
3.2 Comparaison des caractéristiques des techniques LST et de gravure chimique. 68
3.3 Tableau récapitulatif de la dimension et morphologie des précipités observés dans les différents échantillons. 75
3.4 Tableau récapitulatif des contrastes observés en fonction des conditions d'illumination pour les défauts d'empilement 1 et 2. 79
3.5 Tableau récapitulatif des contrastes observés en fonction des conditions d'illumination pour le défaut d'empilement 3. 79
3.6 Tableau récapitulatif des conditions d'extinction des défauts d'empilement observés par MET. 81

3.7 Tableau récapitulatif des résultats des mesures EDX et EELS obtenus sur un précipité. 83

4.1 Tableau comparatif entre les distances entre précipités en fonction de la densité de défauts et la longueur de diffusion de l'oxygène pendant un recuit (λ_{ox}). 101

4.2 Valeurs des dimensions de la population la plus âgée, obtenue par lecture graphique, en fonction du nombre de cycles de recuits. 106

4.3 Tableau comparatif entre les dimensions des précipités obtenues par le modèle et celles obtenues expérimentalement par LST. 114

4 Tableau détaillant la composition de la solution Yang. 130

5 Tableau détaillant la composition de la solution Secco. 130

6 Tableau détaillant la composition de la solution Secco diluée. 130

Table des constantes

$C_0^{ox} = 9.10^{22}\, at.cm^{-3}$

$C_{ox}(T_{fusion}) = C_{ox}^{*} = 8,85.10^{16}\, at.cm^{-3}$

$C_p^{SiO} = 2,8.10^{22}\, at.cm^{-3}$

$C_p^{SiO_2} = 4,6.10^{22}\, at.cm^{-3}$

$K = 11$

$k_B = 1,38.10^{-23}\, m^2.kg.s^{-2}.K^{-1}$

$M_{SiO} = 34,09\, g.mol^{-1}$

$M_{SiO_2} = 60,09\, g.mol^{-1}$

$M_V^{SiO} = 2,1\, g.cm^{-3}$

$M_V^{SiO_2} = 2,2\, g.cm^{-3}$

$R_0 = 2,75\, nm$

$V_m^{Si} = 0,2.10^{-22}\, cm^{-3}$

$V_m^{SiO} = 0,345.10^{-22}\, cm^{-3}$

$V_m^{SiO_2} = 0,45.10^{-22}\, cm^{-3}$

$\alpha = 3,03.10^{-18}\, cm^2$

$\gamma_{SiO/matrice} = 0,7\, J.m^{-2}$

$\lambda_{electrons}^{Si} = 140\, nm$

$\lambda_{electrons}^{SiO_2} = 160\, nm$

$\mu^{Si} = 6,41.10^{10}\, Pa$

$\chi^{SiO} = \chi^{SiO_2} = 3,47.10^{10}\, Pa$

Introduction générale

Le silicium est le matériau le plus communément utilisé dans l'industrie de la microélectronique. Son abondance sous forme d'oxyde ainsi que ses propriétés électriques et mécaniques en font en effet un matériau de choix. Les plaquettes de silicium, appelées aussi "wafer", utilisées par les industries de la microélectronique doivent répondre à un cahier des charges relativement strict en termes de qualité cristalline mais aussi en termes de propriétés électriques. Malgré l'amélioration constante des procédés de fabrication, les défauts ne sont pas complètement éliminés des plaquettes, notamment les défauts ponctuels intrinsèques (lacunes et auto-interstitiels) et l'oxygène interstitiel qui provient du procédé de croissance des monocristaux. Le haut niveau d'exigence en termes de performances des dispositifs microélectroniques a incité les fabricants à introduire dans les différents équipements qui interviennent dans la chaine de production, en plus des plaquettes sur lesquelles ces dispositifs sont réalisés, des plaquettes ou "wafers" témoins qui permettent de contrôler le bon fonctionnement de l'équipement ainsi que la qualité des étapes de fabrication des composants. La plaquette témoin neuve, dite "Prime", subit une ou plusieurs fois le procédé à contrôler, suivant qu'on considère ce procédé comme pourvoyeur de défauts respectivement en forte ou faible quantité, elle est ensuite inspectée et nettoyée pour devenir une plaquette recyclée. Cette étape de nettoyage consiste à effacer les effets du procédé subi : il peut par exemple s'agir d'ôter, par un bain d'acide fluorhydrique, la couche d'oxyde générée par un recuit. La plaquette est alors à nouveau inspectée et réutilisée si son niveau de qualité le permet. Dans le cas contraire, la plaquette est confiée à un partenaire externe, spécialiste du recyclage : c'est le "Reclaimer". Le rôle de ce dernier consiste à effacer les défauts en utilisant principa-

lement un polissage mécano-chimique. La plaquette est ensuite inspectée puis renvoyée au fabricant de composants si sa qualité est suffisante. La compréhension des mécanismes de la dégradation de ces plaquettes témoins est loin d'être satisfaisante, il est pour l'instant difficile de prédire leur comportement dans le temps en fonction de leur historique, ce qui peut impliquer des recyclages inutiles. En effet, la méconnaissance des défauts présents sous la surface peut obliger les "Reclaimers" à procéder à l'ensemble des étapes de recyclage avant de pouvoir déterminer si la plaquette est réutilisable ou non, amenant des rejets tardifs après recyclage et donc des coûts mal maîtrisés. Le travail réalisé au cours de cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet OPTIM (Optimisation des Plaquettes Tests pour l'Industrie de la Microélectronique). Il est basé sur la collaboration entre un laboratoire de recherche (l'Institut Matériaux, Microélectronique, Nanosciences de Provence (IM2NP)) et des entreprises de la microélectronique (Rockwood *wafer* Reclaim, Kemesys, Winlight System, ST Microelectronics et Atmel devenue LFoundry) et a pour principal objectif la compréhension de l'évolution des défauts au cours des cycles de procédés. Les étapes d'oxydation thermiques étant à la fois très répandues et probablement les plus importantes en termes d'évolution des défauts, le choix a été fait d'étudier des cycles de recuits oxydants à haute température. On remarquera ici qu'il ne s'agit pas seulement d'étudier le comportement des défauts sous l'effet d'un bilan thermique élevé mais aussi de prendre en compte le rôle des cycles thermiques successifs. En dehors de la problématique des défauts dans les plaquettes témoins et du rôle des cyclages successifs, il existe un procédé de la microélectronique assez similaire qui pourrait aussi bénéficier d'une meilleure compréhension des effets de cycles thermiques : le « smart cut ». En effet, ce procédé permet par collage à haute température et séparation mécanique de deux plaquettes, de produire une fine couche de silicium de très bonne qualité isolée du volume par un oxyde thermique (SOI). La plaquette qui abandonne la fine couche de silicium est toujours de la qualité cristalline la plus grande, elle est très couteuse et est donc recyclée plusieurs fois. Au bout de quelques recyclages elle produit généralement des couches qui contiennent trop de défauts pour satisfaire aux performances attendues. L'augmentation du nombre de cycles potentiels avant dégradation est ici aussi un challenge important qui passe par la com-

préhension des mécanismes de développement des défauts. Dans ce travail l'étude des mécanismes du développement des défauts au cours de cycles thermiques s'est articulée autour de quatre parties présentées ci-dessous.

Le premier chapitre rappelle des généralités sur le silicium utilisé dans l'industrie de la microélectronique, notamment en ce qui concerne la technique d'élaboration, en grande partie responsable de la présence d'oxygène dans le silicium au-delà de la limite de solubilité pendant les traitements thermiques. Une brève description des divers défauts connus, ponctuels et étendus, y est aussi faite. Les modèles d'évolutions des défauts et en particulier de la précipitation d'oxygène sous forme d'oxyde, pour un cycle, sont aussi présentés.

Le second chapitre décrit les différentes techniques employées pour caractériser les défauts présents ainsi que leur évolution au cours des cycles de recuits. Il s'agit de techniques d'imagerie globales permettant de remonter aux densités de défauts et parfois à leur taille, de techniques plus locales comme la microscopie électronique en transmission pour caractériser la nature des défauts et leur comportement à l'échelle nanométrique. Nous avons également fait appel à des méthodes de spectrométrie infrarouge pour caractériser les concentrations d'oxygène interstitiel et leurs évolutions.

Le procédé choisi pour suivre l'évolution des défauts est défini au chapitre trois. Plusieurs séries d'expériences sont présentées et les différents stades de l'évolution sont caractérisés à l'aide des diverses techniques définies au chapitre précédent. Les résultats de ces différentes techniques sont alors comparés pour dégager les grandes lignes des comportements des défauts, essentiellement de la précipitation de l'oxyde de silicium : évolution des tailles, distribution de taille et influence des cycles successifs, complexité des défauts au cours des cycles, évolution de la quantité d'oxygène résiduel etc...

À partir des résultats présentés au chapitre précédent, le chapitre quatre a pour objectif de décrire de manière à la fois qualitative et quantitative, l'évolution des défauts générés par des cycles de recuits oxydants. Une première partie décrit les défauts de manière qualitative (nature, répartition...) puis une seconde partie modélise l'évolution des précipités d'oxyde de silicium au cours des cycles. Une tentative d'analyse de la stœchiométrie de ces derniers est aussi réalisée dans ce chapitre. Enfin, en s'appuyant

sur les résultats de la littérature, une approche plus générale est proposée pour appliquer le modèle développé à des situations expérimentales plus larges que celles relatées au chapitre trois et qui peuvent se rencontrer dans les procédés de la microélectronique. En conclusion un bilan de ce travail est proposé et des perspectives suggérées.

Chapitre 1

CRISTALLOGRAPHIE DU SILICIUM DE QUALITÉ MICROELECTRONIQUE

Dans ce chapitre nous présentons brièvement le procédé d'élaboration des plaquettes de silicium le plus utilisé, à savoir la méthode Czochralski [1,2]. Nous présenterons ensuite les défauts liés à la croissance et décrirons plus particulièrement le comportement de l'oxygène (impureté dominante dans les plaquettes obtenues par méthode Czochralski) sous contrainte thermique. Puis nous présenterons les défauts étendus liés à la condensation de défauts ponctuels, comme les défauts d'empilement ou les agglomérats de lacunes (*void)*.

1.1 Cristallographie et thermodynamique du silicium

1.1.1 Généralités sur le silicium

Le silicium cristallise avec une maille type diamant, de paramètre $a = 5,43\,A$, que l'on peut décrire comme étant l'assemblage de deux mailles cubiques faces centrées (cfc) dont l'une serait décalée de l'autre d'un vecteur $\frac{1}{4}[111]$. C'est donc un réseau cfc avec un motif à deux atomes, l'un en $(0,0,0)$ et l'autre en $(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4})$ avec comme groupe

d'espace $Fm3m$. La multiplicité Z de cette maille est $Z = 8$ ce qui donne une compacité de $0,34$, relativement faible, ce qui facilite la diffusion de diverses espèces (*cf.* §1.1.2).

Le silicium peut être élaboré sous différentes qualités selon les besoins :

- le silicium de qualité métallurgique, *Metallurgic Grade Silicon* (MGS), dont on envisage l'utilisation pour les applications photovoltaïques et dont la pureté est d'environ 98-99% s'obtient à partir de la silice, SiO_2. Celle-ci est placée dans un haut fourneau avec du charbon et est chauffée par un arc électrique à une température d'environ $3000°C$. La carboréduction qui se produit alors est la suivante :

$$SiO_2 + C \rightarrow Si + CO_2 \tag{1.1}$$

La majorité des impuretés incorporées dans le silicium au cours de ce procédé sont des atomes de fer, aluminium, bore, phosphore et parfois aussi du carbone, en quantités trop importantes pour l'utilisation en microélectronique.

- le silicium utilisé dans l'industrie électronique, *Electronic Grade Silicon* (EGS), requiert un taux d'impuretés relativement faible, typiquement $10^{13} - 10^{14}\, cm^{-3}$. Il est élaboré à partir du MGS par une série de procédés physiques et chimiques. La première étape consiste en la réaction entre le MGS et le chlorure d'hydrogène, à haute température en présence d'un catalyseur, pour obtenir un composé gazeux intermédiaire, le trichlorosilane, selon la réaction :

$$Si + 3HCl \rightarrow SiHCl_3 + H_2 \tag{1.2}$$

Dans un second temps, le silicium est déposé par *Chemical Vapor Deposition* (CVD) grâce à la réduction du $SiHCl_3$ par le H_2. Le silicium ainsi obtenu est de qualité EGS et se présente sous forme polycristalline.

L'élaboration d'un silicium relativement pur et monocristallin peut se faire par deux méthodes industrielles très connues : la méthode dite de Czochralski (cf. fig. 1.1) notée *Cz*, et la méthode de la zone fondue (*Floating Zone*), notée FZ. Ces différentes méthodes peuvent être utilisées sous vide ou sous une atmosphère spécifique selon

les besoins. La majeure partie des barreaux de silicium réalisés pour l'industrie de la microélectronique le sont par la méthode de Czochralski décrite ici :

Du silicium polycristallin est placé dans un creuset en silice reposant sur un support en carbone. Le silicium est alors porté à une température proche du point de fusion ($T_f = 1414°C$). Le tout est agité de manière continue pour obtenir un mélange homogène. Un germe de silicium monocristallin EGS, en rotation inverse par rapport au creuset, est plongé lentement dans le bain en fusion. Le germe est ensuite lentement retiré du bain, entrainant ainsi le silicium qui se solidifie le long de l'axe de tirage.

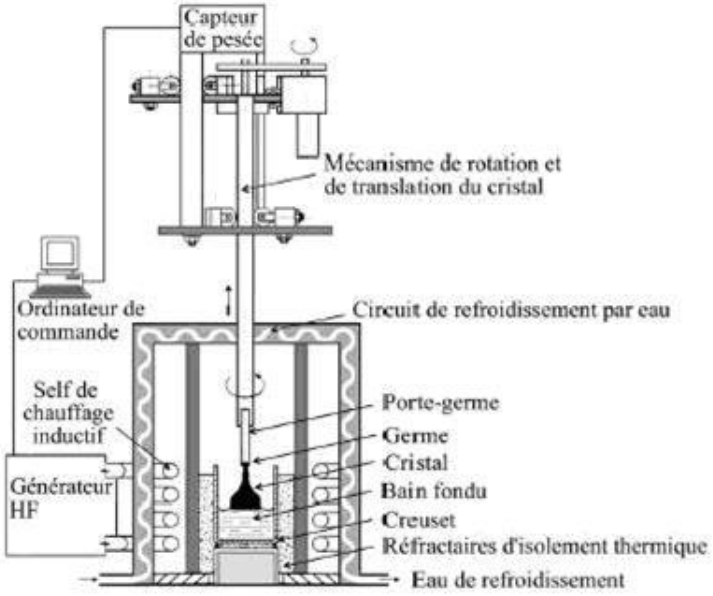


FIGURE 1.1 – Schéma de principe de la croissance d'un barreau de silicium monocristallin par la méthode de Czochralski.

Si aucune précaution particulière n'est prise lors de la croissance du barreau, on observe que le cristal contient une très grande quantité de dislocations. Certaines sont originaires du germe initial et d'autres sont causées par le choc thermique qui a lieu lorsque le germe est plongé dans le creuset contenant le silicium. Pour accroitre la qualité du cristal et s'affranchir de la présence de ces dislocations, Dash (*cf. fig. 1.2*) a proposé en 1958 une technique dite d'étranglement (*necking*). Cette technique consiste à utiliser diverses vitesses de tirage de manière à réduire le rayon du barreau pour éviter la transmission des dislocations du germe vers le barreau.

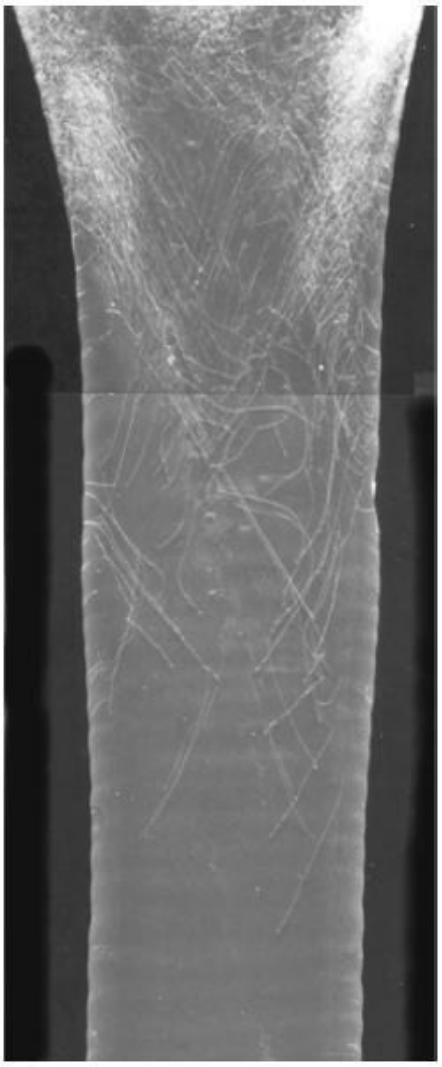


FIGURE 1.2 – Topographie par rayons X d'un barreau de silicium. Les dislocations (en blanc) sont éliminées par le procédé de Dash. D'après J. Hurle [3].

1.1.2 Défauts ponctuels intrinsèques

Les techniques d'élaboration du silicium permettent d'obtenir un matériau d'une excellente qualité cristalline pratiquement exempt de défauts étendus. Cependant, pour des raisons thermodynamiques, il est impossible d'obtenir un cristal dépourvu de défauts ponctuels (0 D). Certaines propriétés du matériau sont insensibles à ces défauts mais d'autres y sont liées. Nous commençons ici par présenter les défauts ponctuels intrinsèques.

◦ Définition et données thermodynamiques

Les défauts ponctuels intrinsèques peuvent être de deux natures distinctes, les lacunes et les auto-interstitiels (*cf.* fig. 1.3). Les lacunes consistent en l'absence d'un atome à un nœud du réseau. Les atomes auto-interstitiels sont des atomes de même nature que la matrice mais se situant à des positions différentes de celles définies par le réseau cristallin.

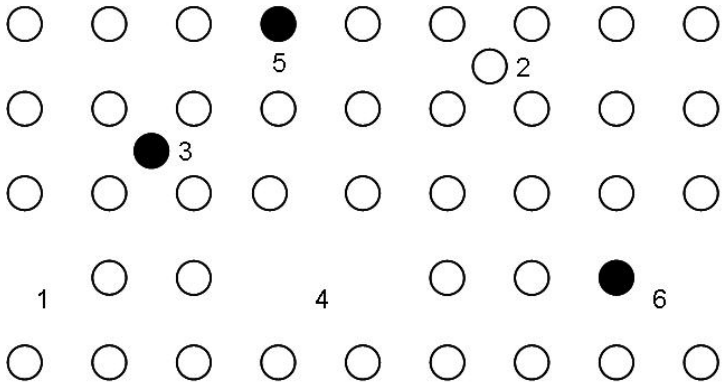


FIGURE 1.3 – Défauts ponctuels dans les cristaux. 1) lacune, 2) atome auto-interstitiel, 3) impureté interstitielle, 4) bi-lacune, 5) impureté substitutionnelle, 6) paire lacune/impureté substitutionnelle.

Les défauts ponctuels se forment de manière spontanée et leur concentration satisfait alors un équilibre thermodynamique [4] :

$$C_i = C_i^0 e^{\frac{-E_f}{kT}} \tag{1.3}$$

avec E_f l'énergie de formation du défaut.

La présence de ces derniers induit une déformation locale du réseau. L'énergie élastique associée à la déformation induite par un atome auto-interstitiel étant plus grande que celle induite par une lacune, leur énergie de formation est donc plus élevée. Ainsi, la concentration en atomes auto-interstitiels à l'équilibre est généralement bien inférieure à celle des lacunes. Les valeurs des coefficients pré-exponentiels et des énergies de formation présentes dans la littérature divergent fortement selon les méthodes et les

conditions de mesure. Les divers résultats obtenus ont été regroupés par Y. Lamrani [5] et sont donnés dans les figures 1.4 et 1.5 respectivement dans le cas des interstitiels et des lacunes.

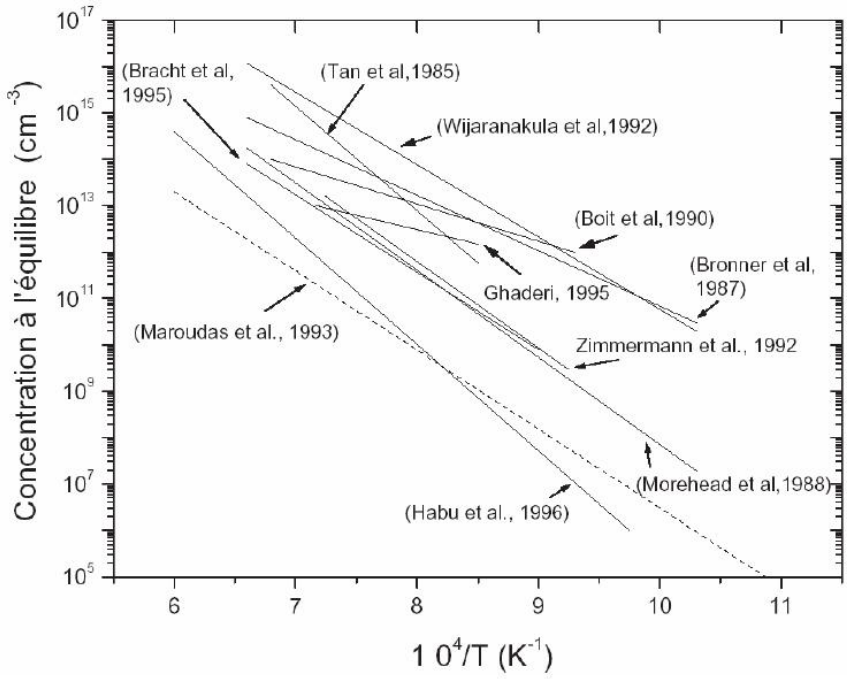


FIGURE 1.4 – Concentration en atomes auto-interstitiels à l'équilibre.

Dans le cas particulier des lacunes, Voronkov [6] établit que la concentration à l'équilibre à la température T est de la forme :

$$C_e(T) = C_m e^{\frac{-E}{kT}+\frac{E}{kT_m}} \tag{1.4}$$

où T_m est la température de fusion du silicium, E l'énergie de formation des lacunes ($E = 4,4\,eV$) et C_m la concentration en lacune à la température de fusion ($C_m = 10^{15}\,cm^{-3}$). Au cours de la croissance du cristal de silicium, la température est relativement élevée et les concentrations d'équilibre sont proches de C_m. Si la cinétique de refroidissement du barreau est trop rapide, certains de ces défauts n'ont pas le temps de s'éliminer et se retrouvent en sursaturation (concentration hors équilibre), soit isolés soit sous forme de complexes stables : bi-lacunes, paire lacune-interstitiel (défaut de Frenckel).

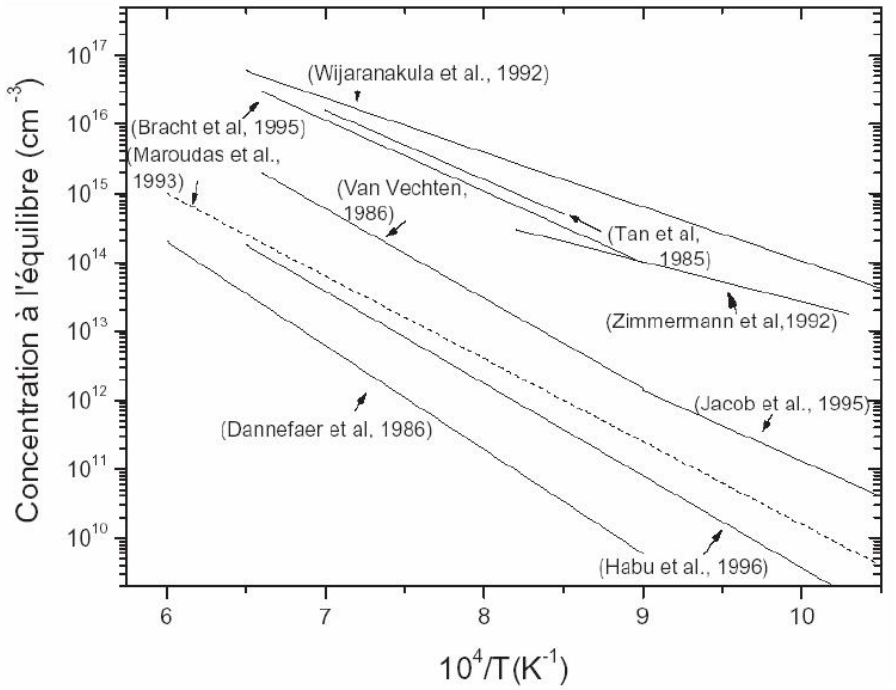


FIGURE 1.5 – Concentration en lacunes à l'équilibre.

La vitesse de traction du germe et sa vitesse de rotation déterminent la taille du barreau de silicium monocristallin ainsi obtenu. De nombreux auteurs comme V.Voronkov [8] ont montré que la vitesse de tirage du lingot de silicium détermine également en grande partie la manière dont se répartissent les défauts.

◦ Diffusion des défauts ponctuels

La présence d'un gradient de concentration en défauts ponctuels, lié aux conditions de croissance du barreau, mène à la diffusion de ces derniers selon les lois bien connues de Fick. Ainsi il est possible de déterminer le coefficient de diffusivité par une loi de type Arrhenius :

$$D(T) = D_0 e^{\frac{-E_a}{kT}} \tag{1.5}$$

avec $D_0 = 0.1\,cm^2.s^{-1}$ pour les interstitiels et $D_0 = 1.10^{-3}\,cm^2.s^{-1}$ pour les lacunes [9]. Les énergies d'activation E_a, sommes des énergies de formation et de migration du défaut concerné, sont respectivement de $1,20\,eV$ et $0,43\,eV$ pour les inter-

stitiels et les lacunes. Les résultats les plus récents sont condensés dans la figure 1.6 : on remarque une grande dispersion dans les résultats obtenus, probablement liée au fait que les techniques de mesures sont différentes d'un auteur à l'autre mais aussi au fait que les échantillons n'ont pas été traités de la même façon et qu'ils ont pu être plus ou moins proche de l'équilibre.

Dans le cas particulier des lacunes, Voronkov [6] établit que l'équation de la diffusion est de la forme :

$$D(T) = D_m e^{\frac{-\epsilon}{kT} + \frac{-\epsilon}{kT_m}} \tag{1.6}$$

Dans laquelle T_m est la température de fusion du silicium, $\epsilon = 0,35\,eV$ l'énergie de migration des lacunes et $D_m = 2.10^{-5}\,cm^2.s^{-1}$ la diffusivité des lacunes à la température de fusion.

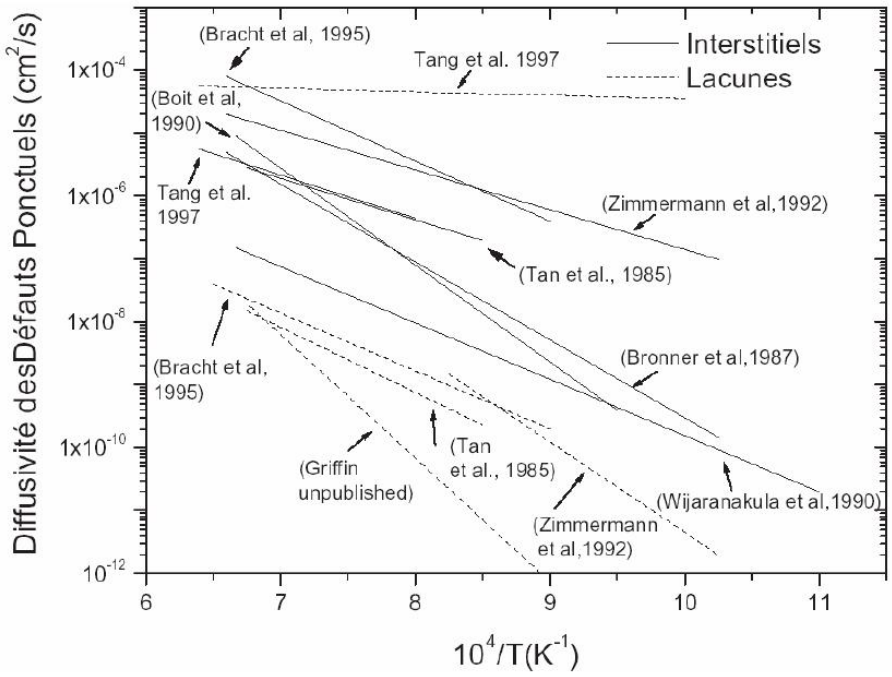


FIGURE 1.6 – Diffusivité des défauts ponctuels.

1.1.3 Les impuretés dans le silicium

L'impureté majoritaire dans silicium *Cz* est l'oxygène [10–12]. Sa présence s'explique par l'utilisation d'un creuset en silice lors de la croissance du barreau par la méthode

de Czochralski [13]. L'oxygène s'accumule dans le cristal à cause de son coefficient de ségrégation de 1,25 qui le rend plus soluble dans la phase solide que dans la phase liquide. La quantité d'oxygène incorporée au lingot pendant le tirage correspond à la solubilité limite de ce dernier, à la température de fusion [12]. Cette valeur est donnée dans la littérature par :

$$C_{ox}^{*} = 2,75 \pm 0,15.10^{18}\, at.cm^{-3} \tag{1.7}$$

La solubilité à l'équilibre diminue avec la température suivant une loi d'Arrhenius :

$$C_{ox}(T) = C_i e^{\frac{-E_s}{kT}} \tag{1.8}$$

dans laquelle C_i est une constante ($C_i = 9.10^{22}\, at.cm^{-3}$), E_s est l'enthalpie de dissolution ($E_s = 1,52\, eV$) [7], k la constante de Boltzmann ($k = 1,38.10^{-23}\, J.K^{-1}$) et T la température en Kelvin. Les atomes d'oxygène se placent préférentiellement en position interstitielle dans le cristal de silicium et peuvent diffuser relativement rapidement à haute température (cf. 1.8). Il a été établi que cette diffusivité ne dépendait ni de la direction cristallographique du cristal, ni de l'atmosphère de recuit, ni de la concentration en dopants, ni de la technique de croissance du lingot. La variation de cette diffusivité en fonction de la température est donnée par :

$$D(T) = D_0 e^{\frac{-E_a}{kT}} \tag{1.9}$$

où D_0 est le coefficient de diffusion intrinsèque de l'oxygène dans le silicium ($D_0 = 0,13\, cm^2.s^{-1}$) et E_a est l'énergie d'activation du processus de diffusion ($2,53\, eV$) [11]. Bien que l'oxygène soit l'impureté majoritaire dans le silicium monocristallin de type Cz ($\approx 10^{18}\, cm^{-3}$), d'autres impuretés sont également présentes. C'est le cas du carbone, introduit lors de la croissance mais aussi des dopants (bore dans le cas de dopage p et phosphore pour le dopage n). Chacune de ces impuretés peut aussi diffuser dans le silicium de manière plus ou moins rapide en fonction du mode de déplacement des atomes. La fig. 1.7 ci-dessous représente les différents mécanismes de diffusion.

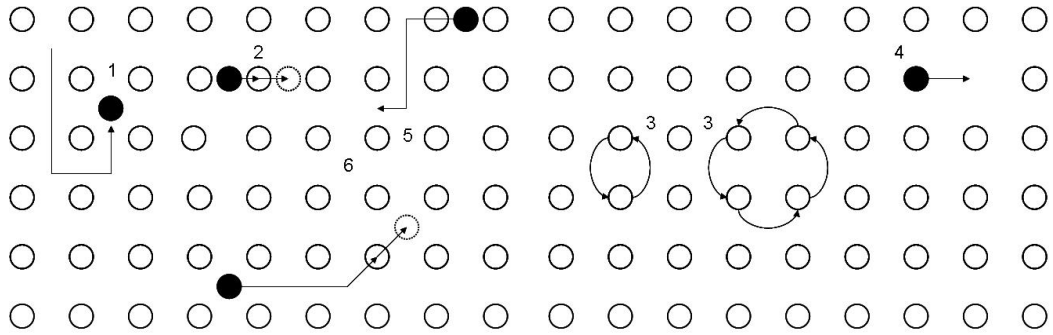


FIGURE 1.7 – Schéma des différents mécanismes de diffusion. 1) Interstitiel direct. 2) Interstitiel indirect. 3) Circulaire. 4) lacunaire. 5) dissociatif. 6) Kick-out.

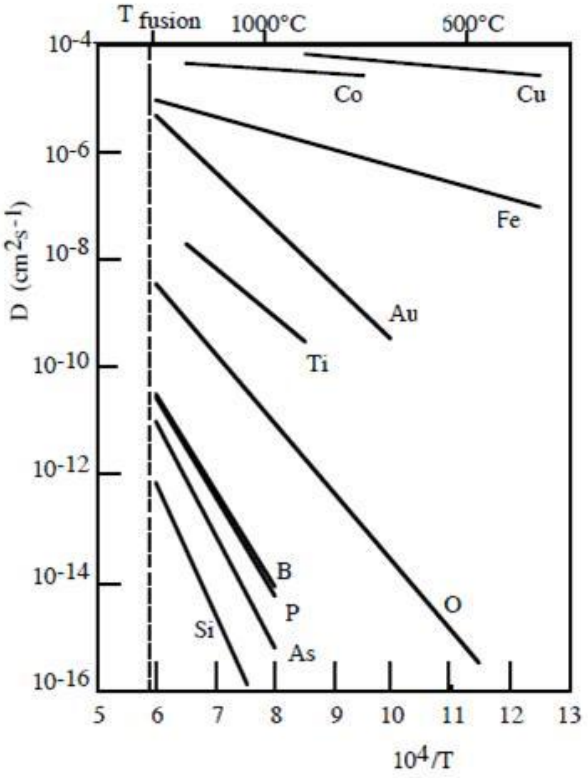


FIGURE 1.8 – Diffusivité des impuretés dans le silicium.

Les diffusivités des différentes impuretés sont résumées sur la figure 1.8. Les résultats présentés sur cette figure montrent bien la forte diffusivité des métaux dans le silicium, même à température ambiante. En effet, mis à part pour le cobalt, les métaux présentent des termes pré-exponentiels similaires à celui de l'oxygène mais des énergies d'activation bien plus faibles.

Bien que les métaux diffusent extrêmement rapidement dans le silicium nous ne prendrons pas en compte leur contribution dans notre étude en raison de leur concentration négligeable ($\leq 10^{10}\,cm^{-3}$) dans les plaquettes, hormis dans le cas d'une contamination accidentelle.

1.1.4 Défauts étendus

Les contraintes thermiques, mécaniques et/ou les procédés de croissance peuvent engendrer des défauts étendus. Ces défauts à 1, 2 ou 3 dimensions résultent principalement de l'agglomération de défauts ponctuels. Nous décrivons ici rapidement les défauts les plus répandus que sont les dislocations, les défauts d'empilement et les précipités.

∘ Les dislocations

Les dislocations [14] sont des défauts à une dimension largement répandus dans les matériaux cristallins. Dans le domaine de la microélectronique, leur présence est particulièrement néfaste pour les composants car ils constituent des centres de recombinaison pour les porteurs, d'où l'importance de réduire leur densité dans le matériau initial mais aussi d'éviter leur nucléation au cours des procédés. La bibliographie autour des dislocations étant très développée, nous ne donnons ici qu'une brève définition des dislocations ainsi que quelques-unes de leurs propriétés.

Une dislocation est décrite par son vecteur de Burgers $\vec{b}$ [15] qui représente en fait la direction et l'amplitude du cisaillement entre deux blocs séparés par un plan après le balayage de ce plan par la dislocation.

De manière générale le vecteur de Burgers d'une dislocation fait un angle α quelconque avec la ligne et on analyse souvent une dislocation comme la somme d'une composante coin ($\alpha = 90°$) et vis ($\alpha = 0°$). Lorsque $\vec{b}$ est un vecteur de translation du réseau, la dislocation est dite parfaite. Dans le cas contraire elle est dite partielle. L'énergie d'une dislocation est proportionnelle à $|\vec{b}|^2$. Ainsi il peut être énergétiquement avantageux de dissocier la dislocation parfaite en deux dislocations partielles de vecteurs de Burgers $\vec{b}_1$ et $\vec{b}_2$ si $(\vec{b}_1 + \vec{b}_2)^2 > \vec{b}_1^2 + \vec{b}_2^2$.

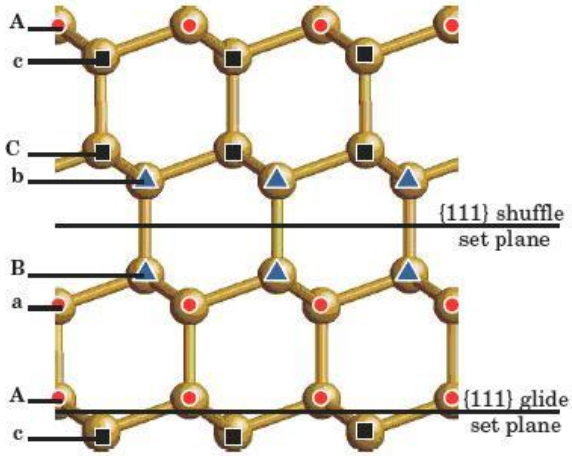


FIGURE 1.9 – Structure diamant du silicium projetée sur un plan {110}. D'après J.Godet dans [16].

À basse température, les dislocations parfaites dans le *shuffle-set* (cf. fig. 1.9) sont favorisées du fait du faible nombre de liaisons à rompre. Á haute température, les calculs et les observations [17] montrent que les dislocations sont formées de partielles séparées par un défaut d'empilement (cf. §1.1.4) qui se propagent plutôt dans le *glide-set*, fig. 1.9).

Les dislocations décrites jusque-là ne font appel à aucun ajout ou retrait de matière : il s'agit de phénomènes conservatifs. Il est aussi possible d'obtenir un autre type de dislocation par condensation d'interstitiels, ce sont les boucles de Frank. De nature coin, les boucles de Frank se situent dans les plans {111} et ont un vecteur de Burgers $\vec{b} = 1/3[111]$, qui est donc perpendiculaire au plan de la boucle. Ces boucles ne sont pas glissiles mais peuvent s'étendre en agglomérant davantage d'interstitiels. La présence de ce type de dislocations s'accompagne d'un défaut d'empilement. La nucléation ainsi que l'expansion de ce type de dislocations sont non conservatifs. Ces boucles peuvent néanmoins, sous l'effet de contraintes mécaniques et moyennant un mécanisme de réassociation/dissociation du cœur du défaut, se transformer en dislocations glissiles qui peuvent alors se propager en cisaillant le cristal.

◦ Les défauts d'empilement

Les matériaux de type CFC peuvent être décrits par la position des nœuds du réseau, mais aussi par la manière dont s'arrangent les plans atomiques. Dans le cas des CFC l'empilement des plans dans la direction $< 111 >$ est du type ABCABC. La condensation d'atomes auto-interstitiels peut mener à l'ajout d'une portion de plan atomique bordé par une dislocation de type Franck. L'empilement ABCABC parfait devient alors ABACABC (ajout d'un plan A dans cet exemple). On appelle ce type de défaut : défaut d'empilement extrinsèque. De manière similaire, la condensation de lacunes peut mener à la suppression d'un plan atomique, perturbant ainsi l'empilement ABCABC qui devient localement ABABC (suppression d'un plan C dans cet exemple). On appelle ce type de défaut : défaut d'empilement intrinsèque (cf. fig. 1.10).

Ce type de défaut existe également entre deux dislocations partielles glissiles et se déplace avec elles.

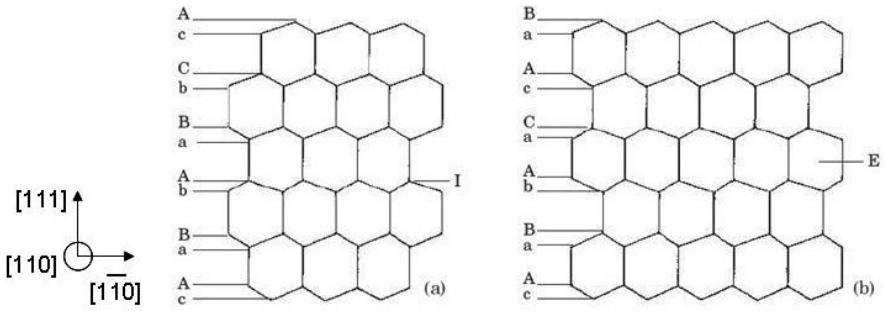


FIGURE 1.10 – Défauts d'empilement intrinsèque (a) et extrinsèque (b) projetés le long de la direction [110], d'après la thèse de J. Godet [16]

◦ Agglomérats de lacunes : *void*

L'élaboration du cristal de silicium mène, comme nous l'avons explicité au chapitre §1.1.2, à la création de lacunes et d'atomes interstitiels. Les conditions de croissance du lingot ont un impact important sur la densité de ces défauts comme nous le montrerons au chapitre §1.2.1. Lorsque la concentration des lacunes est supérieure à leur limite de solubilité des agglomérats de lacunes, appelés *void*, se forment. Bien que largement étudiés dans la littérature, les mécanismes de nucléation de ces défauts ne

sont pas encore totalement expliqués. Selon Voronkov [18], l'agglomération de lacunes se fait principalement sur les précipités d'oxyde déjà présents.

Ces agglomérats de lacunes, de forme généralement octaédrique, sont constitués de huit plans {111} recouverts d'une fine couche d'oxyde, parfois tronqués par des plans {001} [19]. Ces défauts peuvent être isolés ou bien associés par paires, auquel cas ils ont généralement une face en commun (cf. fig. 1.11). Dans le cas où les *void* sont par paires, la croissance de l'un se fait au détriment du second (cf. fig. 1.12), généralement, le plus grand défaut consommant le plus petit.

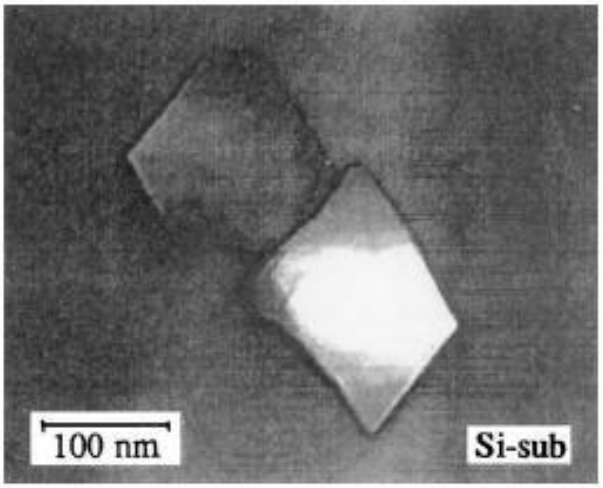


FIGURE 1.11 – Double *void* imagé par TEM. D'après Itsumi [19]

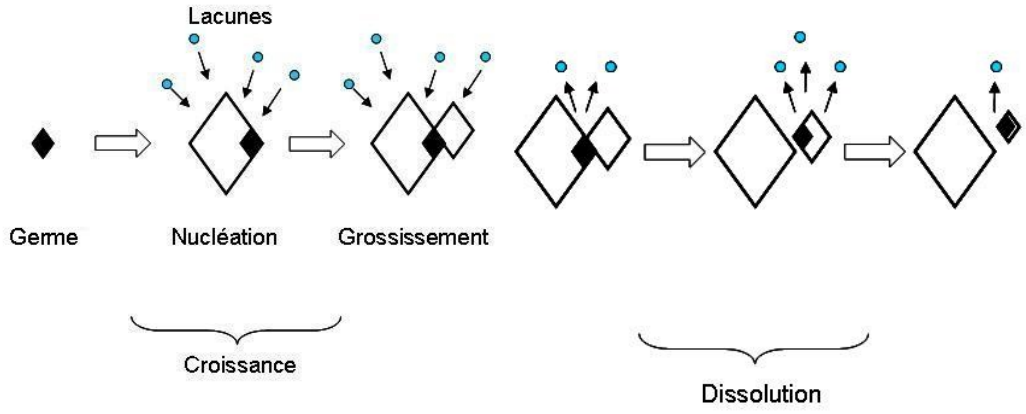


FIGURE 1.12 – Schéma de la nucléation et de la dissolution des *void*. D'après Itsumi [19]

Dans les zones riches en lacunes, la densité de *void* présents varie entre 10^6 et

$10^7\,cm^{-3}$ pour une plaquette "prime" standard. Lorsque la densité de lacunes diminue, les *void* ont tendance à se dissoudre et à former des complexes VO_2 avec l'oxygène.

◦ Précipités d'oxyde de silicium

Impureté majoritaire avec une concentration de l'ordre de $10^{18}\,at.cm^{-3}$, l'oxygène a fait l'objet de nombreuses études [20–24]. Lors de la croissance du lingot de silicium, le refroidissement étant généralement trop rapide pour permettre de respecter les concentrations à l'équilibre, l'oxygène se retrouve en sursaturation à température ambiante ainsi que dans une très large gamme de températures. De ce fait il peut, lors de recuits, précipiter dans le cristal sous forme d'oxydes de silicium SiO_x. Diverses morphologies et valeurs de x ont été trouvées dans la littérature [25,26].

Ces précipités peuvent parfois avoir un effet bénéfique pour les dispositifs électroniques : ils peuvent par exemple servir de centres pièges pour les impuretés et accroître la résistance mécanique du silicium. Mais leur présence est le plus souvent néfaste car ils facilitent la nucléation d'autres précipités ou de dislocations. Ils jouent donc un rôle important dans le comportement et le vieillissement des plaquettes, d'où l'importance de comprendre la manière dont ils se développent.

⋆ Étape de nucléation des précipités

Lorsque la température du cristal est assez haute pour permettre la diffusion de l'oxygène, la sursaturation en oxygène interstitiel résultant de la méthode de croissance du lingot tend à diminuer en agglomérant localement les atomes d'oxygène avec la matrice sous forme de SiO_x. Ainsi se forment les premiers germes de précipités. C'est l'étape de nucléation. Si les germes atteignent un rayon suffisant, appelé rayon critique r_c, ils seront alors susceptibles de grossir lors de recuits futurs, sinon ils auront tendance à se dissoudre au profit d'autres précipités. La valeur du rayon critique dépend de la sursaturation en oxygène interstitiel, de la concentration en défauts ponctuels et de la température [27,28].

Il existe deux mécanismes de nucléation identifiés qui sont la nucléation homogène et la nucléation hétérogène. Comme son nom l'indique, la nucléation homogène

s'effectue de manière uniforme dans le cristal. La nucléation hétérogène est, quant à elle, influencée par les défauts présents dans le cristal. Les mécanismes mis en jeu dans ce type de nucléation ne sont pas encore bien connus bien que de nombreuses études aient été réalisées.

⋆ Morphologie des précipités

L'approche thermodynamique montre que l'énergie libre totale d'un précipité dépend de différents paramètres [29,30] qui sont entre autres :

- l'énergie de surface, qui dépend donc de la morphologie du précipité et de sa dimension

- la contrainte exercée par la croissance du précipité, qui dépend de sa forme, sa nature (SiO_x) et sa dimension

- l'énergie liée à la formation de défauts ponctuels (émission d'atomes auto-interstitiels).

Il est généralement admis qu'il existe trois formes principales, qui correspondent à trois gammes de températures bien distinctes. Pour les basses températures, entre $400°C$ et $600°C$, les précipités prennent une forme en aiguille (1D).

Dans une gamme de températures plus élevées, $600°C$ à $950°C$, les précipités ont une forme proche d'un disque (2D).

Dans le cas de recuits à haute température (supérieure à $950°C$),c'est l'énergie de surface qui devient prépondérante. Dans le silicium celle-ci est minimisée pour des précipités de forme polyédrique dont les faces correspondent à des plans {111} et/ou {100}. Selon Sakai *et al.* [29], la morphologie d'un précipité change en fonction de sa taille de manière à minimiser l'énergie de surface, passant ainsi d'un octaèdre à un polyèdre pour finir par reprendre une forme octaédrique au-delà d'une taille critique. En plus de la température, le degré de sursaturation en oxygène interstitiel serait aussi un facteur déterminant de la forme des formes des précipités [31].

Un phénomène singulier a pu être observé : dans certains cas, deux échantillons ayant une même concentration d'oxygène et subissant le même traitement thermique

peuvent ne pas donner la même répartition de précipités. On appelle ce phénomène : précipitation anormale d'oxygène ou Anormalous Oxygen Precipitation (AOP) [32]. En effet, il se trouve que plusieurs paramètres entrent en compte lors de la précipitation des atomes d'oxygène présents dans la plaquette. Ces facteurs sont l'histoire thermique du barreau, le taux d'impuretés présentes, le taux de dopants et leur nature ainsi que le type et la quantité de défauts ponctuels. Ainsi on peut comprendre que les caractéristiques initiales de la plaquette soient déterminantes pour l'évolution des défauts pendant les cycles de procédés.

Enfin, la croissance des précipités de type SiO_x s'accompagne de l'émission de boucles de dislocations. Le volume moléculaire de SiO_2 étant environ $2,2$ fois plus grand que celui de Si et celui de SiO environ $1,5$ fois plus grand, le grossissement d'un précipité entraine l'apparition d'une contrainte pouvant être relaxée par l'émission de boucles de dislocations [33].

1.2 État de l'art

Le rôle des défauts dans les semi-conducteurs, bénéfique ou néfaste, étant relativement important, ces derniers ont fait l'objet de nombreuses études. Les études sur le silicium se développant depuis plusieurs dizaines d'années nous ne présenterons pas ici une bibliographie exhaustive des travaux menés sur cette thématique mais nous nous limiterons à ce qu'il est utile de connaitre dans le contexte de ce travail.

1.2.1 Répartition des défauts dans le barreau de silicium

L'utilisation du procédé de Dash a permis la réalisation de cristaux de silicium contenant peu de dislocations. Cependant, il apparait dans ces barreaux des micro-défauts liés à la condensation de défauts ponctuels, soit lacunaires, soit interstitiels. La manière dont ils se répartissent (en forme de tourbillon) est à l'origine de leur dénomination anglaise : *swirl defects* (cf. fig. 1.13). De nombreuses études de caractérisation ont été menées sur ces défauts afin de déterminer leur nature et leur origine, permettant de les classer en plusieurs catégories (A, B etc...) [34].

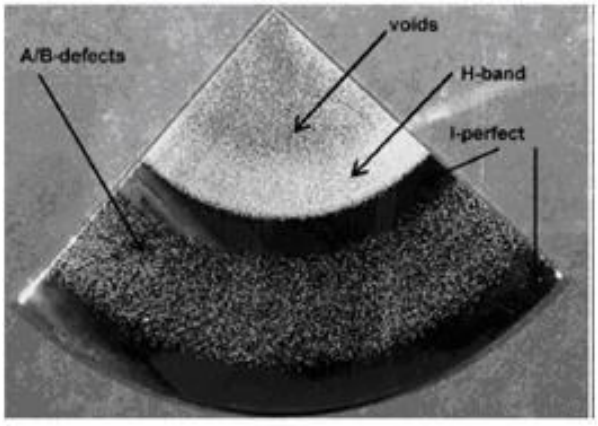


FIGURE 1.13 – Répartition des défauts le long du rayon d'une plaquette, d'après [8].

La répartition des défauts dans le barreau de silicium est fonction à la fois de la vitesse v de tirage de ce dernier et du gradient G de température qui existe au sein du lingot. Il a été montré par divers auteurs qu'il existe une valeur critique du rapport v/G (cf. fig. 1.14) en deçà ou au-delà de laquelle le type de défauts majoritaires s'inverse [35–38]. Dans le cas où le rapport v/G est inférieur à la valeur critique de $0,13\,mm^2.min^{-1}.K^{-1}$, les défauts observés sont nommés défauts A et B en fonction de leur taille, les A étant plus gros que les B.

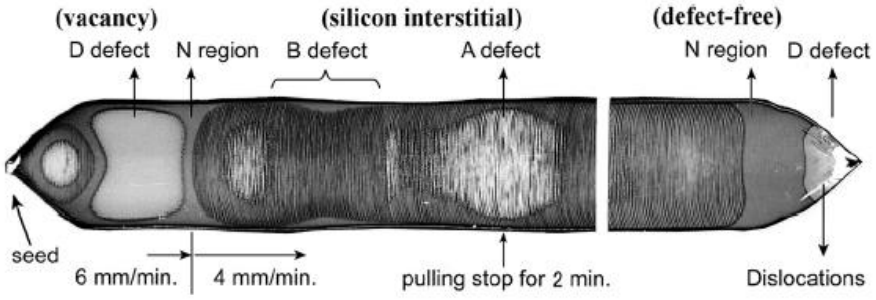


FIGURE 1.14 – Topographie X, obtenue après décoration au cuivre, d'un barreau de silicium montrant la répartition des défauts en fonction de la vitesse de tirage. D'après [39]

Des études en microscopie électronique ont montré que ces défauts étaient principalement liés à des condensations d'atomes interstitiels [40]. Dans le cas où le rapport

v/G est supérieur à la valeur critique, on voit apparaître de nouveaux défauts appelés défauts D. Ils correspondent à la condensation de lacunes (cf. §1.1.4). Ces défauts prennent généralement la forme d'octaèdres formés par 8 plans {111} [19, 41].

1.2.2 Les modèles d'évolution des précipités

Les défauts ponctuels étant en sursaturation pour de larges gammes de températures, l'apport d'énergie permettant la diffusion va ainsi entrainer la précipitation de ces derniers. Divers modèles ont été développés pour décrire l'évolution des précipités. Nous présenterons ici les différents modèles élaborés jusqu'à présent permettant de décrire l'évolution d'un précipité au cours du temps en fonction des conditions de croissance. Notons que ces modèles sont aussi applicables à d'autres types de défauts (lacunes, interstitiels...). Les modèles de Ham et de Hu décrivent l'évolution d'un précipité isolé, modèle, en fonction de sa morphologie. Le phénomène de coalescence s'applique lui à des précipités en compétition.

◦ Modèle de Ham

La croissance, comme la nucléation, résulte de l'agglomération d'atomes d'oxygène présents en sursaturation dans le silicium. Cette agglomération ne serait pas possible sans le phénomène de diffusion de l'oxygène, décrit par la loi de Fick :

$$\frac{\partial C_{ox}(r,t)}{\partial t} = D\nabla^2 C_{ox}(r,t) \tag{1.10}$$

dans laquelle D est le coefficient de diffusion de l'oxygène et C_{ox} la concentration en oxygène. C'est sur cette hypothèse de croissance limitée par la diffusion que Ham [42] a établi en 1958 son modèle de croissance des précipités à 3 dimensions. Ce modèle décrit l'évolution d'un précipité modèle, de forme sphérique, par l'expression :

$$\frac{dr}{dt} = \frac{C_m - C^*_{ox}}{C_p - C^*_{ox}} \frac{D_{ox}}{r} \tag{1.11}$$

où r est le rayon du précipité, C^*_{ox} la solubilité de l'oxygène, $C_m(t)$ la concentration en oxygène interstitiel restant dans le silicium et C_p la concentration en oxygène dans le précipité. Dans le cas des précipités de type SiO_2 et SiO, on a $C_p^{SiO_2} = 4,6.10^{22}\, at.cm^{-3}$ et $C_p^{SiO} = 2,8.10^{22}\, at.cm^{-3}$. En outre ce modèle repose sur plusieurs hypothèses :

- La valeur de C_m est considérée comme constante, c'est-à-dire que le silicium ne s'appauvrit pas en oxygène au cours du temps.

- Les précipités sont considérés comme isolés, c'est-à-dire que la distance séparant deux précipités voisins, est largement supérieure à la longueur de diffusion de l'oxygène pendant le recuit.

◦ Modèle de Hu

Le modèle de Hu [43], pendant de celui de Ham, décrit l'évolution des précipités en forme de disque de rayon R et de hauteur h. Les premiers calculs décrivaient l'évolution du rayon R d'un disque parfait, de hauteur h constante, dans une matrice sursaturée en oxygène. Cette approche sera complétée en prenant en compte les facteurs thermodynamiques. Pour un volume V donné, un précipité tend à minimiser son énergie libre ΔG. Il s'agit d'une compétition entre énergie de surface et énergie d'interface matrice/précipité. Cette énergie peut être décrite par la formule :

$$\Delta G_{tot} = 2\pi r^2\gamma + \frac{\mu(hs)^2 r}{2(1-\nu)}(\ln\frac{8r}{hs} - 1) - \frac{\pi r^2 h}{v_m} kT \ln\frac{C}{C*} \tag{1.12}$$

où γ correspond à l'énergie d'interface et ν est le coefficient de Poisson du silicium. Le premier terme décrit l'énergie d'interface matrice/précipité, le second représente l'énergie élastique associée au précipité et enfin le dernier terme représente l'impact de la variation de potentiel chimique lié à la transformation Si/SiO_2. Pour calculer l'énergie élastique, le précipité est assimilé à une boucle de dislocation dont le vecteur de Burgers serait hs, le terme s décrivant le déplacement du réseau par unité d'épaisseur du précipité :

$$s = \frac{v_{ox}^{1/3} - v_{si}^{1/3}}{v_{ox}^{1/3}} \approx 0,24 \tag{1.13}$$

dans laquelle v_{ox} est le volume de précipité formé par volume de silicium consommé v_{Si}. La minimisation de ΔG_{tot} permet d'aboutir à une relation entre le rayon r du précipité et son épaisseur h :

$$\frac{r}{L} = \frac{\left(\frac{r}{hs}\right)^2}{\ln \frac{r}{hs} + \ln \frac{8}{e^2}} \tag{1.14}$$

dans laquelle L est :

$$L = 8\pi\gamma \frac{1-\nu}{3\mu} \tag{1.15}$$

et μ est le module de cisaillement du silicium.

En considérant que la croissance est limitée par le flux d'oxygène et posant que les bords du disque constituent des pièges parfaits pour ce dernier, Hu écrit l'expression du taux de croissance du rayon comme étant :

$$V_m(8rD_{ox}[C_{ox}(\infty) - C_{ox}(0)] = \frac{d}{dt}(\pi r^2 h) \tag{1.16}$$

dans laquelle V_m est le volume du précipité par atome d'oxygène consommé.

◦ Modèle de coalescence : Murissement d'Ostwald (*Ostwald ripening*)

Lorsque la densité de précipités devient très importante ou lorsque ces derniers atteignent de grandes tailles, il devient impossible de les considérer comme isolés. Il faut alors tenir compte de l'environnement extérieur et donc des précipités voisins. Les précipités entrent alors en compétition et les plus gros tendent à consommer l'oxygène des plus petits : c'est le murissement d'Ostwald [44, 45] (cf. fig. 1.15). L'évolution des précipités ne peut donc plus être décrite par la dimension d'un seul précipité. Il convient alors mieux de décrire une population de défauts par leur rayon moyen $< r >$ et leur nombre N. Lifshitz, Slyozov et Wagner ont établi qu'il existait une relation, parfois nommée théorie LSW, entre la dimension moyenne $< r >$ des précipités, sphériques, d'une population et le temps t de recuit [46] :

$$\frac{d < r >}{dt} = \frac{4}{27} \frac{C^*_{ox}}{\alpha C_p - C^*_{ox}} \frac{R_0 D_{ox}}{< r >^2} \tag{1.17}$$

en intégrant on obtient :

$$< r >= \sqrt[3]{\frac{4}{9}\frac{C_{ox}^{*}}{\alpha C_p - C_{ox}^{*}} R_0 D_{ox} t} \tag{1.18}$$

dans laquelle

$$R_0 = \frac{2\gamma \nu_{at}^{P}}{k_b T} \tag{1.19}$$

et α le rapport des volumes atomiques de la matrice et du précipité :

$$\alpha = \frac{\nu_{at}^{M}}{\nu_{at}^{P}} \tag{1.20}$$

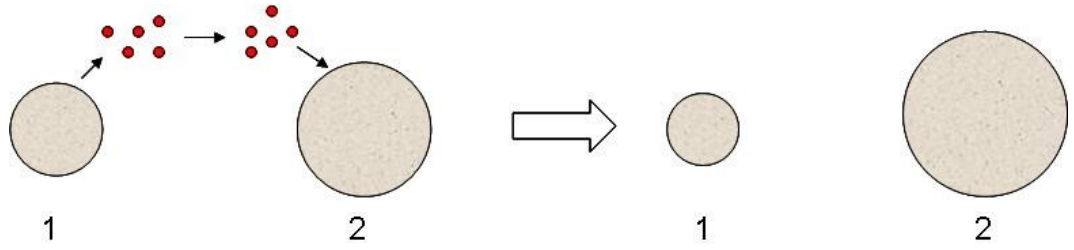


FIGURE 1.15 – Schéma de principe du murissement d'Ostwald. Deux précipités sont en compétition. Le précipité 2 consomme l'oxygène (en rouge) du précipité 1, plus petit.

Le mécanisme d'*Ostwald* peut donc se résumer en deux points particuliers :

- Le rayon moyen des précipités augmente comme la racine cubique du temps.
- Le nombre de précipités diminue au cours du temps.

1.3 Synthèse

L'élaboration du silicium par la méthode de Czochralski, couplée au procédé de Dash, permet d'obtenir un cristal exempt de dislocations. Il est cependant impossible, pour des raisons thermodynamiques, d'obtenir un cristal sans défauts. Ainsi on retrouve toujours des défauts ponctuels dans les plaquettes de silicium. La répartition de ces défauts dépend avant tout des conditions de tirage du lingot et, en particulier, du rapport $\frac{v}{G}$. En outre, l'utilisation d'un creuset en silice introduit de l'oxygène dans le barreau, en quantité proche de la solubilité limite à la température de fusion ($\approx 10^{18}\, cm^{-3}$). La

rapide solidification du barreau fige ces défauts dans un état hors équilibre.

Les étapes de recuit haute température, largement répandus dans les procédés industriels, vont entrainer la condensation de ces défauts ponctuels en défauts étendus (précipités, *void*, défauts d'empilement). La présence de ces défauts étendus étant préjudiciable pour les composants électroniques, différents modèles ont été développés pour décrire leur nucléation et leurs évolutions.

Ces modèles ont pu être développés et validés grâce à des observations réalisées par diverses techniques que nous allons décrire dans le chapitre suivant.

Chapitre 2

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre nous présentons les différentes techniques qui ont été employées au cours de cette étude pour caractériser et dénombrer les défauts. Les attaques chimiques et les mesures infrarouges, étant connues depuis longtemps et disponibles au laboratoire, ont été grandement employées. La topographie X, méthode souvent utilisée pour observer les défauts dans le silicium, s'est révélée peu appropriée dans notre cas. La microscopie électronique a aussi été utilisée pour caractériser les défauts rencontrés. Enfin le LST, technique de pointe encore peu répandue nous a permis d'apporter un éclairage original à nos mesures.

2.1 La topographie par rayons X

La topographie X est une technique de caractérisation, largement répandue [47–52], qui repose sur la loi de Bragg : une onde, de longueur d'onde λ, d'angle d'incidence θ par rapport à la normale aux plans hkl, distants de d_{hkl} considérés, peut être diffractée si l'équation 2.1 est satisfaite.

$$\lambda = 2d_{hkl}.\sin\theta \tag{2.1}$$

Dans le cas d'un cristal réel, contenant une quantité de défauts répartis de manière non uniforme, l'intensité diffractée varie selon la zone éclairée par les rayons X. En effet, la présence de défauts peut déformer le cristal et ainsi amener des plans quelconques en position de Bragg ou au contraire, amener des plans en conditions de Bragg dans une position quelconque. L'acquisition de l'intensité diffractée en fonction de la zone de l'échantillon éclairée permet la réalisation d'images appelées : topographies. Ces topographies sont réalisées sur des plaques de verre recouvertes d'une gélatine sensible aux rayons X, dont les grains ont une dimension $\approx 1\mu m$.

Dans le cas d'un montage en transmission (utilisé ici), les rayons X traversent le volume de l'échantillon et voient ainsi leur intensité I diminuer en fonction de l'épaisseur traversée selon l'expression :

$$I = I_0.e^{-\mu t} \tag{2.2}$$

avec t l'épaisseur traversée, I_0 l'intensité de l'onde incidente et μ le coefficient d'absorption linéique du matériau. Selon la valeur de l'argument de l'exponentielle, μt, l'interaction de l'onde avec la matière peut être modélisée de façons différentes. De manière générale on distingue trois cas :

-$\mu t \leq 1$: il est possible de faire une approximation cinématique ;

-$\mu t \geq 5$: l'interaction est de type dynamique et l'image est également dite dynamique ;

-$1 \leq \mu t \leq 5$: l'image obtenue n'est ni purement dynamique ni purement cinématique, mais résulte d'interférences entre les deux types d'images.

Dans le cas de l'anode au cuivre, utilisée ici, on a $\mu t \leq 5$ pour des épaisseurs $t \leq 350\,\mu m$. A partir de la position deux images il est possible de déterminer la profondeur à laquelle se situe le défaut.

◦ Décoration des défauts par le cuivre

De nombreuses observations par topographie X ont été réalisées au cours des dernières décennies. Le principe de cette technique consiste à faire diffuser du cuivre qui va précipiter, sous forme de Cu_3Si [53], principalement sur les précipités de SiO_x

existant. Cette précipitation s'accompagne de l'émission de boucles de dislocations qui servent de sites préférentiels pour les précipités suivants. Ces systèmes complexes appelés *colonies* sont alors visible en topographie X. L'image obtenue n'est pas directement celle du précipité SiO_x initial mais témoigne de sa présence.

Dans le cadre de cette étude, la décoration par le cuivre n'a pas été employée de manière à ne pas modifier les populations de défauts existantes. En effet la diffusion et la précipitation du cuivre sont généralement réalisées à des températures voisines de $700 - 900\,°C$, ce qui pourrait affecter les populations de défauts présentes.

2.2 La gravure chimique

2.2.1 Principe de la gravure chimique

La gravure chimique est une technique qui a été largement employée pour étudier les défauts, notamment pour sa capacité à détecter des défauts de petite dimension. De nombreuses formulations ont été développées en fonction des matériaux et des objets recherchés. Ces techniques consistent à utiliser des solutions qui vont amplifier les défauts à la surface de l'échantillon. La formulation de la solution influe sur sa capacité à attaquer de manière préférentielle soit les impuretés [54] par rapport au silicium, soit les différentes faces cristallines. On peut distinguer deux grands types de solutions chimiques d'attaque : les solutions de polissage (*polishing etchant*) et celles de décoration (*decorating etchant*). Les solutions de type *polishing etchant*, comme le CP4, vont avoir tendance à attaquer la surface en atténuant ses irrégularités sans faire de réelle distinction entre silicium et contaminant. Globalement la surface restera plane et aucun défaut ne sera amplifié. Les solutions de type *decorating etchant* (*Secco*, *Wright*, *Yang*) attaquent préférentiellement certains défauts, formant une empreinte beaucoup plus grande que le défaut (cf. tableau2.1).

La révélation des défauts par gravure chimique se déroule en deux étapes successives qui sont l'oxydation de la surface et le retrait de l'oxyde par une solution à base d'acide fluorhydrique. L'oxydation est généralement réalisée à l'aide d'acide nitrique (HNO_3), d'une solution contenant du chrome VI (CrO_3 ou $K_2Cr_2O_7$) ou de peroxyde

d'hydrogène (H_2O_2). La dilution de la solution oxydante par de l'acide acétique glacial (CH_3COOH) permet de contrôler la vitesse d'attaque et ainsi d'obtenir des surfaces propres et peu rugueuses. La présence d'acide fluorhydrique (HF à 49%) permet d'ôter la couche d'oxyde formée.

Solution	Composition	Défauts révélés	Orientation préférentielle
Secco	$K_2Cr_2O_7/H_2O/HF$	Tous types de défauts	Non
Yang	$CrO_3/H_2O/HF$	Tous types de défauts	(001)
Wright	$CrO_3/HNO_3/Cu(NO_3)_2$ $H_2O/HF/HNO_3/CH_3COOH$	Défauts d'empilement et précipités SiO_x	(001)

TABLE 2.1 – Tableau des compositions et propriétés des différentes solutions d'attaque chimique utilisées dans cette étude. La description détaillée des solutions est faite en Annexe.

La présence d'un défaut se traduit par une modification locale du potentiel de surface : la consommation de matière par la solution sera donc plus rapide au voisinage d'un défaut ce qui va creuser l'échantillon (cf. fig. 2.1). L'empreinte laissée est alors visible en microscopie optique.

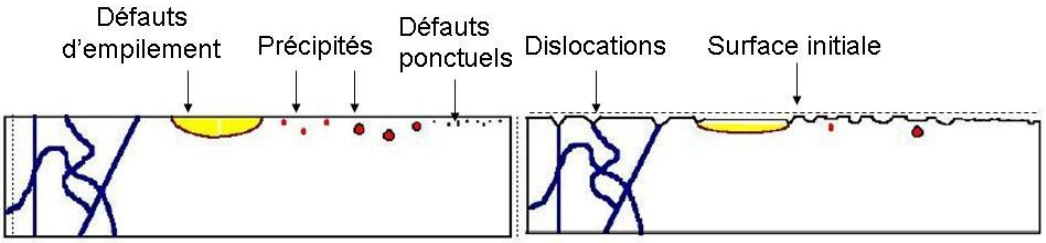


FIGURE 2.1 – Schéma de principe de la révélation de défauts par attaque chimique. À gauche avant attaque chimique et à droite après attaque chimique.

La vitesse d'attaque dépend d'un nombre important de paramètres tels que la température du bain, l'âge de la solution, etc. Celle-ci peut être reliée à la variation de volume de l'échantillon donc à la vitesse d'attaque par la relation :

$$v = \frac{2\Delta m}{\pi r^2 M_{Si}} \tag{2.3}$$

où M_{Si} est la masse volumique du silicium ($2,33\, g.cm^{-3}$) et Δ_m la différence de masse

de l'échantillon entre avant et après attaque chimique.

Ce calcul suppose que la vitesse d'attaque se fasse de manière identique sur la face polie et la face dépolie. En outre, on suppose que la surface de l'échantillon ne change pas, ce qui n'est pas strictement exact puis que la gravure se produit aussi sur les tranches. Le temps d'attaque étant relativement court et la vitesse de gravure assez lente, on supposera la variation de surface comme négligeable.

2.2.2 Choix de la formulation à utiliser

La bibliographie fait mention d'un grand nombre de formulations différentes développées préférentiellement pour graver certains défauts ou certains plans. Dans le cadre de cette étude, trois solutions chimiques ont été envisagées et comparées : *Secco* [40, 55–57], *Yang* [58] et *Wright* [59, 60]. La comparaison entre les différentes solutions citées ci-dessus a été réalisée sur des plaquettes indépendantes de celles étudiées au cours de cette thèse. Il s'agit de plaquettes (001) dopées p, ayant subi plusieurs cycles de procédés (cf. chapitre 3.1). Trois échantillons équivalents (dimensions, zone de prélèvement) sont clivés puis plongés dans une solution de HF (5%) pendant 5 minutes de manière à ôter l'oxyde natif présent à la surface. Les échantillons sont ensuite plongés dans les différentes solutions d'attaque pendant un temps permettant d'obtenir un enlèvement de matière d'environ $5\,\mu m$. Ils sont ensuite rincés à l'acétone puis à l'alcool pour être finalement observés par microscopie optique en réflexion.

D'un point de vue quantitatif, les solutions *Secco* et *Wright* semblent être les plus sensibles aux défauts présents (cf. tableau2.2)

Solution	Vitesse d'attaque ($\mu m.min^{-1}$)	Densité de défauts (cm^{-3})	Discriminant
Secco	$\leq 0,1$	10^9	Oui
Yang	2	10^8	Oui
Wright	1-2	10^9	Oui

TABLE 2.2 – Tableau récapitulatif des propriétés des différentes solutions chimiques utilisées dans cette étude

La solution *Yang*, présentant une sensibilité inférieure, n'a pas été retenue. D'un point de vue qualitatif, les solutions *Secco* et *Wright* présentent une capacité équivalente

à discriminer précipités et micro-défauts (*Bulk Micro Defect*). C'est donc sur l'aspect pratique que le choix de la solution a été fait. La solution *Wright* a été choisie pour sa stabilité dans le temps et sa vitesse d'attaque relativement élevée en comparaison de celle de la solution *Secco*.

Cependant, l'utilisation de la solution *Secco* peut permettre la révélation de défauts liés à la condensation de lacunes. Pour cela l'échantillon est plongé verticalement dans la solution pendant une durée de $30\,min$. La consommation de l'oxyde de silicium recouvrant les cavités se faisant plus rapidement que celle du silicium, il apparait un trou duquel s'échappe des bulles d'air qui, en remontant vers la surface, protègent la surface de l'attaque chimique : une forme particulière de gravure apparait connu sous le nom de "FPD" [55].

Cette solution sera donc utilisée, en complément, sur les plaquettes "prime" pour déterminer leur nature (répartition des défauts ponctuels).

2.2.3 La solution *Wright*

Dans le cas de la solution *Wright*, l'oxydation est obtenue par un mélange à base de $HNO_3/CrO_3/Cu(NO_3)_2$ (cf. tableau 2.3).

Composition	Volume/masse	Particularité
CrO_3	$15\,g$	Diluer avec $30\,mL$ de H_2O
$Cu(No_3)_2$	$2\,g$	Diluer avec $60\,mL$ de H_2O
HNO_3 à 69%	$30\,mL$	Toxique
HF à 49%	$60\,mL$	Potentiellement mortel
CH_3COOH glacial	$60\,mL$	Toxique
H_2O	$60\,mL$	Aucune

TABLE 2.3 – Composition de la solution *Wright*

La réalisation de la solution *Wright* passe par quatre étapes distinctes :

- réaliser la dilution de $15\,g$ de CrO_3 dans $30\,mL$ de H_2O ;

- réaliser la dilution de $2\,g$ de $Cu(NO_3)_2$ dans $30\,mL$;

- mélanger $30\,mL$ de HNO_3 à 69% avec $60\,mL$ de HF à 49% et $60\,mL$ de CH_3COOH glacial. Diluer le tout dans $60\,mL$ de H_2O ;

- élanger les trois solutions obtenues.

Dans des conditions de travail standards, c'est-à-dire à température ambiante, la vitesse d'enlèvement de matière est d'environ $0,8\,\mu m.min^{-1}$ par face. On trouve dans la bibliographie une vitesse de l'ordre de $0,625\,\mu m.min^{-1}$ par face pour des plaquettes (100) dopées au phosphore. De plus, il a été montré que le silicium dopé p présente une vitesse d'enlèvement matière supérieure à celle observée dans le silicium dopé n, ce qui est en accord avec le résultat trouvé dans cette étude.

La plaquette à étudier est clivée de manière à obtenir un rayon dont la tranche correspond à des plans [110]. Chaque échantillon est ensuite rincé abondamment à l'eau et séché à l'acétone puis à l'alcool et est pesé avec une balance de précision ($\pm 10^{-5}\,g$). Il est ensuite plongé dans un bain de HF à 5%, de manière à ôter la couche d'oxyde natif, puis plongé cinq minutes dans un bain de $200\,mL$ de solution *Wright* mélangé par un agitateur magnétique. L'échantillon est rincé à l'eau et séché à l'acétone puis à l'alcool et à nouveau pesé. La différence de masse avant et après l'attaque permet de remonter à l'épaisseur consommée. Les échantillons sont ensuite observés par microscopie optique en champ clair. Des images sont réalisées à divers grandissements le long du rayon par pas de $1\,cm$ de manière à observer des zones similaires à celles observées avec la technique LST (cf. §2.3).

Les avantages de la gravure chimique consistent donc en la grande sensibilité des solutions ainsi qu'en leurs sélectivité et capacité à former des piqûres d'attaques caractéristiques des défauts rencontrés. L'un des avantages de la solution *Wright* est sa durée de vie, en effet il a été montré que cette solution peut être stockée pendant une durée d'environ quatre à six semaines. Cette grande stabilité dans le temps permet de préparer une quantité importante de solution en une seule fois ($\approx 1\,L$) et donc de réaliser des bains strictement identiques. L'utilisation trop fréquente d'un même bain tend à le saturer en silicium ce qui peut lui faire perdre toute capacité à révéler les défauts. Dans le cas de la solution *Wright* on observe une décoloration de celle-ci lorsqu'elle se sature en silicium, de manière à éviter cela, le bain a été renouvelé pour chaque échantillon.

Grâce à cette technique, il est possible de déterminer la densité de défauts dans le volume de l'échantillon puisque ce dernier est plongé entièrement dans le bain. Néan-

moins, le calcul de la densité de défauts s'effectue par un comptage manuel ce qui rend le travail long et fastidieux. De plus il existe une grande incertitude sur la reproductibilité de ce type de mesures liée à la très grande sensibilité des solutions employées (température, atmosphère, humidité, agitation), ajoutons aussi que l'information sur les dimensions des défauts est perdue à cause du principe même de la technique.

Notons aussi que si la révélation de défauts par gravure chimique est une technique relativement puissante elle présente des risques liés à l'utilisation de produits dangereux comme le HF et le Cr VI dont l'usage est désormais interdit pour des raisons environnementales. Le développement de solutions de substitutions sans chrome hexavalent est donc un challenge très actuel pour l'étude des défauts en microélectronique.

2.3 La technique *Light Scattering Tomography*

2.3.1 Principe de la technique LST

Le principe de la technique LST [61] consiste à illuminer un échantillon par un faisceau lumineux dont la longueur d'onde λ est très grande devant la dimension d des défauts présents et à collecter l'intensité diffusée par ces derniers. La diffusion de la lumière incidente par les défauts est alors décrite par la théorie de Rayleigh.

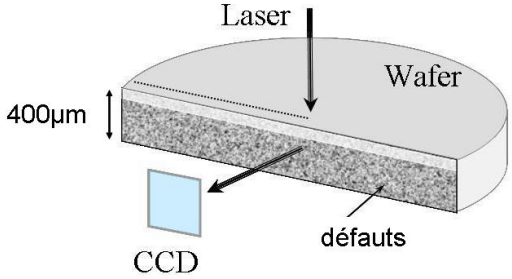


FIGURE 2.2 – Schéma de principe du fonctionnement du LST.

Dans de telles conditions, l'intensité diffusée par un objet est inversement proportionnelle à λ^4. Dans le cas du LST, le faisceau incident arrive en incidence normale et c'est l'intensité diffusée à 90° qui est collectée par une caméra CCD infrarouge (cf.

fig2.2). La théorie de Rayleigh montre que dans le cas du LST, c'est-à-dire dans le cas où l'on s'intéresse à l'intensité diffusée à 90°, l'intensité relative diffusée par un défaut I_R, est proportionnelle au carré du volume V du défaut :

$$I_R \propto \left(\frac{\omega}{c}\right)^4 V^2(\Delta\epsilon)^2 \sin^2(\beta) \tag{2.4}$$

dans laquelle ω représente la fréquence de l'onde, β est la polarisation du champ électrique incident et $\Delta\epsilon$ est la variation de constante diélectrique introduite par la présence d'un défaut. Notons que cette dernière est relativement élevée pour les précipités mais relativement faible pour les dislocations, ce qui rend leur détection difficile. A partir de là, dans le cas du LST, il est possible de décrire cette intensité diffusée par la relation [61] :

$$I_S = K I_0 d^6 \tag{2.5}$$

où K est une constante contenant divers paramètres tels que la forme du défaut et $\Delta\epsilon$, I_0 est l'intensité du faisceau incident et d correspond à la dimension du défaut considéré [62]. La détermination de la constante K a été réalisée par comparaison avec des méthodes d'observations locales comme la microscopie électronique en transmission. Dans le cas de l'étude d'une population de précipités cette valeur est $K = 11$. Notons cependant que les champs d'investigation, en termes de densité et de dimension, du LST et de la microscopie sont relativement éloignés. Le coefficient K obtenu peut donc être entaché d'erreurs.

Le vaste champ de mesure, en termes de dimensions d'objets ($\geq 20\,nm$) [63] ou de densités (10^4-$10^{10}\,cm^{-3}$) mesurables [64], font de cette technique un outil parfaitement adapté au domaine de la microélectronique et tout particulièrement à la problématique traitée ici.

2.3.2 Description de l'équipement

Le LST utilisé au cours de cette thèse est le 300-A, développé par Semilab, appartenant à l'entreprise Soitec, chez qui les mesures ont été réalisées. Il est constitué d'une

source lumineuse, ici un laser de longueur d'onde $\lambda = 1020\,nm$. Le faisceau traverse un détecteur qui mesure son intensité lumineuse. Le faisceau traverse ensuite une lame demi-onde, un ensemble de lentilles et un miroir permettant de focaliser le faisceau (cf. fig. 2.3). Celui-ci présente un profil gaussien de $10\,\mu m$ de large, centré à $200\,\mu m$ de la surface. La lumière diffusée est focalisée sur une caméra CCD par l'intermédiaire d'un système optique. Ce système permet ainsi d'obtenir une image agrandie. La taille de champ sondé ici est de $2\,mm$ de long sur $0,4\,mm$ de profondeur, ce qui permet de mesurer des densités de défauts de 10^4 à $10^{10}\,cm^{-3}$. Le récent développement de la tomographie [62] permet désormais de déterminer, avec précision, les dimensions d'un défaut. Les coefficients K, relatifs aux différents défauts, ont été calibrés par diverses mesures [62], notamment par comparaison avec des gravures chimiques.

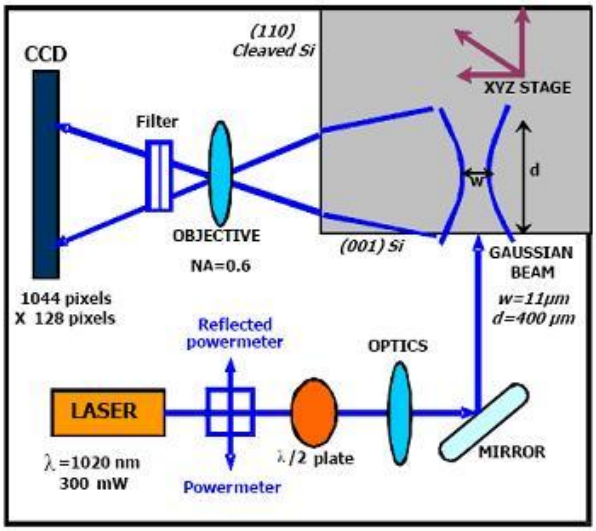


FIGURE 2.3 – Schéma de principe de l'équipement utilisé (Semilab LST-300A). D'après [62].

2.3.3 Protocole de mesure

Les échantillons sont clivés le long d'un diamètre [110] à l'aide d'une pointe diamantée. L'échantillon est sondé du centre vers le bord par pas de $10\,mm$. La qualité du clivage est déterminante dans la mesure LST. En effet, l'état de surface joue un rôle important dans les techniques de diffusion de la lumière. Ainsi il peut arriver que tout le diamètre

ne soit pas observable. La figure 2.4 montre une image type d'un échantillon présentant un bon état de surface ainsi qu'une image obtenue sur un échantillon dont l'état de surface rend impossible son exploitation.

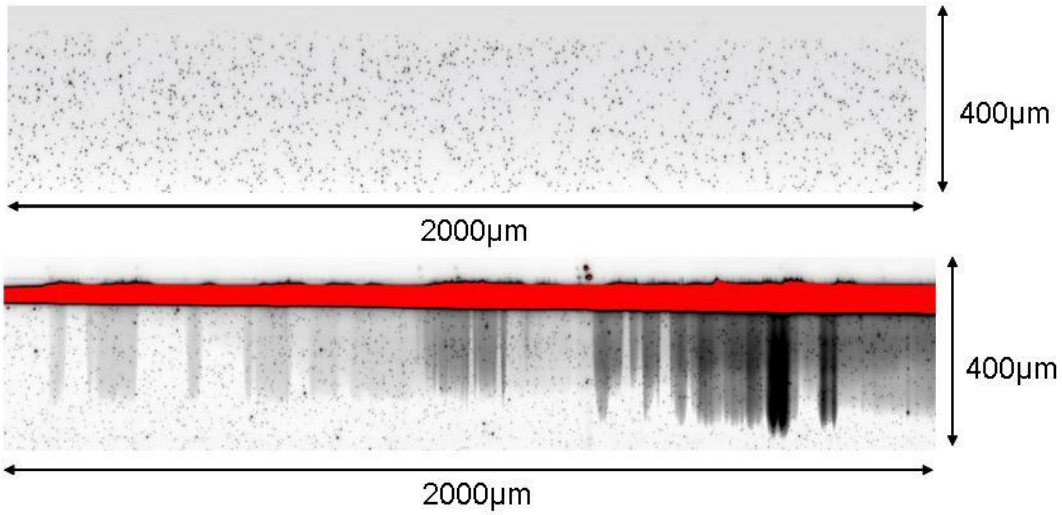


FIGURE 2.4 – Images types obtenues par LST. Les défauts apparaissent comme de points noirs sur l'image. On constate l'importante de l'état de surface : en haut un échantillon présentant un bon état de surface, en bas un échantillon présentant un mauvais état de surface.

L'équipement utilisé permet de charger plusieurs échantillons simultanément. Le positionnement en x, y, z de ceux-ci pour la mesure se fait de manière automatisée à l'aide d'un support motorisé de haute précision. La détection des dimensions de l'échantillon se fait, elle aussi, de manière automatisée. Du fait de ces automatisations, les mesures présentent une bonne répétabilité.

Les mesures réalisées sont compilées dans un fichier donnant, pour chaque défaut observé, sa position, l'intensité relative diffusée et sa dimension.

Dans l'équipement utilisé, il est aussi possible de jouer sur la polarisation du faisceau incident, cependant il a été démontré que cette possibilité n'était utile que pour caractériser des défauts présentant des anisotropies de propriétés optiques (ou élasto-optiques) ce qui n'est pas le cas des précipités de SiO_x [62]. Cette possibilité n'a donc pas été utilisée dans ce travail.

2.4 La technique IRTF

La spectroscopie par InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) est une technique d'analyse qui repose sur l'absorption par un matériau d'un faisceau infrarouge. Les longueurs d'onde absorbées étant liées à la nature des liaisons existant au sein du matériau illuminé, il est possible par cette méthode de préciser la nature chimique du matériau. Cette technique a donc été employée dans cette étude pour suivre l'évolution de la concentration d'oxygène au cours des cycles de recuits.

2.4.1 Principe de la technique IRTF

La technique InfraRouge à Transformée de Fourier repose sur le phénomène d'absorption par un matériau, d'une onde électromagnétique, ici dans le domaine infrarouge ($4000\,cm^{-1}$ à $500\,cm^{-1}$). Les énergies de liaison entre le noyau et le cortège électronique ou entre deux atomes d'une molécule ne pouvant prendre que des valeurs discrètes, une molécule ne peut absorber ou émettre que des quantas d'énergie particuliers dont le spectre la caractérise complètement. Il est possible d'approximer l'énergie d'une molécule comme étant la somme de trois termes :

$$E = E_e + E_v + E_r \tag{2.6}$$

dans laquelle E_e est l'énergie liée aux électrons, E_v l'énergie liée à la vibration des noyaux et E_r l'énergie liée à la rotation de la molécule.

Notons que seules les énergies vibrationnelles et rotationnelles se situent dans la gamme d'énergie des infrarouges. Les niveaux d'énergie correspondant aux modes vibrationnels peuvent être modélisés par un oscillateur quantique, harmonique ou non. La spectrométrie infrarouge utilise cette propriété fondamentale des molécules en étudiant les énergies et donc longueurs d'onde absorbées par le matériau. Un spectromètre infrarouge est constitué d'une source lumineuse, d'un système d'interférométrie de type Michelson, d'une chambre à échantillon et d'un système de traitement du signal. Le faisceau infrarouge incident est séparé en deux faisceaux F_1 et F_2 qui sont ensuite res-

pectivement réfléchis par un miroir M_1 fixe et un miroir mobile M_2. Le déplacement de M_2 induit une différence de marche δ entre F_1 et F_2. L'intensité du faisceau obtenu après recombinaison de F_1 et F_2 est donc fonction de la différence de marche δ introduite par le système de Michelson. Ainsi le détecteur mesure une intensité $I = f(\delta)$ qu'on appelle interférogramme. La transformée de Fourier de l'interférogramme obtenu permet l'obtention d'un spectre appelé spectre infrarouge.

2.4.2 Protocole de mesure

◦ Préparation des échantillons

Dans un premier temps, les plaquettes sont clivées le long d'un rayon pour obtenir des échantillons de 1x1 cm^2. Leur épaisseur est mesurée au micromètre près. Dans un second temps, les échantillons sont plongés dans une solution de HF à 5% pendant 5 minutes de manière à en passiver les surfaces.

◦ Acquisition du spectre

Les échantillons sont placés sur un support en aluminium possédant une ouverture circulaire permettant le passage du faisceau incident. Le système d'illumination ainsi que le faisceau n'étant pas sous vide, une partie du faisceau entre en interaction avec l'atmosphère ambiante. De manière à s'affranchir de la contribution de l'atmosphère et donc obtenir un signal plus caractéristique de l'échantillon, un spectre sans échantillon, appelé background, est systématiquement réalisé et retranché du spectre obtenu avec l'échantillon. De plus, la valeur du rapport signal sur bruit étant proportionnel à la racine du nombre d'interférogrammes acquis (Loi de Nyquist), 128 scans sont réalisés par échantillon : c'est l'avantage Fellgett ou multiplexage.

2.4.3 Calcul de la concentration d'oxygène interstitiel

La présence de l'oxygène dans l'échantillon est mise en évidence par la présence d'un pic d'absorbance caractéristique à 1107 cm^{-1} (cf. fig. 2.5), dû à l'absorption par les liaisons Si-O.

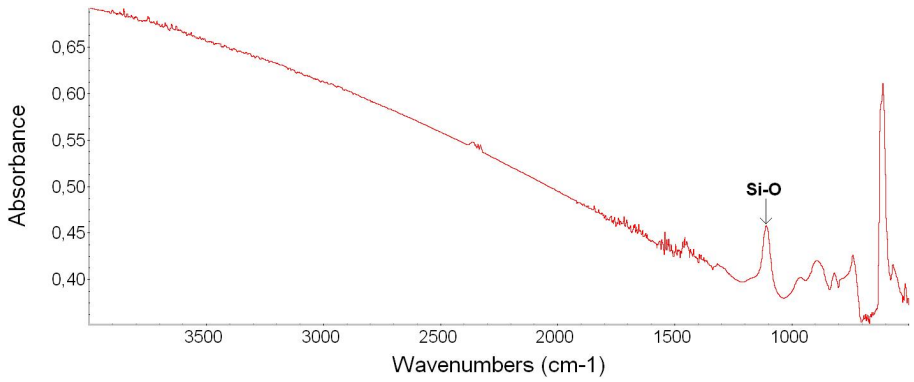


FIGURE 2.5 – Spectre infrarouge d'une plaquette de silicium "Prime".

En utilisant la loi de Bert-Lambert, la hauteur h de ce pic permet de remonter à la concentration en oxygène interstitiel $[O_i]$.

$$I = I_0 \times e^{-\alpha ce} \tag{2.7}$$

où I est l'intensité lumineuse transmise, I_0 l'intensité lumineuse incidente, α est le coefficient d'absorption du silicium, c la concentration de l'espèce absorbante et e l'épaisseur traversée par l'onde. De là on tire :

$$\ln \frac{I_0}{I} = ce\alpha = 2,3 log_{10} \frac{I_0}{I} \tag{2.8}$$

En posant :

$$log_{10} \frac{I_0}{I} = A \tag{2.9}$$

avec A l'absorbance, on peut écrire :

$$c = \frac{1}{\alpha} \times \frac{A}{e} \times 2,3 \tag{2.10}$$

Dans notre cas, l'espèce étudiée est l'oxygène interstitiel, donc $c = [O_i]$. Le terme $\frac{1}{\alpha}$ a été calibré à partir d'échantillons modèles et vaut $3,3.10^{17}\, cm^{-2}$. Pour finir, les spectres acquis l'étant en fonction de l'absorbance, le terme A est directement relié à la hauteur h du pic d'absorbance. Ainsi la détermination de la concentration en oxygène

interstitiel se fait selon la formule :

$$[O_i] = 3,3.10^{17} \times \frac{h}{e} \times 2,3 \tag{2.11}$$

.

L'incertitude $\Delta[O_i]$, sur ces mesures est $\Delta[O_i] = 5.10^{16}\, cm^{-3}$, soit $1\, ppma$.

2.5 Microscopie électronique en transmission

Les techniques apparentées à la microscopie électronique en transmission (MET) sont relativement nombreuses et permettent d'obtenir différentes informations, cristallographiques et chimiques. Nous présentons ici seulement celles utilisées dans le cadre de cette thèse. Il s'agit ici, principalement de la microscopie en faisceau faible et des techniques d'analyses, comme l'EDX et l'EELS.

2.5.1 La microscopie électronique en faisceau faible : *Weak Beam*

La formation des images et l'interprétation du contraste en (MET) ont fait l'objet de nombreuses études et théories. En pratique, l'interprétation du contraste lié à la présence de défauts peut se révéler assez difficile à réaliser lorsque la densité de défauts devient trop importante. En effet les déformations à longue distance peuvent interagir et complexifier le problème. L'imagerie en deux ondes permet de ne sélectionner qu'une famille de plans, ce qui renforce fortement le contraste observé tout en simplifiant l'interprétation de ce dernier. L'utilisation d'un diaphragme de contraste permet de ne sélectionner qu'un des deux faisceaux : le transmis ou le faisceau diffracté. L'image obtenue en sélectionnant le faisceau transmis est dite en *champ clair* et celle obtenue en sélectionnant le faisceau diffracté est dite en *champ sombre*. Le faisceau faible en champ sombre, appelé communément *Weak-Beam*, est une technique d'analyse de défauts relativement puissante puisqu'elle permet une plus grande sensibilité du contraste à la déformation sous certaines conditions et donc d'imager les dislocations avec une résolution d'environ $1,5\, nm$, celles-ci apparaissant en clair sur fond noir. Pour cela, il

faut s'éloigner des conditions de deux ondes en champ sombre d'un vecteur $\vec{s}$ (cf. fig. 2.6). L'existence de ce $\vec{s}$ vient du fait que l'échantillon possède une épaisseur relativement petite ($\leq 300\,nm$ pour que les électrons puissent le traverser. La dimension finie de l'échantillon autorise un écart à la loi de Bragg, d'autant plus grand qu'une des dimensions est petite. L'intensité diffractée par un plan n'étant pas strictement en position de Bragg dépend de la valeur du $\vec{s}$, selon une fonction de Bessel [65]. Ainsi lorsque l'on s'éloigne des conditions de deux ondes ($\|\vec{s}\|$ augmente) l'intensité diffractée liée à la présence d'un défaut diminue rapidement dès qu'on s'éloigne de celui-ci. Dans ces conditions très particulières, la majeure partie de l'échantillon est sombre et seuls quelques plans sélectionnés diffractent. La présence d'un défaut se traduit alors par l'apparition d'un fort contraste.

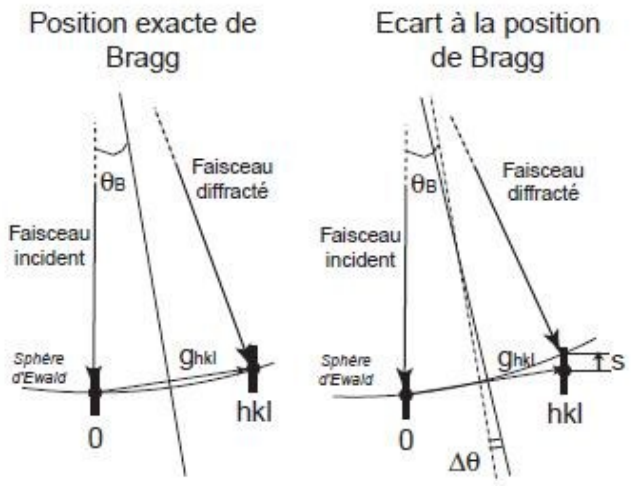


FIGURE 2.6 – Définition du vecteur $\vec{s}$. D'après la thèse de M. Cabie [66]

En outre, il est possible d'analyser les dislocations imagées grâce à des règles décrivant les conditions d'extinctions de ces dernières [65].

$$\vec{g}.\vec{b} = 0 \tag{2.12}$$

et

$$\vec{g}.(\vec{b} \wedge \vec{u}) = 0 \tag{2.13}$$

dans lesquels $\vec{b}$ est le vecteur de Burgers de la dislocation étudiée, $\vec{u}$ la ligne de celle-ci et $\vec{g}$ le vecteur diffraction utilisé. En pratique, la seconde condition d'extinction n'est que peu utilisée car le vecteur $\vec{u}$ n'est pas toujours identifiable. En fonction des cas, une dislocation peut donc présenter un contraste résiduel bien que la condition $\vec{g}.\vec{b} = 0$ soit satisfaite.

L'emploi de l'imagerie en *Weak-Beam* s'avère aussi très intéressant pour repérer les précipités de SiO_x. En effet, la présence d'un précipité entraine une déformation locale du réseau ce qui induit un fort contraste, rendant un précipité plus facilement repérable.

2.5.2 EDX

L'étude de la composition des précipités a été réalisée en STEM par EDX sur un microscope FEI Tecnai G2 à $200\,kV$.

Paramètre	Valeur
Temps d'acquisition	$90\,s$
Angle de tilt α	$20°$
Grandissement	$160\,kx$
Surface analysée	$50 \times 50\,nm^2$
Résolution	$10\,eV.chanel^{-1}$
k factor (silicium)	1
k factor (oxygène)	1,98

TABLE 2.4 – Tableau récapitulatif des différents paramètres utilisés pour réaliser les mesures de composition des précipités par EDX

Les électrons utilisés pour réaliser une image interagissent fortement avec la matière, ils peuvent alors perdre de l'énergie en ionisant les atomes du matériau traversé. Les atomes ionisés retournent à un état d'énergie stable en émettant un rayonnement X, dont l'énergie correspond à la différence d'énergie existante entre le niveau excité et le niveau fondamental. L'énergie des rayons X émis est quantifiée et caractéristique d'un atome. La collecte et l'analyse de ces rayons X permet donc de remonter aux espèces présentes. En outre, la quantité de photons X reçus par le détecteur est directement liée au nombre d'atomes ayant émis ces photons. Les analyses EDX permettent donc

de déterminer les espèces présentes dans un matériau ainsi que leur proportion. Les paramètres utilisés lors des acquisitions sont résumés dans le tableau 2.4.

2.5.3 Mesure d'épaisseur par spectroscopie de perte d'énergie

Dans un microscope électronique en transmission, les électrons accélérés, d'énergie E_0, qui traversent la matière peuvent perdre de l'énergie, notamment en ionisant les atomes du matériau traversé. Cette perte d'énergie est caractéristique des éléments constituants la matière ainsi que de l'épaisseur traversée. Il est alors possible de déterminer celle-ci par l'acquisition de deux images ; l'une n'utilisant que les électrons ayant diffusés élastiquement au travers de l'échantillon, donc d'énergie E_0, et l'autre utilisant la totalité des électrons l'ayant traversé. La sélection en énergie est réalisée par l'intermédiaire d'un GIF (*Gatan Imaging Filtering*) muni d'une fente en énergie de $10\,eV$ et centrée autour du pic de perte nulle E_0 (*zero loss pic*) [65,67]. Soit I_0 l'intensité mesurée sur l'image filtrée en énergie et I l'intensité mesurée sur l'image non filtrée, l'épaisseur de l'échantillon analysé est alors déterminée par la relation suivante :

$$\ln \frac{I_0}{I} = \frac{t}{\lambda} \tag{2.14}$$

dans laquelle t est l'épaisseur de la lame et λ le libre parcours moyen des électrons dans un matériau donné. Notons que λ dépend de la tension d'accélération des électrons et de l'angle de collection. Dans le cas du microscope utilisé ici, un JEOL 2010 à $200\,kV$, on a $\lambda_{SiO_2} \approx 160\,nm$ et $\lambda_{Si} \approx 140\,nm$.

En pratique, un script développé sur digital micrograph permet l'acquisition des deux images ainsi que leur traitement afin d'obtenir une image finale sur laquelle l'intensité de chaque pixel correspond au rapport $\frac{t}{\lambda}$.

2.5.4 Préparation des échantillons

La majeure partie des échantillons a été obtenue par polissage mécanique réalisé par tripode. De manière à maximiser les chances de trouver, dans les échantillons, des évènements intéressants, les lames ont été préparées dans le milieu de l'épaisseur des

plaquettes. En effet, l'existence d'une zone dénudée en défauts à proximité des surfaces des plaquettes diminue l'intérêt de ces zones en termes d'analyses microscopiques. Les échantillons sont dans un premier temps amincis par tripode jusqu'à une épaisseur de $350 - 400\,\mu m$. La surface par laquelle l'amincissement est réalisé est ensuite polie miroir. Dans un second temps, on réalise une lame mince en biseau en amincissant par la seconde face. L'avantage de préparer une lame en biseau consiste en l'obtention de zones minces très étendues. En utilisant cette technique de préparation, il est donc possible d'accroitre significativement la probabilité de trouver un évènement intéressant (précipité, dislocation...). Cependant, la rareté des évènements étudiés ici, fait que les défauts peuvent se situer dans des zones transparentes mais épaisses de la lame, empêchant ainsi une étude en haute résolution ou selon des angles de tilts importants.

2.5.5 Préparation par faisceau d'ions

Une seconde méthode de préparation d'échantillons peut être utilisée : c'est la préparation par faisceau d'ions. Le principe consiste à utiliser des ions accélérés par une différence de potentiel qui vont venir arracher de la matière à la surface de l'échantillon. En fonction des ions et des tensions d'accélération utilisées il est possible de réaliser du nano-usinage (FIB : *Focused Ion Beam*) ou d'amincir des échantillons préparés par polissage mécanique (PIPS : *Precision Ion Polishing System*). Dans le cas du FIB les ions (gallium) sont focalisés par un système de lentilles, permettant un amincissement rapide d'une zone précise. Cependant l'utilisation d'ions lourds fortement accélérés induit parfois l'implantation de ces ions et l'amorphisation de la surface.

Dans le cas du PIPS l'utilisation d'ions légers (argon) et de faibles tensions d'accélération permet un amincissement plus lent que dans le cas d'un FIB évitant l'implantation et l'amorphisation. Cependant la focalisation du faisceau d'ions est relativement grossière et ne permet pas l'amincissement d'une zone précise.

L'étude de zones d'intérêt a pu être réalisée grâce à un nouvel équipement combinant à la fois les avantages d'un FIB et d'un PIPS : le NanoMill 1040 de Fischione (cf. tableau.2.5).

Un gaz d'Ar d'une grande pureté ($99,999\%$) est ionisé par des électrons, puis

Paramètre	FIB	PIPS	NanoMill
Sources	Ga_{liq}	Ar_g à $99,99\%$	Ar_g à $99,999\%$
Énergie des ions (keV)	$1,5-30$	$0,5-5$	$0,05-2$
Dimension du faisceau	$50\,nm$	$350-800\,\mu m$	$2\,\mu m$
Imagerie	e^-secondaires	aucune	e^-secondaires
Surface max	$\leq 10\,\mu m^2$	$\geq 500\,\mu m^2$	$100-500\,\mu m^2$
Commentaires	Amorphisation, implantation	-	-

TABLE 2.5 – Tableau comparatif des propriétés des différents appareillages d'amincissement par faisceau d'ions.

accéléré et focalisé par un jeu de lentilles électrostatiques avec une taille de spot de $\approx 2\,\mu m$. La faible dimension du faisceau et la faible énergie communiquée aux ions $(50-2000\,eV)$ minimisent l'amorphisation de la surface et la redéposition. L'interaction des ions Ar avec la surface induit l'émission d'électrons secondaires qui sont détectés et qui permettent, à l'aide d'un système de grandissement $(100-2000\times)$, de réaliser des images en temps réel et de sélectionner une zone particulière à amincir.

Les d'amincissements ont été réalisés dans les conditions suivantes :

-Énergie des ions : $1500\,eV$

-Intensité du courant : $90\,mA$

-Dimensions de la zone à amincir : $(10\times 10)\mu m^2$

-Angle de tilt : $15°$

Les étapes de nettoyage de surface ont été réalisées dans des conditions similaires mais en utilisant une énergie de $200\,eV$.

Chapitre 3

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

3.1 Description des échantillons

3.1.1 Caractéristiques initiales des échantillons

La majeure partie des échantillons étudiés lors de cette thèse a été fourni par la société Atmel, devenue Lfoundry au cours de l'année 2011. Les plaquettes utilisées répondent à un cahier des charges précis qui assure des caractéristiques similaires en termes de dopage, conductivité et épaisseur. Cependant, la position des plaquettes dans le lingot initial de silicium n'est pas connue du fondeur, ainsi la répartition en défauts ponctuels n'est pas une donnée maitrisée. De manière générale, les barreaux sont réalisés de manière à obtenir des plaquettes majoritairement riches en lacunes. Ces derniers proviennent d'un fournisseur A et ont les caractéristiques suivantes : axe de croissance (100), diamètre 8 pouces ($20\,cm$), dopés p ($10\,\Omega\,cm$) et d'épaisseur $725\,\mu m$.

Une seconde série de plaquettes, de caractéristiques similaires, d'un fournisseur B a aussi été utilisée au cours de cette thèse. Là encore l'information sur la répartition des défauts ponctuels n'est pas connue. Il peut donc exister des nuances entre les plaquettes d'un même fournisseur et *a fortiori* entre les deux fournisseurs.

Il existe donc, au moins potentiellement, sur les échantillons étudiés ici une certaine variabilité liée à la méconnaissance des défauts ponctuels initialement présents dans les plaquettes "prime".

3.1.2 Réalisation des cycles thermiques : protocole expérimental

Les étapes de recuit à haute température étant à la fois les plus répandues et les plus préjudiciables en termes d'évolution des défauts, le choix a été fait d'étudier un procédé d'oxydation sèche à haute température. Les conditions choisies sont représentatives de ce qui se fait dans l'industrie de la microélectronique. Il est possible de scinder ce procédé en trois grandes étapes qui sont :

-Montée en température sous O_2 de la température ambiante à $1000°C$ avec une rampe de $5°C.min^{-1}$.

-Palier à $1000°C$ sous O_2 pendant $2h30\,min$.

-Descente en température sous atmosphère inerte jusqu'à 650°C avec une rampe de $3°\text{C}.min^{-1}$.

Les études menées au cours de la thèse ainsi que les conditions rigoureuses liées aux recuits dans l'industrie n'ont pas permis de suivre une même plaquette après chacune des étapes d'une série de cycles. Un panel de plaquettes "prime", de deux fournisseurs (A et B) a été sélectionné.

Dans le cas des plaquettes du fournisseur A, deux séries d'échantillons ont été réalisées. Le panel d'échantillons est initialement constitué de dix plaquettes "prime" de caractéristiques similaires. Deux d'entre elles ont été étudiées sans recuit, deux ont subi un cycle d'oxydation, deux en ont subi trois, deux autres ont été cyclées cinq fois et deux ont été oxydées dix fois. Entre chaque cycle l'oxyde est ôté par une solution de HF (5%) et la plaquette est polie miroir.

Fournisseur	Nombre de cycles	Quantité	LST	Chimie	IRTF	TEM
A	0	2	oui	oui	oui	oui
A	1	2	oui	oui	oui	oui
A	3	2	oui	oui	oui	oui
A	5	2	oui	oui	oui	oui
A	10	2	non	oui	oui	oui
B	0	1	oui	non	non	non
B	1	1	oui	non	non	non
B	3	1	oui	non	non	non

TABLE 3.1 – Tableau récapitulatif des différents échantillons étudiés

Les plaquettes du fournisseur B ont aussi subi ce type de cycle de procédés. Dans cette série, seules les plaquettes "prime" ainsi que les plaquettes ayant subi un et trois cycles ont été étudiées par LST (cf. tableau.3.1).

3.2 Étude par Topographie X

3.2.1 Mesures préliminaires

Pour chaque procédé il existe un nombre de cycles critique à partir duquel il devient impossible de recycler les plaquettes. Ce type d'échantillons, également fourni par la société Atmel, fortement dégradé, représente le cas limite de l'étude réalisée ici. C'est sur ce type d'échantillons qu'ont été réalisées les mesures préliminaires par topographie X.

Un exemple de topographie obtenue sur ce type d'échantillon est présenté sur la figure 3.1. La densité de défauts observés sur ces échantillons est de l'ordre de $\approx 10^3 - 10^4\, cm^{-3}$.

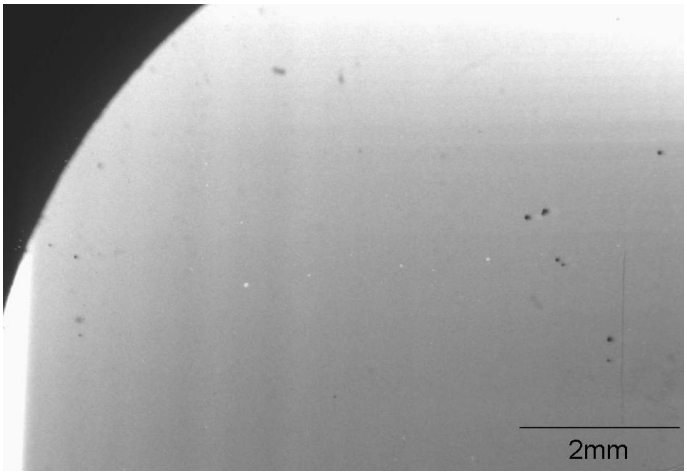


FIGURE 3.1 – Exemple de topographie réalisée sur des échantillons fortement dégradés. Les défauts apparaissent comme des taches sombres.

Les contrastes obtenus montrent que les défauts révélés sont des précipités. Aucune dislocation n'a été révélée par cette techniques. La figure 3.2 montre un exemple de précipité observé en double contraste. Ce type d'image permet, rappelons-le, de

calculer la position du défaut dans le volume.

Les topographies réalisées sur les plaquettes "prime" et cyclées 3, 5 et 10 fois, n'ont pas révélé de défauts.

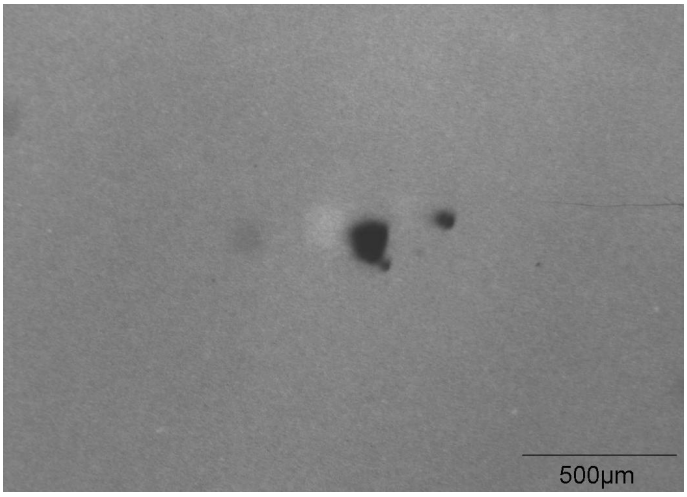


FIGURE 3.2 – Précipité observé en double contraste par topographie X.

3.2.2 Résumé des résultats obtenus par topographie X

Les observations réalisées par topographie X n'ont pas permis de révéler la présence de défauts dans les échantillons cyclés une, trois, cinq ou dix fois. Seuls quelques précipités, en densité $\approx 10^3 - 10^4\, cm^{-3}$, ont pu été observés dans les échantillons fortement dégradés. Ces densités, relativement faibles, laissent penser que seuls les plus gros défauts sont révélés par topographie X.

3.3 Étude par *Light Scattering Tomography* : caractérisation des défauts

3.3.1 Mesures préliminaires

∘ Test sur la répartition des défauts

La technique de croissance des barreaux de silicium (cf. §1.1.1) induit une répartition des défauts selon une symétrie circulaire.

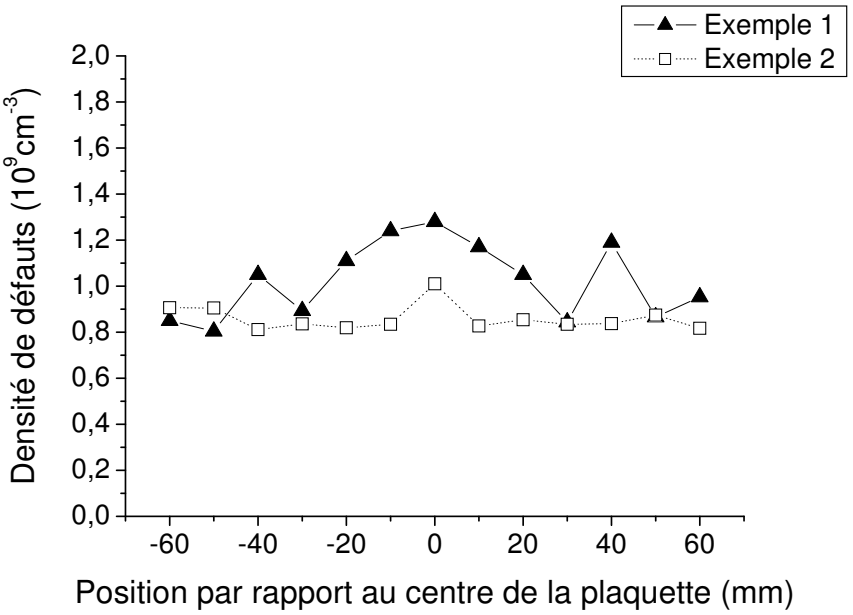


FIGURE 3.3 – Densités moyennes des défauts mesurées par LST le long de diamètres de plaquettes.

Dans un premier temps, des mesures sur le diamètre de plaquettes cyclées ont été réalisées, de manière à vérifier si cette symétrie était conservée au cours des cycles de procédés. Deux exemples de ces mesures sont présentés sur la figure 3.3. Dans les deux cas, on remarque que bien que les valeurs mesurées ne soient pas strictement identiques de part et d'autre du centre, la répartition des défauts est globalement symétrique radialement.

Les dimensions moyennes des défauts, le long de diamètres, ont aussi été étudiées (cf. fig. 3.4). Les résultats obtenus montrent qu'il existe aussi, dans le cas de la dimension moyenne des défauts, une symétrie radiale. Les mesures réalisées présentant toujours ce type de symétrie nous nous ne présenterons, dans la suite, que les résultats le long d'un rayon de plaquette.

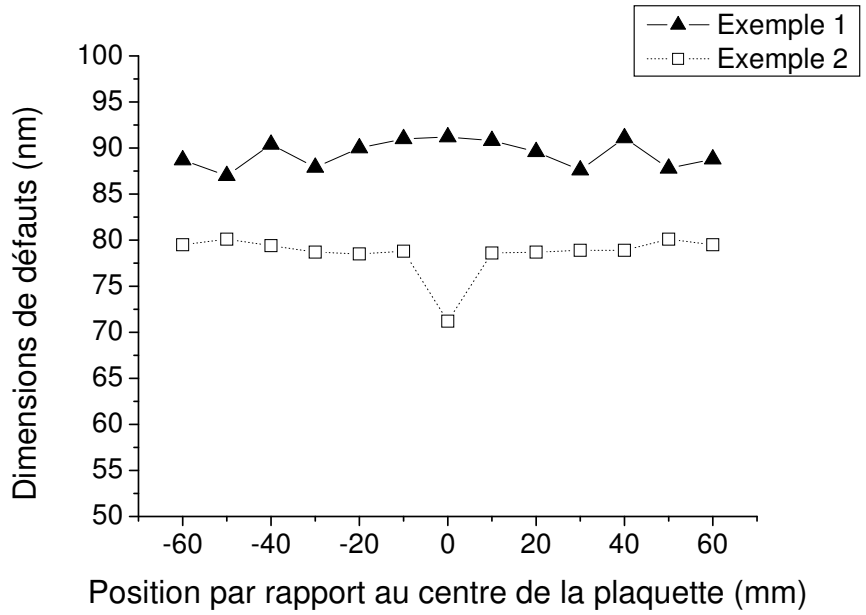


FIGURE 3.4 – Dimensions moyennes des défauts mesurées par LST le long de diamètres de plaquettes.

∘ Mesures sur des plaquettes "prime"

Dans un premier temps, les plaquettes *prime* ont été observées par LST (cf. fig. 3.5). Il ressort qu'aucun défaut n'est visible dans ce type de plaquette, qu'il s'agisse de plaquettes des fournisseurs A ou B. Cela correspond donc à trois possibilités :

-Il existe des défauts mais leur densité est $\leq 10^5\, cm^{-3}$

-Il existe des défauts mais leur dimension est $\leq 20\, nm$

-Il n'y a aucun défaut

Rappelons que la notion de dimension correspond ici à la dimension la plus importante du défaut observé : par exemple, le diamètre dans le cas d'une sphère ou d'un disque et la grande diagonale dans le cas d'un cube.

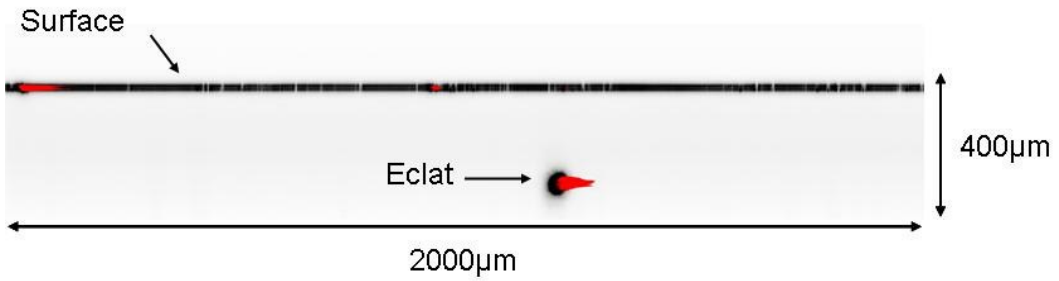


FIGURE 3.5 – Image LST obtenue sur une plaquette "prime". Le point rouge correspond à la présence d'un éclat sur la tranche de l'échantillon.

3.3.2 Densité de défauts

∘ Mesures en fonction de la position sur le rayon

Pour des échantillons ayant subi un nombre de cycles identique, on note une variabilité dans les résultats obtenus, avec une même tendance générale. Nous présentons ici, trois échantillons représentatifs ayant subi respectivement 1, 3 et 5 cycles. Les résultats des mesures de densité de défauts le long d'un rayon sont représentés sur la figure 3.6.

Pour les échantillons ayant subi un seul cycle de recuit, la densité de défauts est pratiquement constante le long du rayon et avoisine une valeur de $0,5.10^8\,cm^{-3}$.

Dans les échantillons ayant subi trois cycles de recuits, la densité de défauts est quasi constante, environ $8.10^8\,cm^{-3}$.

Dans le cas des échantillons cyclés cinq fois, la densité de défauts décroit globalement du centre vers le bord, de $1,2.10^9\,cm^{-3}$ à $6.10^8\,cm^{-3}$, avec deux pics à $40\,mm$ et $70\,mm$, où les densités remontent respectivement à $1,1.10^9\,cm^{-3}$ et $9.10^8\,cm^{-3}$.

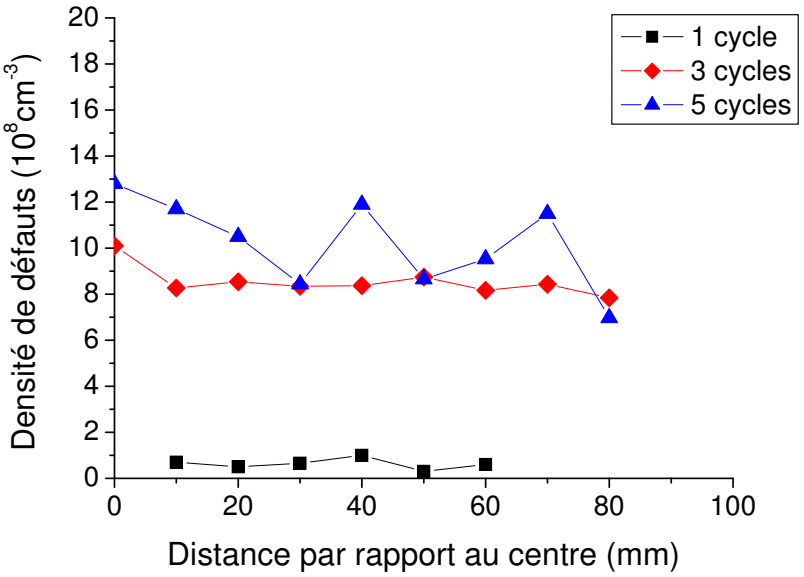


FIGURE 3.6 – Répartition axiale de la densité de défauts calculée par LST au cours des cycles de recuits. (En carré noir 1 cycle, en losange rouge 3 cycles et en triangle bleu 5 cycles de recuits).

◦ Mesures moyennées sur le rayon

De manière générale, pour une position donnée le long du rayon, la densité de défauts augmente au cours des cycles de recuits et ce pour l'ensemble des positions étudiées. Le comportement, en fonction du nombre de cycles, varie cependant selon la position dans le rayon : l'augmentation de la densité de défauts est linéaire pour la zone centrale. Pour des positions éloignées du centre, la densité de défauts atteint un palier dont la valeur décroit au fur et à mesure que l'on se rapproche du bord de la plaquette pour atteindre $\approx 6.10^9\, cm^{-3}$ au bord (cf. fig. 3.7).

On remarque que deux positions particulières, à 40 et $60\, mm$, montrent des comportement linéraires, atteignant au bout de cinq recuits des valeurs respectives de $1,1.10^9$ et $9.10^8\, cm^{-3}$.

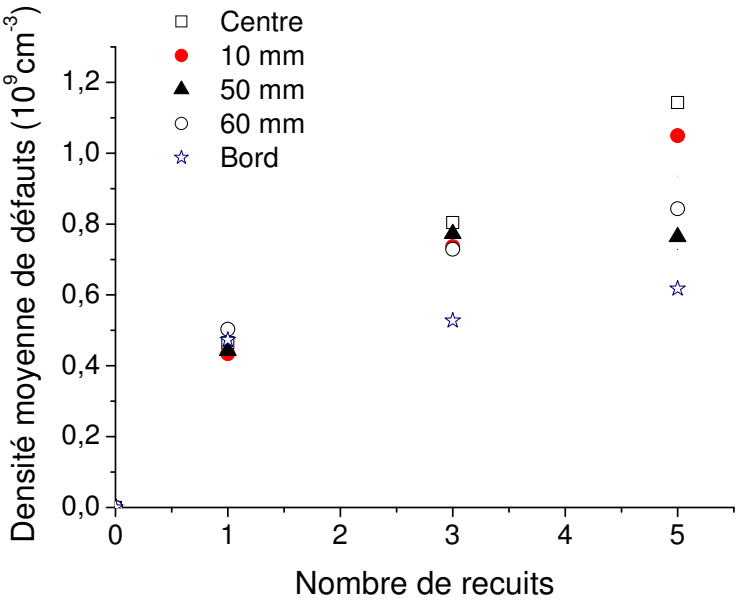


FIGURE 3.7 – Évolution de la densité moyenne de défauts au cours des cycles de recuits en fonction de la position sur le rayon. En carré noir vide le centre de la plaquette, en disque rouge à 10 mm du centre, en triangle noir plein à 50 mm, en cercle noir à 60 mm et en étoile bleue à 80 mm du centre.

3.3.3 Dimensions des défauts

∘ Mesures en fonction de la position le long du rayon

Nous présentons ici les distributions en taille de défauts pour les échantillons cyclés. Ces distributions ont été réalisées pour les différentes positions étudiées par LST. Pour un échantillon donné, les dimensions obtenues le long d'un rayon sont similaires, aussi nous n'en présenterons par la suite qu'une seule par échantillon. Seule la densité de défauts varie selon la position, comme montré plus haut. La densité tend à diminuer lorsque l'on s'éloigne du centre de la plaquette et ce pour l'ensemble des échantillons.

Les échantillons de la série A ayant subi un seul cycle ont présenté des densités et des dimensions de défauts extrêmement différentes de celles de la tendance générale. Cet échantillon au comportement particulier, probablement lié à une singularité de la plaquette "prime", a donc été écarté.

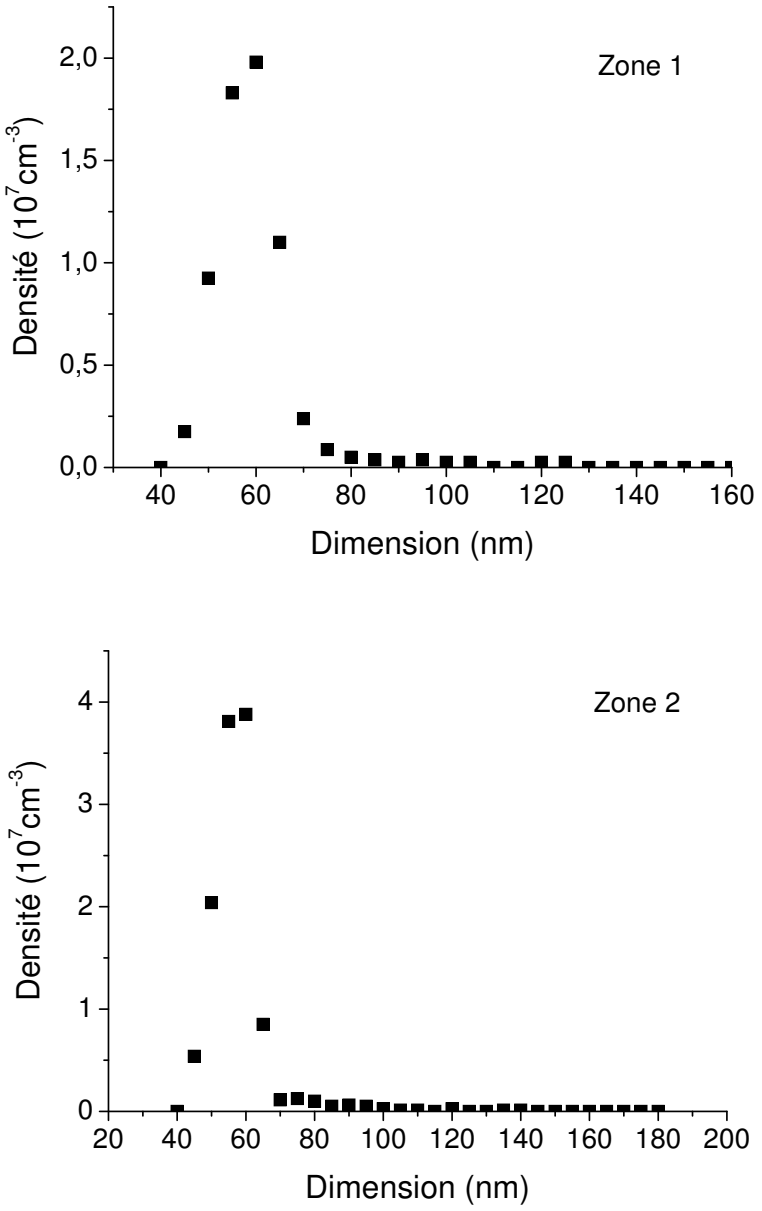


FIGURE 3.8 – Distributions en taille des défauts observés par LST après 1 cycle de recuit en deux zones différentes (zone 1 à $20\,mm$ et zone 2 à $40\,mm$) d'une même plaquette.

Dans la série B, pour la plaquette ayant subi un seul recuit, la distribution en taille ne présente qu'un seul pic centré sur $55-60\,nm$ (cf. fig. 3.8). Pour l'ensemble des positions étudiées ($r=0$ à $r=80\,mm$) on observe toujours la présence de ce seul pic.

Les distributions obtenues pour les plaquettes de la série A ayant subi trois cycles de recuits (fig. 3.9) se composent de plusieurs populations distinctes : la première centrée sur $\approx 75\,nm$, avec une densité correspondante de $\approx 9.10^6\,cm^{-3}$, la seconde partie de la distribution s'apparente à un plateau pour des dimensions allant de 90 à $110\,nm$.

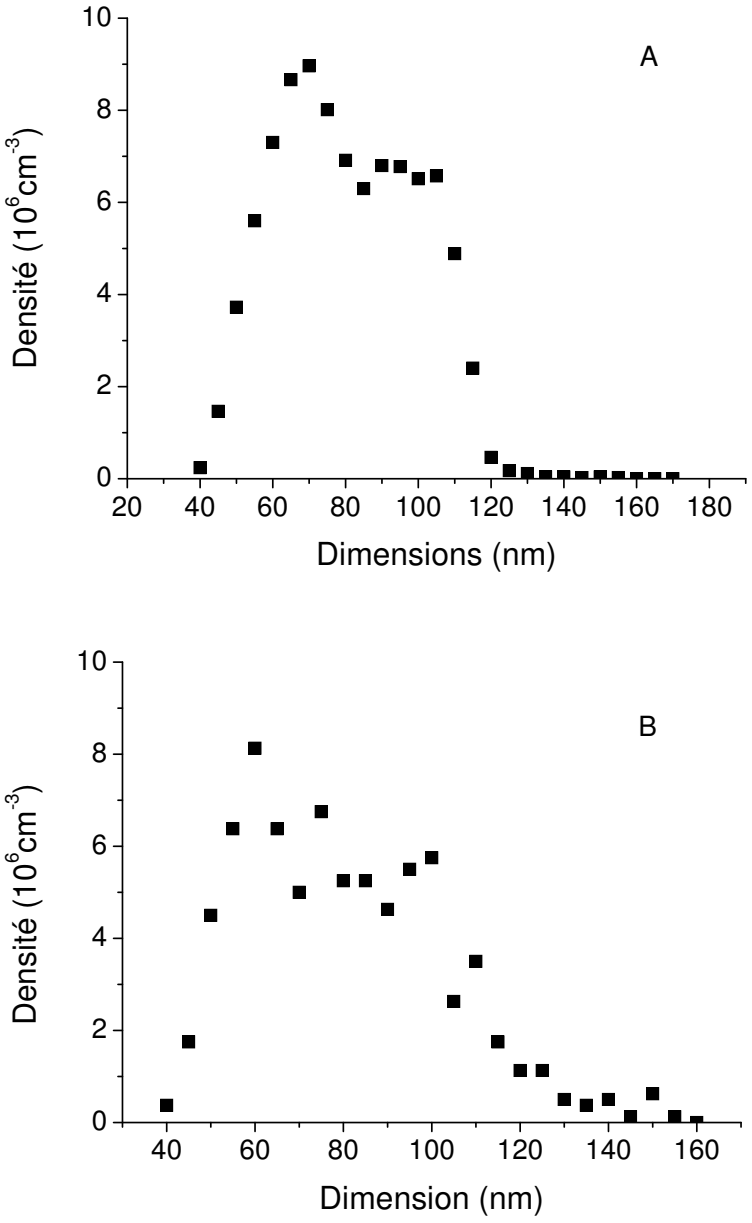


FIGURE 3.9 – Distributions en taille des défauts observés par LST après 3 cycles de recuit, pour les deux types de plaquettes A et B.

Les distributions obtenues pour les plaquettes de la série B montrent, elles aussi, la présence de plusieurs populations de défauts centrées sur 65, 85 et $110\,nm$. Les densités correspondant à ces défauts sont cependant légèrement plus faibles, entre $5 - 8.10^6\,cm^{-3}$.

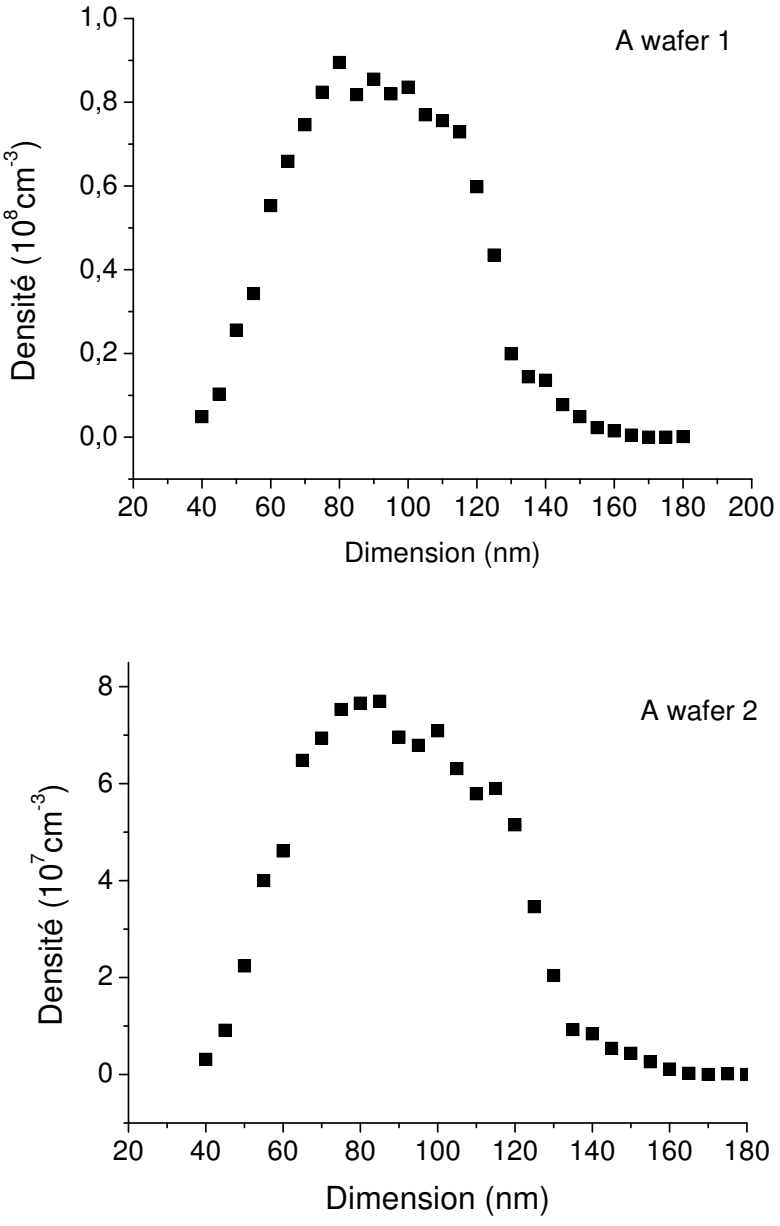


FIGURE 3.10 – Distribution en taille des défauts observés par LST après 5 cycles de recuit. On remarque la reproductibilité des échantillons pour différents *prime* de départ.

Enfin, les distributions obtenues pour les échantillons de la série A ayant subi cinq cycles de recuits (fig. 3.10) produisent une courbe très large, de largeur à mi-hauteur $\approx 60\,nm$. Le sommet de celle-ci consiste en un plateau de dimensions comprises entre 80 et $120\,nm$. On note aussi la présence d'une population, en plus faible quantité, dont la dimension est de $\approx 140\,nm$. On remarque la bonne reproductibilité des mesures pour des échantillons correspondants à des plaquettes "prime" différentes.

L'ensemble des distributions en taille de défauts pour les différents échantillons sont représentées sur la figure 3.11. De manière à pouvoir comparer les comportements, une échelle semi-log est utilisée. Pour une distribution donnée, la densité de défauts totale est décrite par l'intégrale de la distribution donc par l'aire sous la courbe.

On constate que la densité totale de défauts augmente significativement entre un et trois recuits ainsi qu'entre trois et cinq recuits. En termes de dimensions, les distributions s'étalent jusqu'à $90\,nm$ pour un cycle, $120\,nm$ pour trois cycles et $160\,nm$ pour cinq cycles.

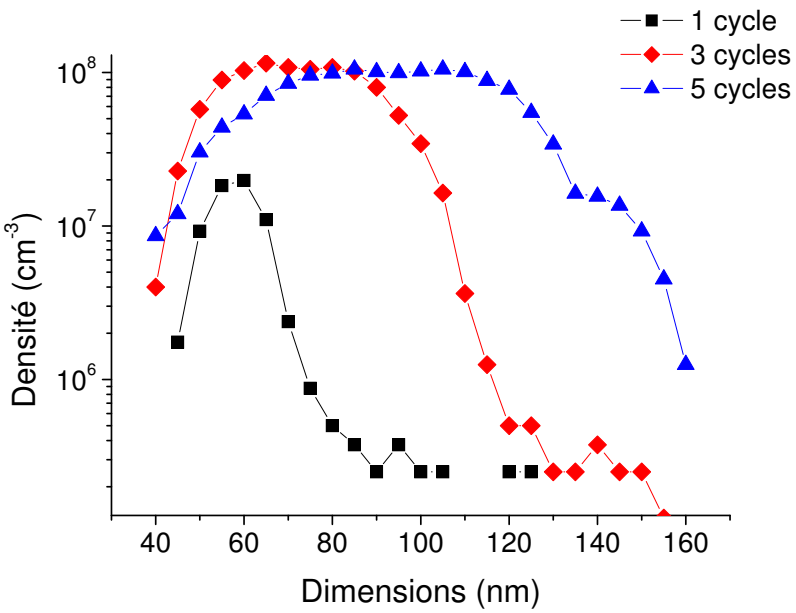


FIGURE 3.11 – Comparaison entre les distributions en taille de défauts obtenues pour 1 recuit (carré noir), 3 recuits (losange rouge) et 5 recuits (triangle bleu).

◦ Mesures moyennées le long du rayon

Pour une position donnée, il est possible d'étudier la dimension moyenne des défauts observés. Ces résultats sont présentés dans la figure 3.12. Les résultats obtenus sur les différents échantillons sont similaires en termes de comportement mais les valeurs mesurées présentent des variations probablement liées à l'origine différente des plaquettes. Les comportements étant toutefois similaires nous ne présentons ici qu'une seule répartition par nombre de cycles.

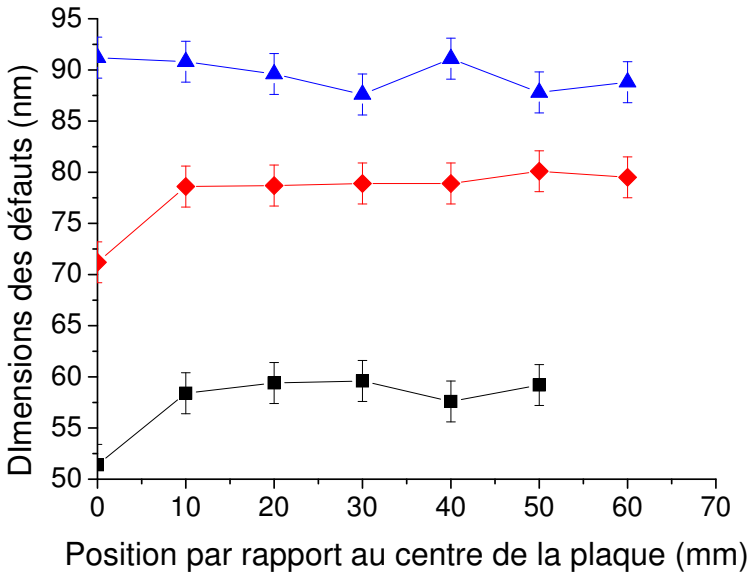


FIGURE 3.12 – Dimension des défauts observés en LST en fonction de la position le long du rayon et du nombre de cycles de recuits (1 recuit (carré noir), 3 recuits (losange rouge) et 5 recuits (triangle bleu)).

De manière globale on constate, pour une position donnée le long du rayon, une augmentation de la dimension moyenne des défauts avec le nombre de cycles.

Pour l'échantillon n'ayant subi qu'un seul recuit, la dimension moyenne des défauts est pratiquement constante le long du rayon et vaut $\approx 60\,nm$ ($\approx 50\,nm$ au centre).

Les résultats sont similaires pour l'échantillon ayant subi trois cycles de recuits, avec une valeur moyenne légèrement plus élevée de $\approx 80\,nm$ ($\approx 70\,nm$ au centre).

Pour cinq cycles, la dimension moyenne est proche de $90\,mm$.

3.3.4 Répartition en profondeur des défauts

Les données obtenues par LST permettent de déterminer la dimension des défauts mais aussi leur position dans la profondeur. Ainsi, il est possible de réaliser des cartographies montrant comment se répartissent les défauts.

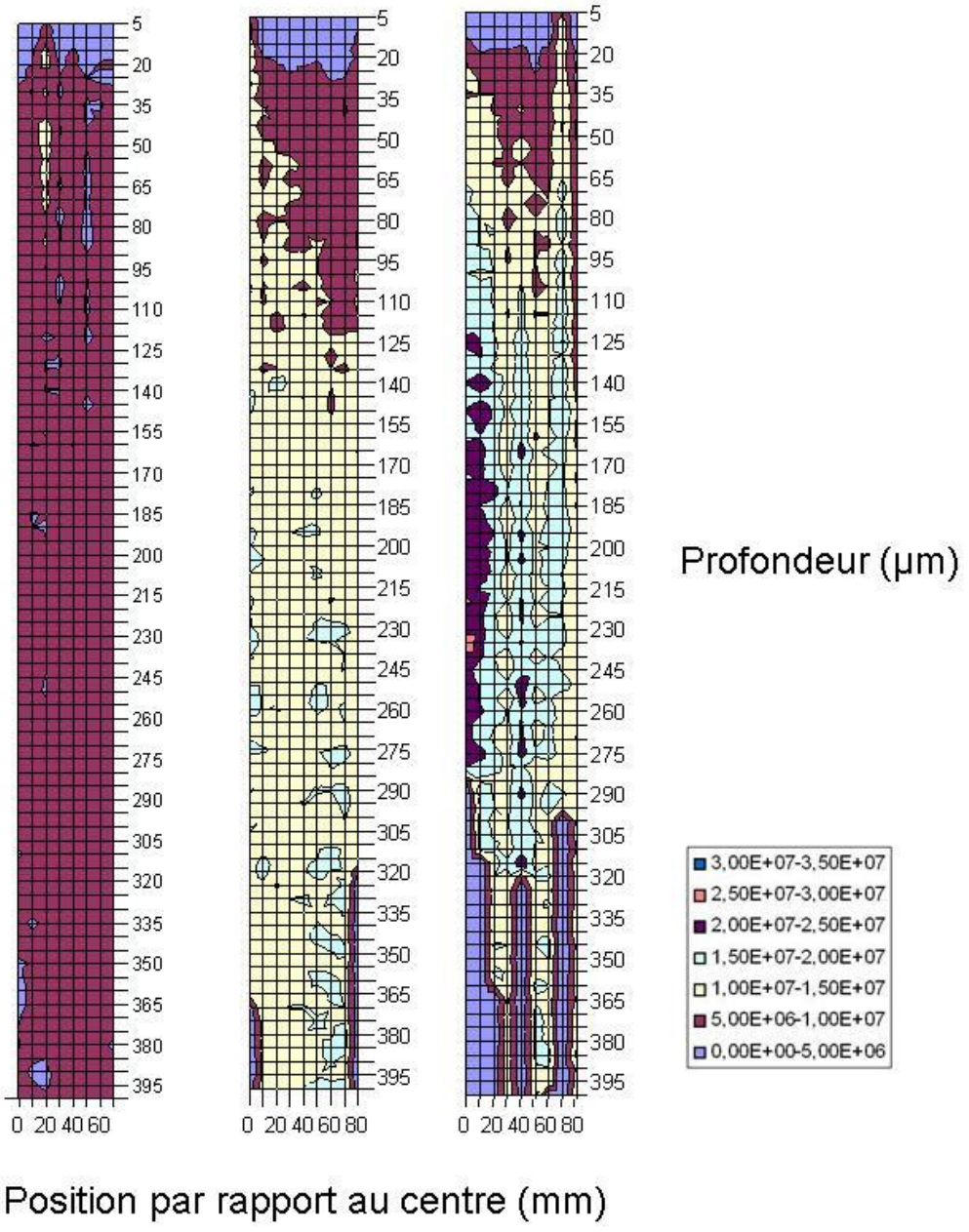


FIGURE 3.13 – Répartition des défauts dans le volume après un, trois et cinq cycles, respectivement représentés de gauche à droite.

Les cartographies obtenues pour les échantillons cyclés une, trois et cinq fois sont représentées sur la figure 3.13. De manière générale on constate que la répartition des défauts est relativement homogène, à l'exception des 20 premiers micromètres sous la surface où la précipitation est plus faible.

3.3.5 Résumé des résultats obtenus par LST

De manière générale les résultats obtenus par LST montrent que le comportement moyen des défauts en termes de densité et dimension est symétrique par rapport au centre de la plaquette. Les dimensions moyennes des défauts évoluent au cours des cycles, passant de $\approx 55\,nm$, pour un cycle, à $\approx 90\,nm$, pour cinq cycles. La densité moyenne des défauts augmente au cours des cycles de recuits de 0 défauts détectés pour une plaquette "prime" à $\approx 10^9\,cm^{-3}$ pour cinq cycles de recuits haute température. De plus la distribution en taille de défauts se complexifie au cours des cycles : on observe une population pour un cycle, trois pics pour trois cycles et enfin une distribution plus complexe pour cinq cycles.

Les résultats obtenus sont similaires pour les deux fournisseurs. On note cependant que les densités de défauts des échantillons du fournisseur B sont globalement inférieures à celles du fournisseur A.

3.4 Étude des défauts par gravure chimique préférentielle

Dans ce paragraphe nous présentons les résultats obtenus par gravure chimique de manière à la fois qualitative et quantitative sur les différents échantillons. Notons, encore une fois, que les résultats n'ayant pas été obtenus sur un même échantillon une comparaison absolue des résultats entre eux ne serait pas pertinente. Aussi dans un premier temps nous présentons les résultats séparément pour chaque échantillon. Dans un second temps, les comportements moyens de chaque plaquette sont étudiés et comparés les uns aux autres.

3.4.1 Mesures préliminaires sur des plaquettes "prime"

∘ Densité et type de défauts observés après attaque chimique par solution *Wright*

Les images réalisées sur des plaquettes "prime" montrent une répartition discontinue des défauts. La figure 3.14 est une reconstitution, du rayon d'une plaquette "prime". On remarque que les défauts ne sont révélés qu'à partir d'une certaine distance (ici 60 mm du centre). Les piqûres d'attaque observées peuvent toutes être décrites par l'une des trois formes que nous présentons ci-dessous.

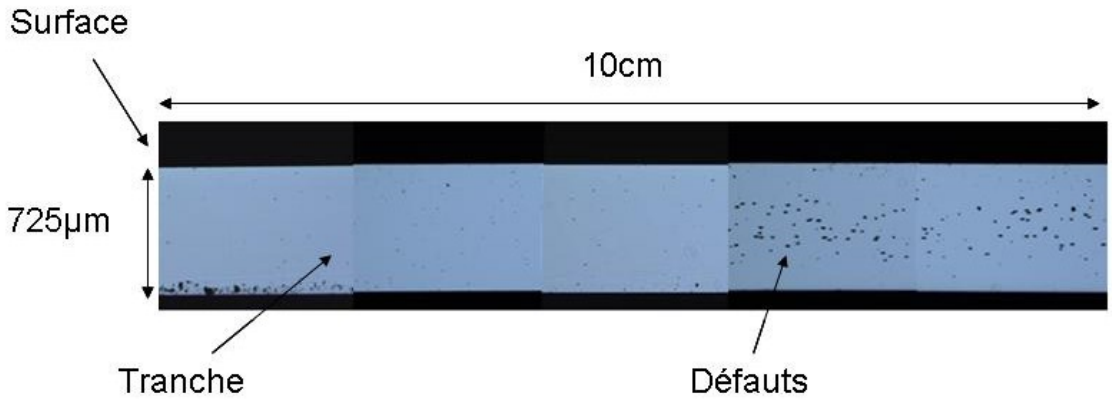


FIGURE 3.14 – Reconstitution à partir d'images représentatives des différentes zones, du rayon d'une plaquette "prime" après attaque chimique par solution *Wright*. Á gauche se situe le centre de la plaquette et à droite le bord de celle-ci.

La figure 3.15 montre la morphologie d'une figure d'attaque caractéristique obtenue sur les échantillons étudiés. Rappelons que les dimensions de la gravure dépendent du type de solution utilisée ainsi que de la durée de l'attaque chimique. Ainsi les dimensions de la gravure, contrairement à sa forme, ne sont pas caractéristiques du défaut révélé. Pour l'ensemble des gravures similaires à celle-ci, on mesure un angle de 54° entre la direction de l'attaque et la direction <110>, ainsi qu'un angle de 34° avec la direction <001>, ce qui implique que la gravure se fait dans des plans $(1\bar{1}1)$ ou $(1\bar{1}\bar{1})$. L'analyse chimique de la gravure montre la présence de cuivre résiduel (en blanc sur la fig. 3.15 obtenue par MEB) initialement présent dans la solution *Wright*. Bien que le cuivre puisse diffuser dans le silicium à température ambiante, il ne peut cependant pas former de complexes sans apport d'énergie, ce qui n'est pas le cas ici. Ainsi sa présence

reste, dans ce cas, anecdotique.

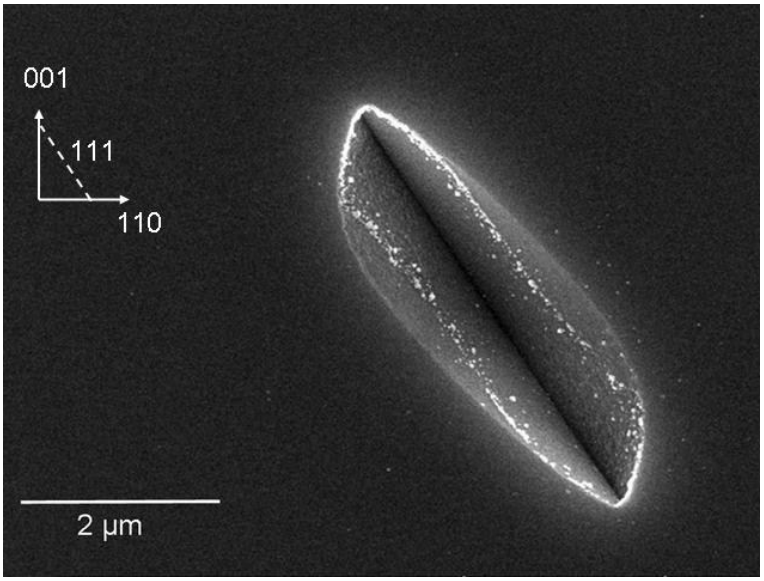


FIGURE 3.15 – Image MEB d'une piqûre d'attaque représentative obtenue après gravure chimique par solution *Wright* sur la tranche de la plaquette.

La figure 3.16 montre la morphologie d'un second type de gravure observé. L'attaque se déroule préférentiellement dans la direction <110>. La forme de la figure d'attaque étant similaire à celle de la figure 3.15, il est légitime de penser qu'il s'agit du même type de défaut.

D'autre part, la forme des gravures observées à la surface (cf. fig. 3.17) est caractéristique de la présence de défauts d'empilement [69]. Ce type de défauts se trouve dans les plans {111}. Étant donné l'orientation de la tranche étudiée en MEB, les deux types de figures observées sur cette dernière correspondent aux traces de défauts d'empilement dans les plans {111}.

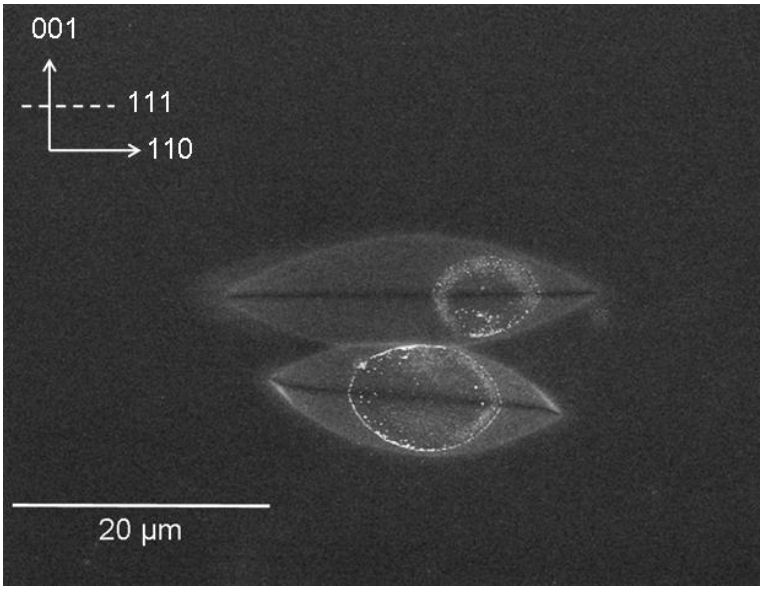


FIGURE 3.16 – Image MEB d'une piqûre d'attaque obtenue par solution *Wright* sur la tranche d'une plaquette.

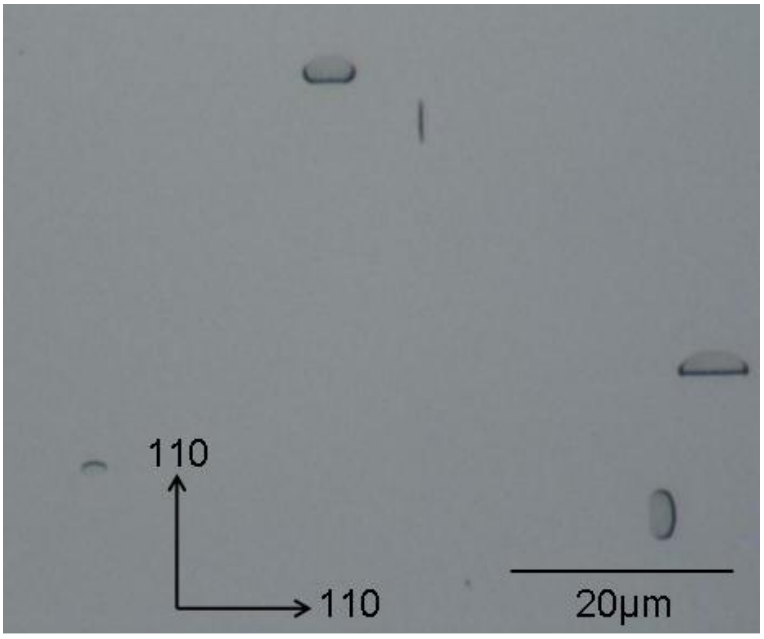


FIGURE 3.17 – Image optique d'une piqûre d'attaque représentative obtenue après gravure chimique par solution *Wright* à la surface d'une plaquette.

Enfin, un autre type de piqûre a aussi été observé (cf. fig. 3.18), il s'agit de formes d'attaques correspondant à la présence de précipités [62].

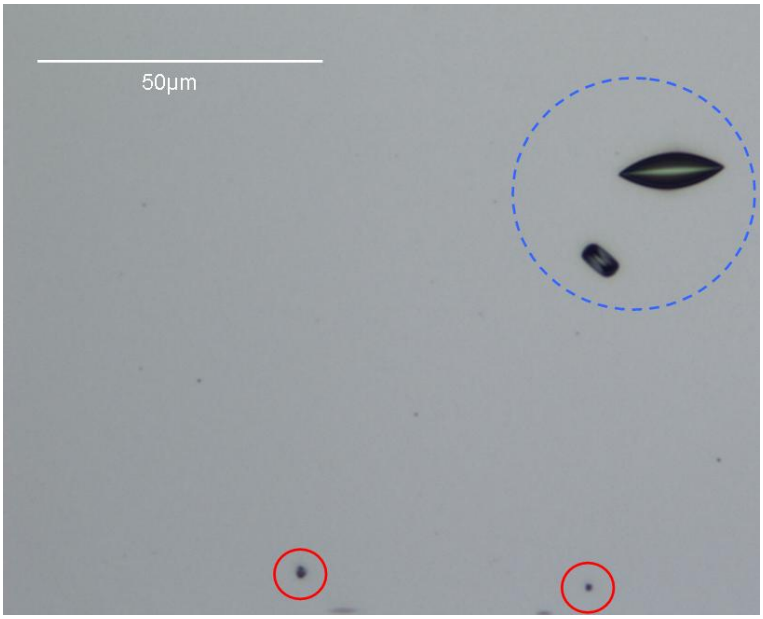


FIGURE 3.18 – Image d'une piqûre d'attaque représentative obtenue après gravure chimique par solution *Wright* sur la tranche d'une plaquette. En cercle bleu discontinu les défauts d'empilement et en cercle rouge continu les précipités.

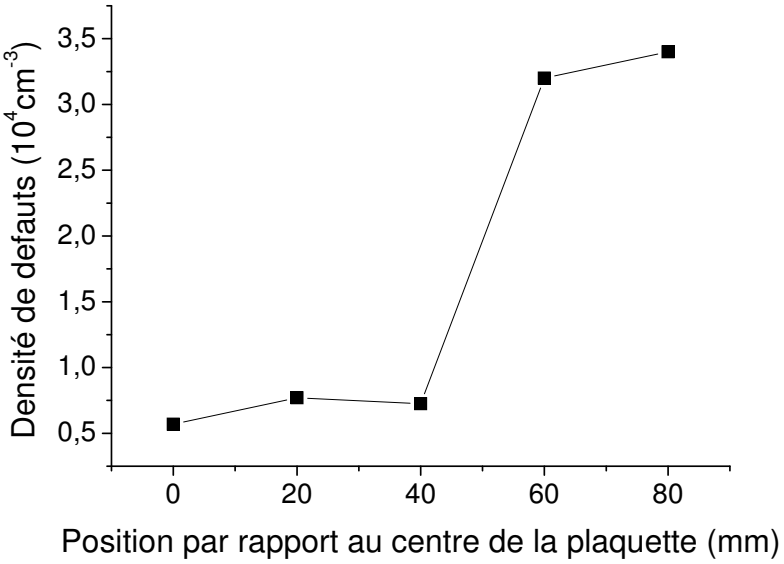


FIGURE 3.19 – Densités de défauts mesurées sur une plaquette "prime" après attaque chimique par solution *Wright*.

La répartition de ces défauts le long du rayon est représentée sur la figure 3.19. Du centre jusqu'au milieu de la plaquette environ, la densité de défauts mesurée est pratiquement constante ($\approx 5.10^3\, cm^{-3}$). Au delà, la densité augmente brusquement pour atteindre une valeur stable $\approx 3,5.10^4\, cm^{-3}$.

∘ Densité et type des défauts observés après attaque chimique par solution *Secco*

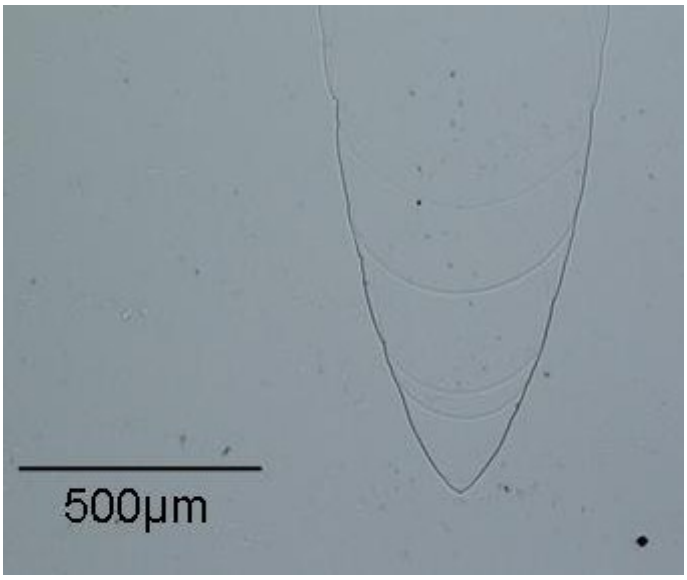


FIGURE 3.20 – Image d'une piqûre d'attaque représentative obtenue après gravure chimique par solution *Secco* à la surface d'une plaquette "prime".

La répartition initiale des défauts peut être, en partie, étudiée grâce à la solution *Secco*. Lorsqu'un échantillon est plongé verticalement dans une solution *Secco*, celle-ci révèle les *void* (donc les accumulations de lacunes) en réalisant des piqûres connues sous le nom de *Flow Pattern Defect*. Les figures d'attaques obtenues figure 3.20 correspondent bien aux *FPD* décrits dans la littérature [40, 57, 70].

La densité de ces défauts décroit du centre vers le bord de $\approx 4,5.10^6\, cm^{-3}$ à $\approx 1,5.10^6\, cm^{-3}$ (cf. fig. 3.21).

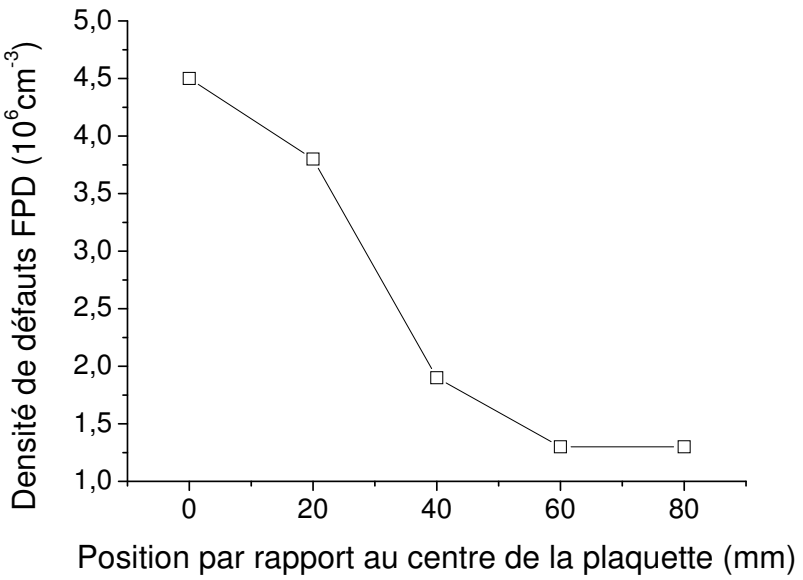


FIGURE 3.21 – Densités de défauts mesurées sur une plaquette "prime" après attaque chimique par solution *Secco*.

∘ Comparaison entre les résultats obtenus par les solutions *Wright* et *Secco*

Les figures 3.19 et 3.21 montrent l'évolution de la densité de défauts révélés par solution *Wright* et *Secco* sur une même plaquette "prime". Jusqu'à mi-rayon la densité de défauts révélée avec une solution *Wright*, principalement des précipités et des défauts d'empilement, est de l'ordre de $5.10^3\,cm^{-3}$, puis augmente subitement pour atteindre une valeur proche de $3,5.10^4\,cm^{-3}$. Parallèlement, la densité de *FPD*, donc de *void* révélés par solution *Secco*, décroit de manière continue de $4,5.10^6\,cm^{-3}$ à environ $1.10^6\,cm^{-3}$ dès le milieu du rayon. On constate une certaine symétrie entre les résultats obtenus par gravure chimique par solution Wright et *Secco*. La première moitié de l'échantillon étudié contient donc une majorité de défauts de type D liés à la présence de lacunes (cf.§1.2.1), alors que la seconde moitié contient plutôt des défauts de type A et B liés à la présence d'atomes auto-interstitiels (cf.§1.2.1). Ces résultats, obtenus sur des plaquettes "prime", correspondent bien à la répartition décrite dans la bibliographie caractérisée par une forte densité de défauts lacunaires au centre de la plaquette et une forte densité de défauts interstitiels sur les bords.

3.4.2 Évolution de la densité de défauts au cours des cycles

∘ Mesures en fonction de la position sur le rayon

La figure 3.22 montre les densités de défauts mesurées, après attaque chimique avec une solution *Wright*, sur les plaquettes cyclées. Pour des positions identiques la densité de défauts tend, de manière générale, à augmenter au cours des cycles de recuits. Dans le cas des plaquettes cyclées trois fois, les densités mesurées sont pratiquement constantes le long du rayon et valent $\approx 1.10^9\, cm^{-3}$. L'échantillon cyclé cinq fois présente une répartition de défauts composée de deux paliers, l'un du centre au milieu de la plaquette et le second du milieu au bord, avec respectivement des densités de $1,7.10^9$ et $1.10^9\, cm^{-3}$. Dans le cas de l'échantillon à dix cycles de recuits, la répartition des défauts présente des oscillations avec des maxima à 30, 60 et 90 mm du centre de la plaquette. La densité de défauts oscille entre $\approx 2,7.10^9$ et $3,7.10^9\, cm^{-3}$. Au delà des 90 mm la densité diminue brusquement pour atteindre $\approx 1,7.10^9\, cm^{-3}$.

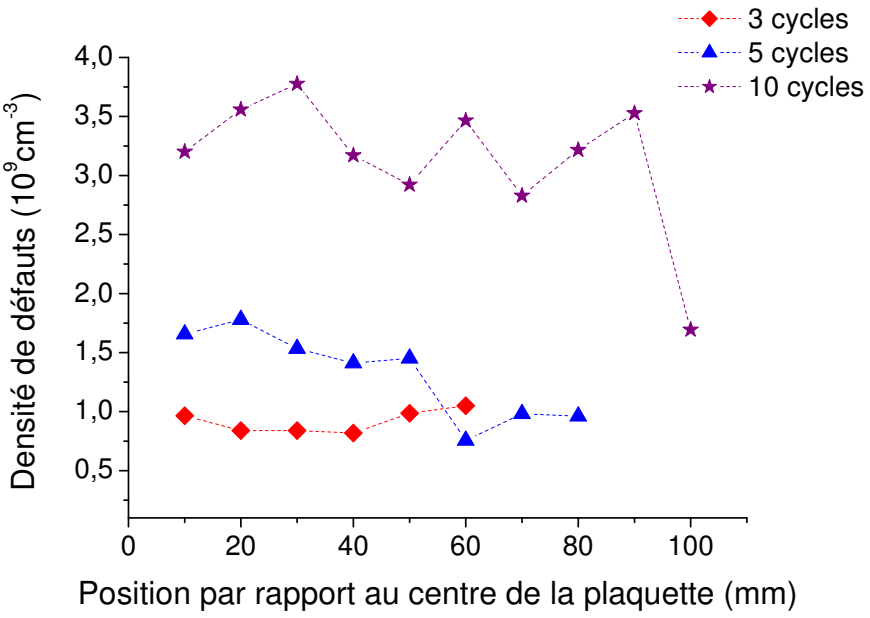


FIGURE 3.22 – Densités de défauts mesurées sur les plaquettes cyclées après attaque chimique par solution *Wright* (3, 5 et 10 cycles respectivement losange rouge, triangle bleu et étoile violette)

◦ Mesures moyennées sur le rayon

Comme on peut le voir sur le graphique 3.23, les mesures moyennes de densités de défauts réalisées montrent que celles-ci augmentent de manière quasi-linéaire de 10^4 à $3.10^9\,cm^{-3}$ en dix cycles, avec un taux de $3,5.10^8\,cm^{-3}$ par cycle.
La densité de défauts mesurée après attaque chimique tient compte à la fois de la présence de précipités mais aussi de défauts d'empilements. Même s'il est en théorie possible, après une attaque chimique, de discriminer ces deux types de défauts, ce n'est en pratique pas possible car cela nécessiterait un état de surface extrêmement bon sur une zone relativement étendue, ce qui n'est généralement pas le cas. L'agitation de la solution, évitant la déposition sur la surface, génère des turbulences qui peuvent dégrader certaines parties de la surface attaquée rendant ainsi une discrimination des défauts difficile voir impossible.

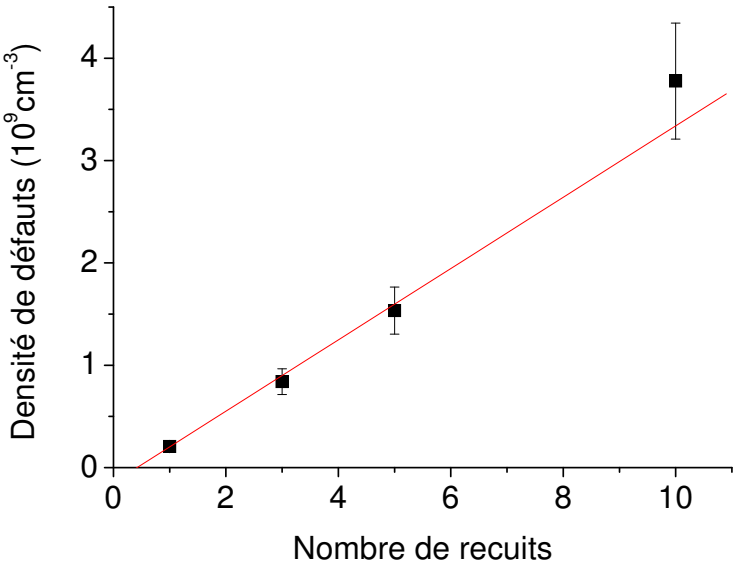


FIGURE 3.23 – Évolution de la densité de défauts mesurée après attaque chimique *Wright* en fonction du nombre de cycles de recuits.

◦ Comparaison entre mesures de densité par LST et par chimie

Les mesures réalisées par voie chimique et par LST diffèrent dans leur principe et dans leur capacité à révéler les défauts (cf. tableau.3.2).

Aspects	Chimie (Wright)	LST
Objets ciblés	Précipités/défauts d'empilement	*void*/précipités/Dislocations
Dimensions accessibles	$\leq 20\,nm$	$\geq 20\,nm$
Densités mesurables	$\geq 5.10^3$	$\geq 10^5$
Volume d'analyse	$5.10^{-8}\,cm^{-3}$	$8.10^{-6}\,cm^{-3}$
Reproductibilité	Faible	Excellente
Incertitude (densité)	10%	Négligeable

TABLE 3.2 – Comparaison des caractéristiques des techniques LST et de gravure chimique.

La voie chimique présente une sensibilité relativement importante permettant de révéler la présence de défauts dont la dimension est inférieure à celle accessible par LST ($\approx 20\,nm$). En outre, le volume d'analyse dépendant du temps d'attaque chimique, il est possible d'accéder à des densités de défauts relativement faibles : $\approx 10^4\,cm^{-3}$ contre $\approx 10^5\,cm^{-3}$ par LST.

Le LST présente l'avantage d'un comptage automatisé, permettant ainsi à la fois une plus grande répétabilité des mesures, un calcul statistique et donc une incertitude beaucoup plus faible. De plus, contrairement à la chimie, le LST permet de déterminer la dimension des défauts.

Nous présentons ici les résultats obtenus par ces deux méthodes sur des zones identiques.

Pour les plaquettes "prime", les mesures LST ne révèlent aucun défaut alors que les mesures réalisées par voie chimique, elles, montrent la présence de défauts en faible densité, $\approx 10^4\,cm^{-3}$. Ainsi, une première conclusion est que les plaquettes "prime" contiennent des défauts, de natures différentes selon la position, de dimension inconnue, en densité inférieure à la limite de détection du LST.

Dans le cas des échantillons cyclés trois fois, on remarque une très bonne corrélation entre les mesures LST et les mesures par voie chimique. Le comportement ainsi que les valeurs sont similaires, avec cependant, une densité mesurée par chimie légèrement plus importante.

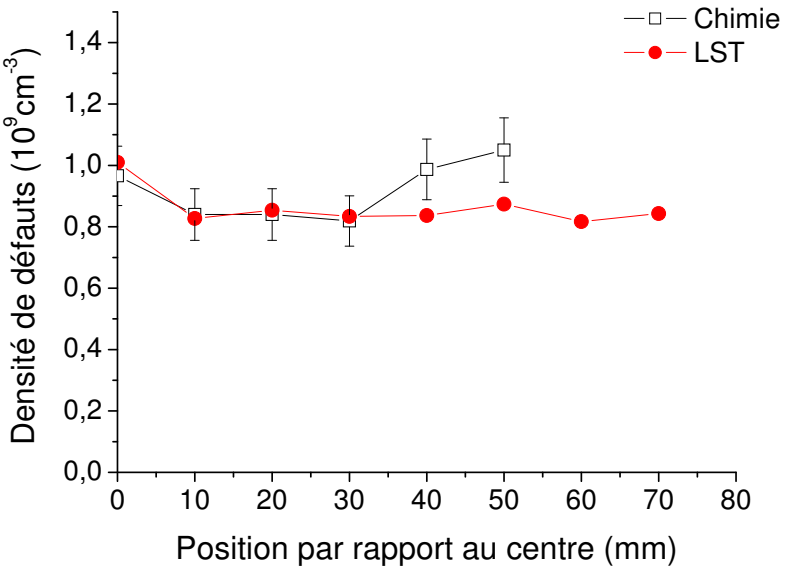


FIGURE 3.24 – Comparaison entre les résultats obtenus par gravure chimique par solution *Wright* (carré noir) et par LST (rond rouge) pour trois recuits.

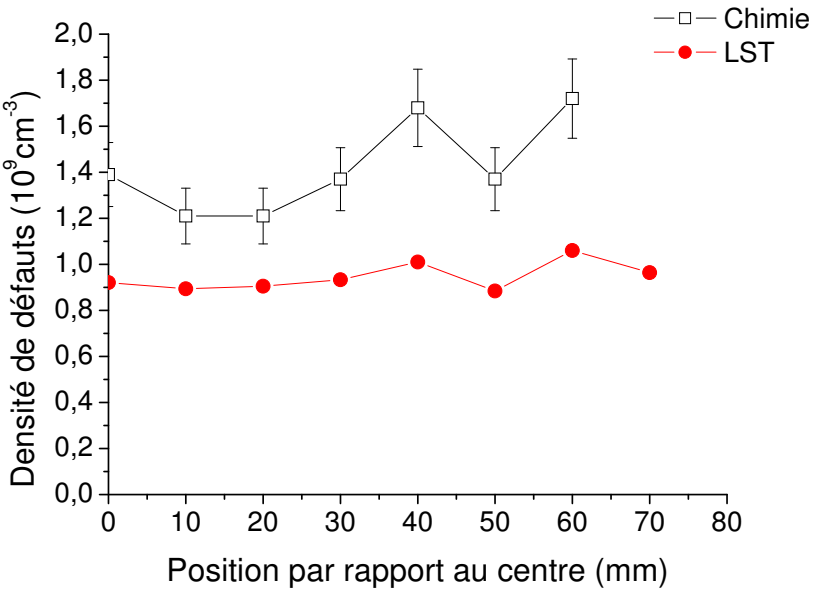


FIGURE 3.25 – Comparaison entre les résultats obtenus par gravure chimique par solution *Wright* (carré noir) et par LST (rond rouge) pour cinq recuits.

Dans le cas des échantillons cyclés cinq fois, dont un exemple est présenté sur la figure 3.25, les comportements obtenus par les mesures LST et par chimie sont similaires. On note cependant des différences dans les valeurs mesurées. Les densités obtenues par gravure chimique sont supérieures d'environ 40% et ce pour les différents échantillons étudiés.

Ces résultats montrent qu'il existe une bonne corrélation entre les résultats obtenus par LST et par voie chimique. Bien que les valeurs mesurées par ces deux techniques ne soient pas strictement identiques, les comportements observés sont bien similaires. La différence de densité de défauts mesurée par ces deux techniques peut s'expliquer par une meilleure sensibilité de la gravure chimique par rapport au LST ou par une sensibilité de la chimie à d'autres types de défauts (défauts d'empilement, etc.).

3.4.3 Résumé des résultats obtenus par gravure préférentielle

Les mesures réalisées sur des plaquettes "prime" par solution *Secco* et *Wright* ont permis de montrer la présence de défauts non détectés par LST. Après observation des formes des figures d'attaques ces défauts ont pu être identifiés comme étant de différentes natures : précipités, défauts d'empilement et *void*. La majeure partie des *void*, $\approx 10^6\,cm^{-3}$, se situent dans la partie centrale de la plaquette, entre 0 et $40\,mm$, alors que les précipités et défauts d'empilement,$\approx 10^4\,cm^{-3}$, se situent au-delà des $40\,mm$.

L'étude de la densité de défauts par gravure chimique préférentielle a montré que celle-ci était en constante augmentation, $\approx 3.10^8\,cm^{-3}$ par cycle, au cours des cycles de recuits, pour atteindre $\approx 1.10^9\,cm^{-3}$ après cinq cycles et $\approx 4.10^9\,cm^{-3}$ après dix cycles.

La comparaison des résultats obtenus par LST et par voie chimique montre que la gravure chimique révèle une quantité de défauts supérieure à celle révélée par LST. Cette différence peut s'expliquer par une plus grande sensibilité des attaques chimiques par rapport au LST. Si les valeurs obtenues par LST et chimie diffèrent quelque peu, les comportements observés sont, eux, similaires.

3.5 Étude par Infrarouge à Transformée de Fourier : évolution de la concentration en oxygène interstitiel au cours du temps

3.5.1 Mesures préliminaires

Les plaquettes utilisées dans cette étude pouvant présenter de légères différences, il ne serait pas pertinent de présenter les résultats des divers échantillons sur un même graphique. Nous présentons donc ici la perte d'oxygène au cours du temps, en *ppma* ($1\,ppma = 5.10^{16}\,cm^{-3}$), pour chaque échantillon individuellement. La concentration en oxygène interstitiel mesurée sur les plaquettes "prime" est constante le long du rayon : cette valeur est de $(1,00.10^{18} \pm 0,05.10^{18})\,cm^{-3}$.

Des mesures de densité de carbone substitutionnel ont aussi été réalisées mais celles-ci n'ont pas permis de détecter la présence de ce dernier, ce qui indique une concentration inférieure à la sensibilité de la mesure, soit $\approx 10^{17}\,cm^{-3}$.

3.5.2 Résultats obtenus sur des plaquettes cyclées

Le profil de perte d'oxygène interstitiel obtenu après un cycle de recuit (cf. fig. 3.26) se compose de trois zones distinctes : la première, entre $0\,mm$ et $30\,mm$, est un palier de valeur $1\,ppma$. La seconde, entre $30\,mm$ et $60\,mm$, montre une augmentation linéaire de la perte d'oxygène de 1 à $3\,ppma$. Au-delà de $70\,mm$ la variation est d'environ $1,2\,ppma$ pour finalement croitre jusqu'à $1,5\,ppma$.

Le profil obtenu sur l'échantillon ayant subi trois cycles de recuit reprend les trois mêmes phases que celles obtenues à un recuit décalées aux zones : $0-20\,mm$, $20-40\,mm$, $40-60\,mm$. Au-delà de $60\,mm$, la perte d'oxygène reste constante.

Après cinq cycles de recuits le profil de perte de concentration en oxygène interstitiel se compose de deux parties : une première entre 0 et $30\,mm$ où la perte de concentration est relativement élevée puis une seconde, entre $40\,mm$ et $100\,mm$, où la perte d'oxygène est constante.

Les résultats obtenus par IRTF sur un échantillon ayant subi dix cycles de recuits

montrent une diminution globale de variation en oxygène interstitiel le long du rayon de la plaquette.

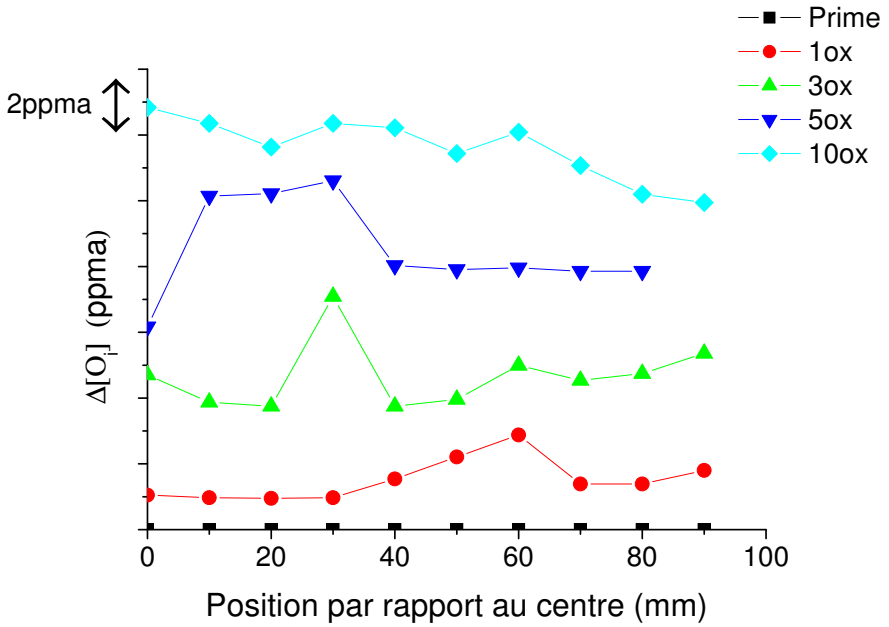


FIGURE 3.26 – Perte d'oxygène interstitiel le long d'un rayon en fonction du nombre de cycles d'oxydation.

De façon générale on observe une diminution de la concentration en oxygène interstitiel au cours du temps mais de façon non homogène le long du rayon. Les résultats ayant été obtenus sur des plaquettes où les concentrations initiales en lacunes et interstitiels étaient potentiellement différentes, l'interprétation de cette variation est délicate. En outre, on remarque la présence de zones dans lesquelles la perte d'oxygène se fait de manière *anormale* par rapport au reste de chaque échantillon. Ces variations sont certainement à relier à la non homogénéité des plaquettes, en termes de concentration et types de défauts ponctuels.

Néanmoins, il est possible de suivre l'évolution moyenne de la concentration en oxygène interstitiel en fonction du temps de recuit et donc du nombre de cycles : de manière globale on constate une diminution continue de la concentration en oxygène interstitiel au cours des cycles de recuit. Cette diminution peut, en première approximation, être décrite par une droite décroissante de pente $-c$ où $c = 1.10^{16}\, cm^3.h^{-1}$ (cf.

fig. 3.27).

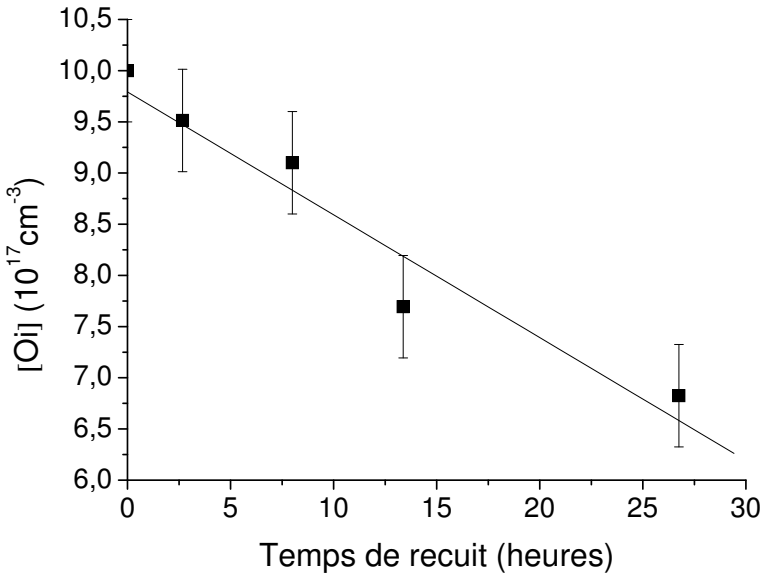


FIGURE 3.27 – Évolution de la concentration en oxygène interstitiel au cours du temps. L'échelle de temps mentionnée ne tient compte que des temps cumulés des paliers à $1000°C$.

3.5.3 Résumé des résultats obtenus par IRTF

Les résultats préliminaires réalisés sur des plaquettes "prime" montrent que ces derniers ont une concentration en oxygène interstitiel identique et constante de valeur $10^{18}\,cm^{-3}$. Le carbone substitutionnel n'est pas détecté, ce qui fixe sa concentration en dessous du seuil de $10^{17}\,cm^{-3}$. Les résultats obtenus par IRTF montrent une diminution de la concentration en oxygène interstitiel, donc de sa sursaturation, au cours des cycles de recuits. Cependant, la diminution de la sursaturation se fait de manière plus ou moins rapide en fonction de la position le long du rayon. Pour une position donnée, il est tout de même possible de représenter l'évolution de la sursaturation au cours du temps par une droite de pente $p \approx -1.10^{16}\,cm^3.h^{-1}$.

3.6 Étude par microscopie électronique en transmission

3.6.1 Nature des défauts

Les échantillons étudiés présentent une grande variété de défauts, allant de défauts élémentaires à des associations relativement complexes. Nous présentons ici les différents types de défauts rencontrés au cours de cette étude.

Un grand nombre de dislocations a été observé dans les différents échantillons, isolées, en groupes, décorées ou non par des précipités. La figure 3.28 montre un exemple de dislocation décorée par un précipité d'oxyde de silicium.

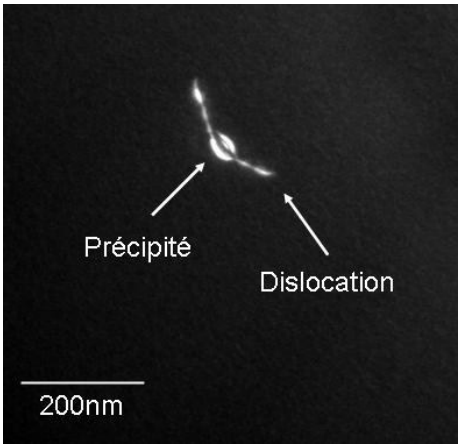


FIGURE 3.28 – Observation d'une dislocation décorée par un précipité.

La seconde population de défauts est constituée de précipités d'oxyde de silicium amorphes. Les dimensions des précipités, mesurées par MET sont données dans le tableau 3.3. Aucun défaut de ce type n'a pu être observé dans les plaquettes "prime". Dans les échantillons ayant subi un cycle, un seul précipité, de forme octaédrique, a été observé. Dans les échantillons cyclés trois fois, on observe deux populations de précipités, octaédriques, dont les dimensions sont $\approx 115\,nm$ et $\approx 70\,nm$. Ces dimensions correspondent aux résultats obtenus par LST. De nombreux précipités ont été observés dans les échantillons ayant subi cinq ou dix cycles. Cependant, la complexité des systèmes associés rend la mesure de leur dimension impossible. La mesure des dimensions des précipités, existants au centre de ces systèmes, par LST demeure une bonne

approximation car celui-ci n'est que peu sensibles à la présence de dislocations.

N° du précipité	Nombre de cycles	Dimensions (nm)	Morphologie
1	1	105	Octaèdre tronqué
2	3	116	Octaèdre tronqué
3	3	112	Octaèdre tronqué
4	3	114	Octaèdre tronqué
5	3	120	Octaèdre tronqué
6	3	70	Octaèdre tronqué
7	3	115	Octaèdre tronqué

TABLE 3.3 – Tableau récapitulatif de la dimension et morphologie des précipités observés dans les différents échantillons.

Des systèmes de boucles de dislocations, connus sous le nom de *loop punching*, sont la plupart du temps associés à ces précipités [33]. La figure 3.29 montre des exemples de ce phénomène. Les précipités observés sont cependant parfois observés seuls. Il n'a pas été possible de savoir si cela venait du fait qu'ils étaient vraiment isolés ou bien si les dislocations associées n'étaient pas visibles dans les lames réalisées.

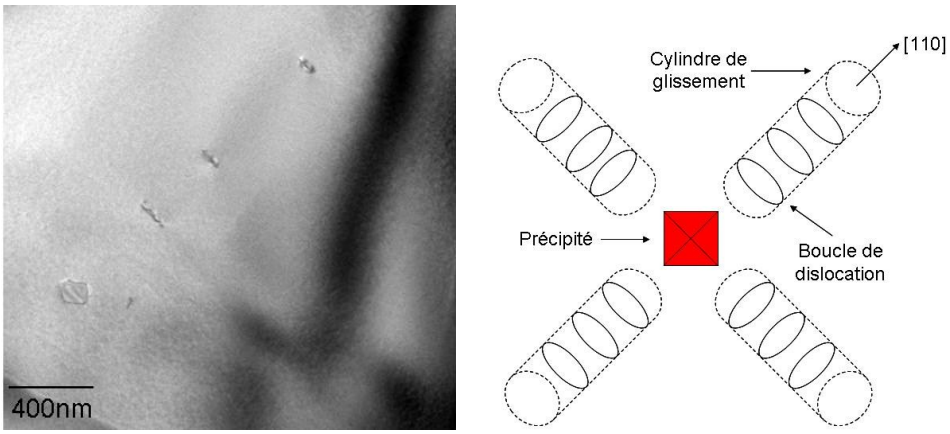


FIGURE 3.29 – Observation par MET du phénomène de *Loop punching* (à gauche) et schéma correspondant (à droite).

Pour des échantillons cyclés un grand nombre de fois, on observe des systèmes de dislocations relativement complexes (cf. fig. 3.30). Ces systèmes se composent généralement de précipités et de dislocations, décorées ou non.

Enfin, un autre type de défaut à été observé : il s'agit de défauts d'empilement (cf. fig. 3.31).

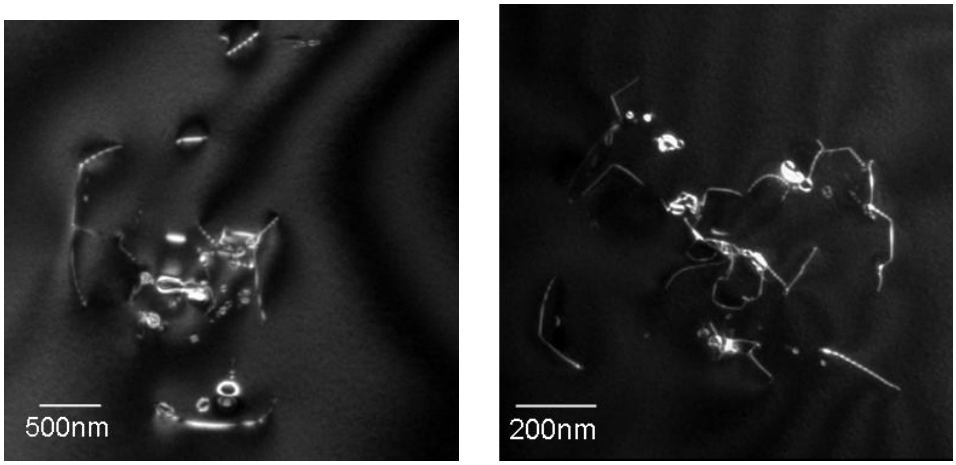


FIGURE 3.30 – Systèmes complexes de dislocations et précipités associés.

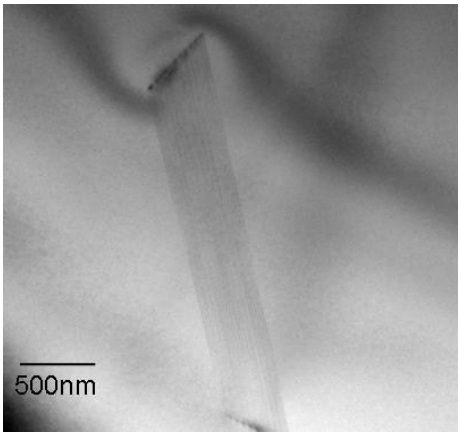


FIGURE 3.31 – Défaut d'empilement observé par TEM.

3.6.2 Défauts d'empilement et dislocations associées

Des défauts d'empilement isolés (cf. fig. 3.31) ont été observés par MET, ainsi que des systèmes complexes de défauts d'empilement, liés à des précipités. Ces systèmes pourraient être une manifestation de l'effet des cycles sur les défauts. Nous présentons ici un exemple (cf. fig. 3.32) observé dans un échantillon ayant subi 5 cycles de recuit. Un précipité p est visible au centre d'un système de franges témoignant de la présence de défauts plans, notés 1, 2 et 3 respectivement du plus éloigné du précipité au plus proche.

La détermination du vecteur déplacement $\vec{R}$ associé au défaut, du plan d'habitat,

ainsi que la nature, intrinsèque ou extrinsèque, a été réalisée par microscopie conventionnelle en utilisant 9 réflexions notées de g_1 à g_9 (cf. tableau 3.6).

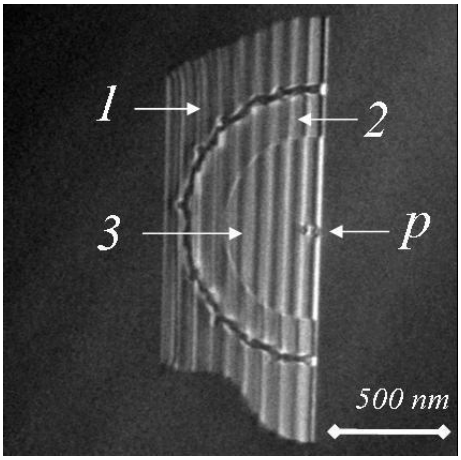


FIGURE 3.32 – Défauts d'empilement observés par microscopie électronique en transmission en faisceau faible selon un axe de zone [001].

◦ Détermination de la nature des défauts d'empilement

L'étude du contraste des franges d'interférence permet grâce aux règles proposées par Gevers [71] de déterminer la nature des défauts d'empilement observés.

Pour cela il convient de réaliser au minimum 4 images d'un même défaut pour une réflexion choisie pour les deux sens d'un vecteur de diffraction (ici g_3 : $2\bar{2}0$) et les champs clair et sombre.

- Pour une même réflexion **hkl**, la frange située du côté supérieur de la lame ne change pas de contraste entre l'image en champ clair et en champ sombre.

- En champ clair, la frange située du côté supérieur de la lame est blanche si $\vec{g}.\vec{R} > 0$ et noire si $\vec{g}.\vec{R} < 0$.

- En champ sombre, lorsque l'on place l'origine du vecteur $\vec{g}$ au centre du défaut, celui-ci pointe vers une frange en bordure blanche si le défaut est extrinsèque et vers une frange noire si le défaut est intrinsèque.

Ceci est vrai pour tous les types de réflexion **hkl** sauf dans le cas où la réflexion utilisée est de nature : **400**, **111** ou **220** ; on applique alors la règle inverse.

Les images réalisées ayant permis l'étude des défauts d'empilement sont présen-

tées sur les figures 3.33 et 3.34.

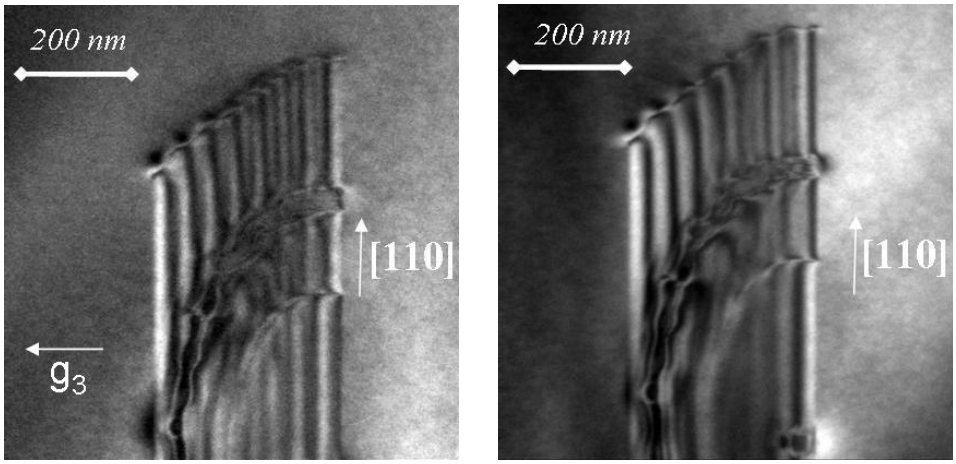


FIGURE 3.33 – Défaut d'empilement observé par microscopie électronique en transmission en champ clair (à gauche) et en champ sombre (à droite) avec la réflexion g_3.

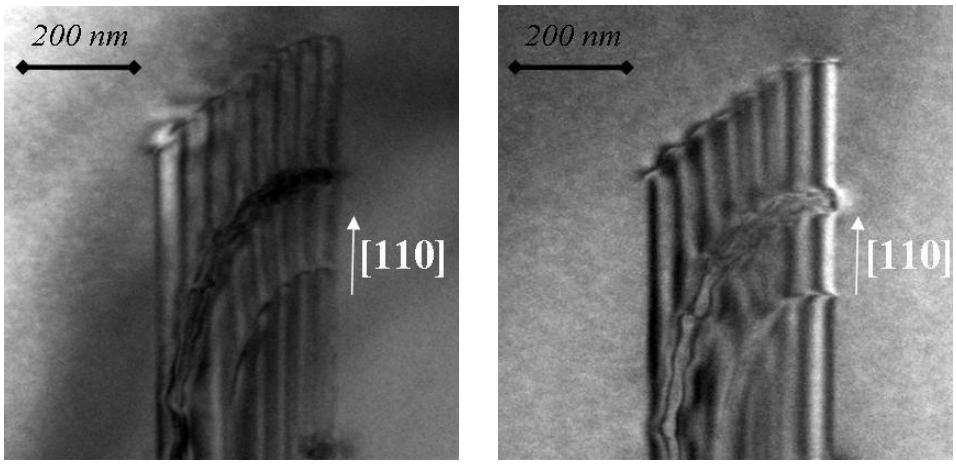


FIGURE 3.34 – Défaut d'empilement observé par microscopie électronique en transmission en champ clair (à gauche) et en champ sombre (à droite) avec la réflexion $-g_3$.

Ici, le défaut complexe observé se compose de 3 défauts d'empilement. Le tableau 3.4 montre les résultats obtenus pour les défauts d'empilement appelés 1 et 2. Le tableau 3.5 montre les résultats obtenus pour le défaut d'empilement appelé 3. L'application des règles de Gevers nous permet de déterminer que les défauts 1 et 2 sont extrinsèques alors que le défaut 3 est lui de nature intrinsèque.

BF/DF	g	Frange gauche	Frange droite
BF	g_3	Blanche	Blanche
BF	-g_3	Noire	Noire
DF	g_3	Blanche	Noire
DF	-g_3	Noire	Blanche

TABLE 3.4 – Tableau récapitulatif des contrastes observés en fonction des conditions d'illumination pour les défauts d'empilement 1 et 2.

BF/DF	g	Frange gauche	Frange droite
BF	g_3	Blanche	Noire
BF	-g_3	Noire	Noire
DF	g_3	Blanche	Blanche
DF	-g_3	Noire	Noire

TABLE 3.5 – Tableau récapitulatif des contrastes observés en fonction des conditions d'illumination pour le défaut d'empilement 3.

∘ Détermination du plan et du vecteur déplacement

L'observation des défauts d'empilement montre que ces derniers sont vus debout pour un axe de zone $B_3 = 1\bar{1}2$ (cf. fig. 3.35), axe obtenu par rotation autour de $g_1 = [110]$. Le plan du défaut est donc $(1\bar{1}\bar{1})$.

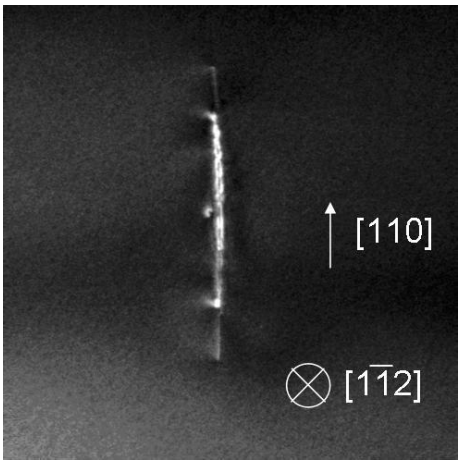


FIGURE 3.35 – Défaut d'empilement observé par microscopie électronique en transmission en faisceau faible en axe de zone $[1\bar{1}2]$.

Les conditions d'extinctions des défauts d'empilement sont résumées dans le tableau 3.6 en fonction des différents $\vec{R}$ possibles. Le vecteur déplacement de ces défauts

d'empilement est donc : $\frac{1}{3}[1\bar{1}1]$. Bien que les conditions d'extinctions soient remplies pour g_1 et g_8, on peut observer que les dislocations ne sont pas totalement éteintes. Cela vient de la seconde condition d'extinction : $\vec{g}.(\vec{b} \wedge \vec{u})$. Dans le cas d'une boucle de Frank, purement coin, le vecteur ligne change constamment de direction. Ainsi, pour un $\vec{g}.\vec{b} = 0$, il est possible d'obtenir un $\vec{g}.(\vec{b} \wedge \vec{u}) \neq 0$ rendant la dislocation partiellement visible.

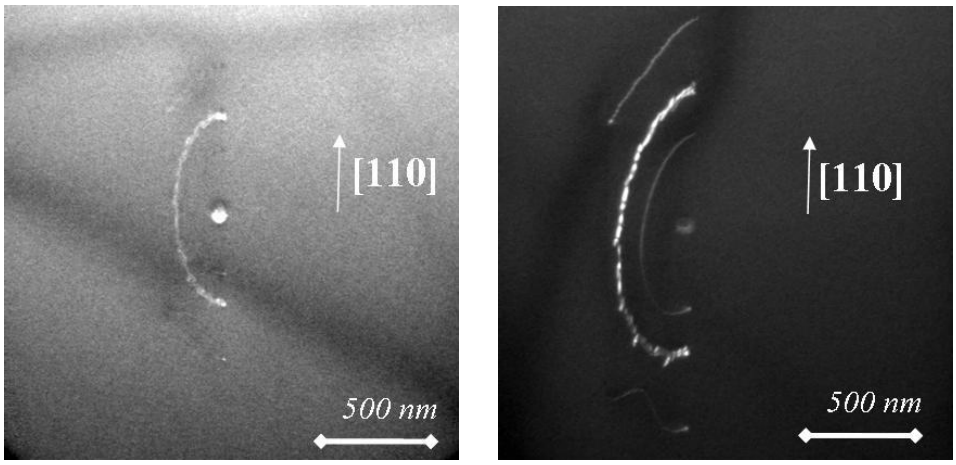


FIGURE 3.36 – Défaut d'empilement observé par microscopie électronique en transmission en champ sombre faisceau faible dans les conditions : g_1, $s = 6,8.10^{-3}\,A^{-1}$ (à gauche) et g_8, $s = 1.10^{-2}\,A^{-1}$ (à droite).

Les images obtenues (cf. fig. 3.36) montrent que la dislocation 2 présente un aspect et un contraste différent de celui des deux autres dislocations. Cette dislocation, relativement large et festonnée, diffère de l'aspect typique d'une dislocation classique, généralement fine et rectiligne. Outre l'aspect, celle-ci présente aussi la caractéristique de ne jamais être éteinte même par des vecteurs $\vec{g}$ orthogonaux au vecteur $\vec{b}$. Ces éléments indiquent que cette dislocation est fortement décorée par des précipités.

On observe des comportements similaires mais nettement moins prononcés sur les deux autres dislocations, celles-ci sont probablement faiblement décorées par des précipités.

g	b_1=1 $\bar{1}$ 1	b_2=$\bar{1}$ 1 1	b_3=1 1 1	b_4=1 1 $\bar{1}$
g_1= $\bar{2}$ $\bar{2}$ 0	0	0	-4	-4
g_2=0 $\bar{2}$ 0	2	-2	-2	-2
g_3=2 $\bar{2}$ 0	4	-4	0	0
g_4=2 0 0	2	-2	2	2
g_6=1 $\bar{1}$1	3	-1	1	-1
g_8=$\bar{2}$ $\bar{4}$ $\bar{2}$	0	-4	-8	-4
g_9=$\bar{4}$ $\bar{2}$ $\bar{2}$	-4	0	-8	-4

TABLE 3.6 – Tableau récapitulatif des conditions d'extinction des défauts d'empilement observés par MET.

3.6.3 Étude des précipités

∘ Morphologie des précipités

L'ensemble des observations réalisées en microscopie montrent la présence de précipités présentant tous une morphologie similaire. La figure 3.37 montre un précipité typique, d'environ $70\,nm$, observé par MET après trois cycles de recuit, selon des axes de zone [100] (à gauche) et [$\bar{1}$12] (à droite). Les formes observées sont similaires pour l'ensemble des précipités observés. Des différentes images on peut déduire qu'il s'agit de précipités de forme polyédrique dont les faces sont de trois types distincts : {111}, {001} et {110} ce qui correspond aux plans de plus basse énergie dans la matrice de silicium (cf. fig. 3.38).

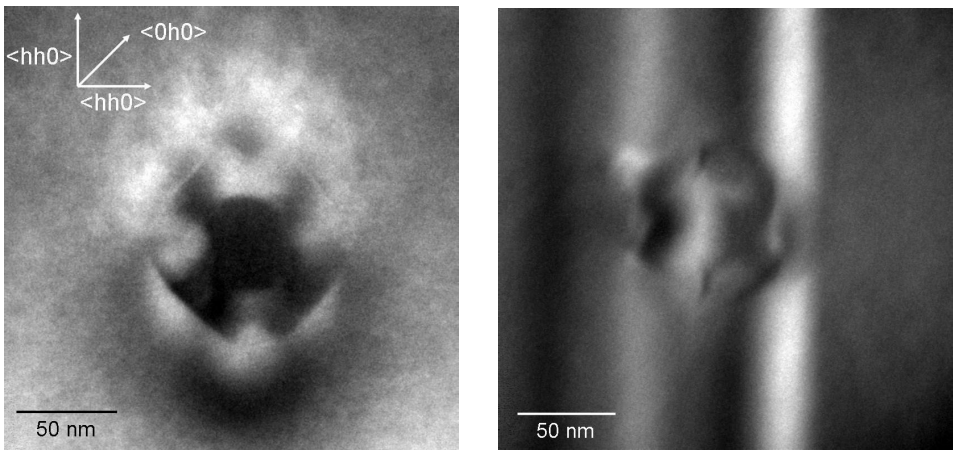


FIGURE 3.37 – Précipités observés par MET dans la direction [100] (à gauche) et [$\bar{1}$12] (à droite).

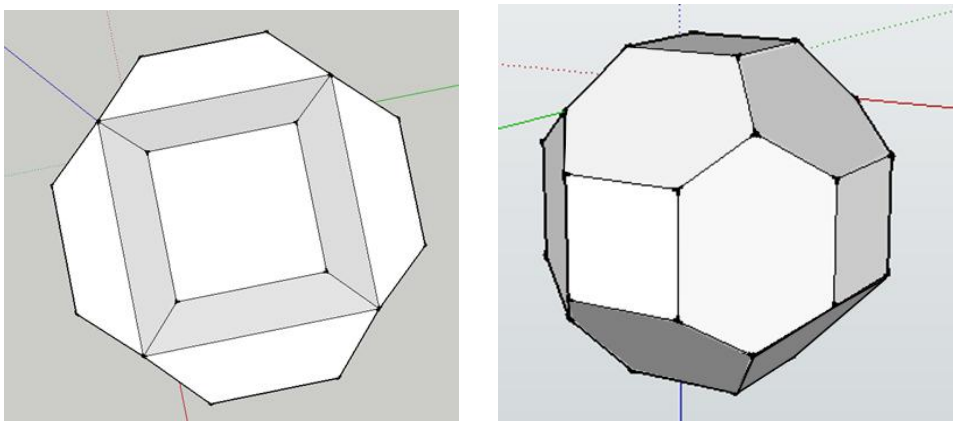


FIGURE 3.38 – Schéma d'un précipité octaédrique tronqué dans la direction [100] (à gauche) et [$\bar{1}$12] (à droite).

Les observations réalisées sur les échantillons cyclés une fois montrent la présence de précipités dont les dimensions sont toujours comprises entre 60 et 70 nm, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus par LST. Aucun défaut de dimension supérieure n'a été observé.

Les observations réalisées dans les échantillons cyclés trois fois montrent des précipités de dimension $\approx 110\,nm$, ce qui, là aussi, est cohérent avec les résultats obtenus par LST.

Dans les échantillons cyclés cinq ou dix fois les précipités se trouvent toujours au centre de systèmes relativement complexes. Le repérage en champ sombre deux ondes en est facilité mais la mesure des dimensions n'est plus possible.

◦ Stœchiométrie des précipités

La stœchiométrie des précipités a été étudiée de manière directe grâce à des mesures EDX. Le précipité étudié dans cette partie, de dimension $\approx 115\,nm$, provient d'un échantillon ayant subi trois cycles de recuits. La morphologie de celui-ci est montrée sur la figure 3.39.

La position exacte du précipité dans la lame n'étant, *a priori*, pas connue il n'est pas possible de savoir si le signal obtenu en EDX est uniquement lié au précipité ou à la contribution respective de la matrice et du précipité (cf. fig. 3.40).

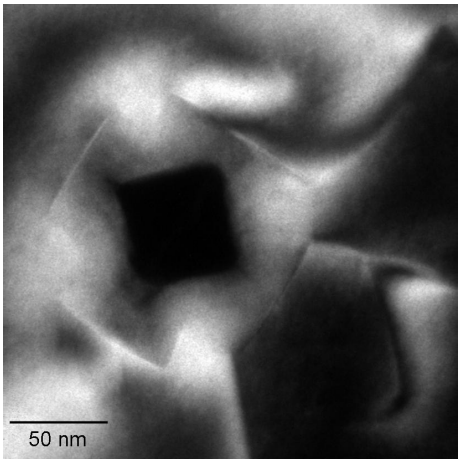


FIGURE 3.39 – Précipité observé par MET dans la direction [100] après amincissement par NanoMill.

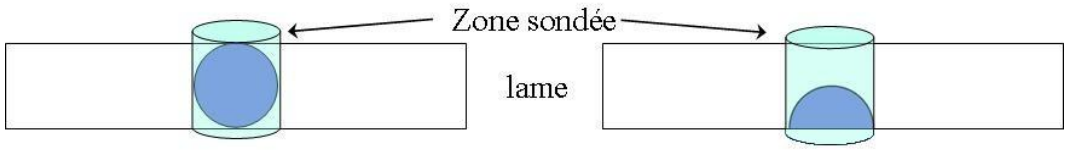


FIGURE 3.40 – Schéma des positions possibles d'un précipité dans une lame de microscopie. Précipité (sphérique), placé au centre de la lame (à gauche), en bord de lame (à droite).

Pour palier ce problème, l'échantillon a été successivement aminci par NanoMill, puis étudié par EDX. Pour différentes étapes l'épaisseur a été mesurée par EELS, par la méthode du *zero loss*. Les résultats des mesures EDX et EELS sont présentées dans le tableau 3.7.

%Si	%O	Epaisseur (nm)	Stœchiométrie
54	46	145	SiO
52	48	130	SiO
53	47	115	SiO

TABLE 3.7 – Tableau récapitulatif des résultats des mesures EDX et EELS obtenus sur un précipité.

La première mesure a montré que le précipité, d'une dimension $\approx 115\,nm$, était de taille comparable à l'épaisseur de la lame de microscopie $\approx 145\,nm$. La mesure EDX associée a donné des fractions atomiques similaires pour le silicium et l'oxygène.

Cependant la position du précipité peut influencer la mesure. Ainsi, pour un précipité de dimension d, entièrement contenu dans une lame d'épaisseur e, avec $e \approx d$, la mesure EDX permet d'obtenir directement la composition de ce dernier car seul le précipité est analysé. Dans le cas où, ce même précipité n'est que partiellement contenu dans la lame, la mesure EDX est faussée par la présence de la matrice. L'amincissement et l'analyse successive d'un même précipité permet de lever l'ambiguïté sur la position du précipité dans la lame. Il existe alors trois possibilités :

-La stœchiométrie mesurée ne varie pas au fil des amincissements. Dans ce cas, le précipité est entièrement contenu dans la lame, la mesure permet d'accéder directement à la stœchiométrie.

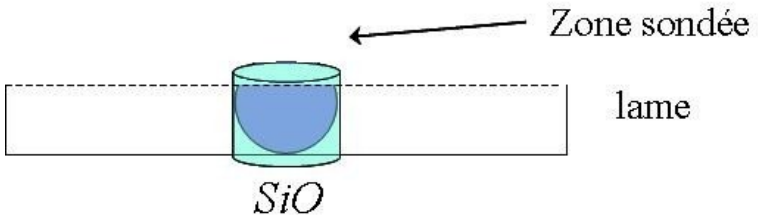


FIGURE 3.41 – Effet de l'amincissement par NanoMill sur un précipité situé au centre de la lame. La mesure EDX ne varie pas au cours du temps. La surface amincie est représentée par une ligne discontinue.

-Le pourcentage de silicium mesuré augmente au cours des amincissements, dans ce cas, l'amincissement consomme le précipité, faisant ainsi diminuer la concentration en oxygène mesurée. Lorsque le précipité est entièrement consommé la mesure donne, en théorie, 100% de silicium.

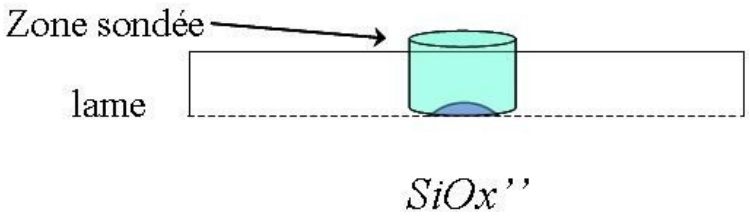


FIGURE 3.42 – Effet de l'amincissement par NanoMill sur un précipité situé du côté aminci. La valeur de x'', mesurée par EDX, diminue au cours du temps. La surface amincie est représentée par une ligne discontinue.

-Le pourcentage de silicium mesuré diminue au fil des amincissements. Dans le dernier cas, l'amincissement consomme la matrice qui abaissait artificiellement le taux d'oxygène. Lorsque la matrice est entièrement consommée on se retrouve dans le premier cas.

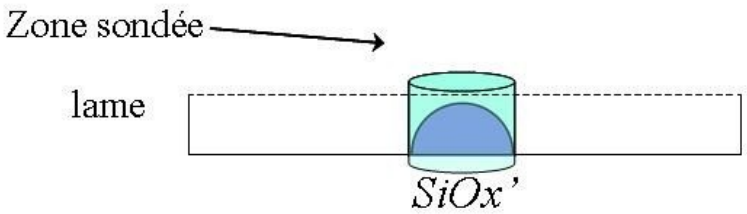


FIGURE 3.43 – Effet de l'amincissement par NanoMill sur un précipité situé du côté opposé à celui aminci. La valeur de x', mesurée par EDX, augmente au cours du temps. La surface amincie est représentée par une ligne discontinue.

Dans notre cas, la mesure EDX donne des résultats constants au fil des amincissements, avec une composition proche de 50% d'atomes de silicium et 50% d'atomes d'oxygène ce qui tend à montrer qu'il s'agit de précipités de type SiO.

3.6.4 Résumé des résultats obtenus par microscopie électronique

Les observations réalisées par microscopie électronique en transmission montrent la présence de défauts de différentes natures. Il s'agit principalement de précipités d'oxyde de silicium, de dislocations et de défauts d'empilement dont le vecteur déplacement $\vec{R}$ était égal à $\vec{R} = \frac{1}{3}\{111\}$. La morphologie ainsi que la stœchiométrie des précipités ont aussi été étudiées. Il ressort de ces études que les précipités sont de forme polyédrique, avec des faces de type {111}, {001} et {110}. L'analyse EDX oriente la stœchiométrie des précipités vers SiO.

Chapitre 4

DISCUSSION

4.1 Remarque préliminaire : Analyse critique des techniques en termes de densité et de taille de défauts

La comparaison entre les résultats obtenus par LST et par attaque chimique a montré qu'il existait une bonne corrélation entre ces méthodes, avec une sensibilité de détection légèrement supérieure pour la chimie. Les différentes mesures réalisées par topographie X n'ont, quant à elles, pas montré de défauts dans les échantillons observés par LST et par attaques chimiques, alors que la topographie X a déjà été utilisée, il est vrai après décoration, pour observer des précipités. Cela signifierait donc que la déformation induite par les précipités présents n'est pas suffisante pour être imagée par topographie X.

Les observations réalisées en microscopie ont montré que les précipités étaient de forme polyédrique que nous assimilons ici à une sphère. Dans le cas d'un précipité sphérique la résolution de l'équation de Lamé permet d'écrire le champ de déplacement sous la forme :

$$\vec{u}(r) = \left(\frac{A}{r^3} + B\right)\vec{r} \tag{4.1}$$

Soit une matrice infinie, aux constantes élastiques μ et ν, dans laquelle on retire une sphère de matière, de rayon a, que l'on remplace par un précipité sphérique de

rayon a', avec $a' = a + \delta a$ et de constantes élastiques μ' et ν', on a alors :

$$A = \left(\frac{3\chi'}{3\chi' + 4\mu} \times a^2 \delta a \right) ; B = 0$$

d'où le vecteur déplacement $u^{\vec{m}}(r)$:

$$\vec{u}^m(r) = \left(\frac{3\chi'}{3\chi' + 4\mu} \times \frac{a^2 \delta a}{r^3} \right) \vec{r} \tag{4.2}$$

dans laquelle χ' est le coefficient de compressibilité du précipité :

$$\chi' = \frac{2\mu' + 3\lambda'}{3} \tag{4.3}$$

avec μ et λ les coefficients de Lamé du silicium et μ' et λ' les coefficients de Lamé du précipité.

On retrouve dans la littérature [28] les différentes constantes de Lamé telles que : le module de cisaillement du silicium $\mu = 6,41.10^{10}\, Pa$ et le coefficient de compressibilité de SiO et SiO_2, $\chi' = 3,47.10^{10}\, Pa$. On sait, dans le cas de SiO_2, que la consommation d'un volume V de matrice donne un précipité de volume $V' \approx 1,5 \times V$. Ainsi on peut déduire que $a' \approx 1,1a$.

Pour un tel précipité le tenseur des déformations s'écrit sous la forme :

$$\epsilon_{i,j} = \frac{3\chi'}{3\chi' + 4\mu} \times (a^2 \delta a) \left(\frac{\delta_{i,j}}{r^3} - 3\frac{x_i x_j}{r^5} \right) \tag{4.4}$$

La figure 4.1 montre l'évolution de la déformation induite par un précipité, en fonction de son rayon a et de la distance par rapport au centre de ce dernier.

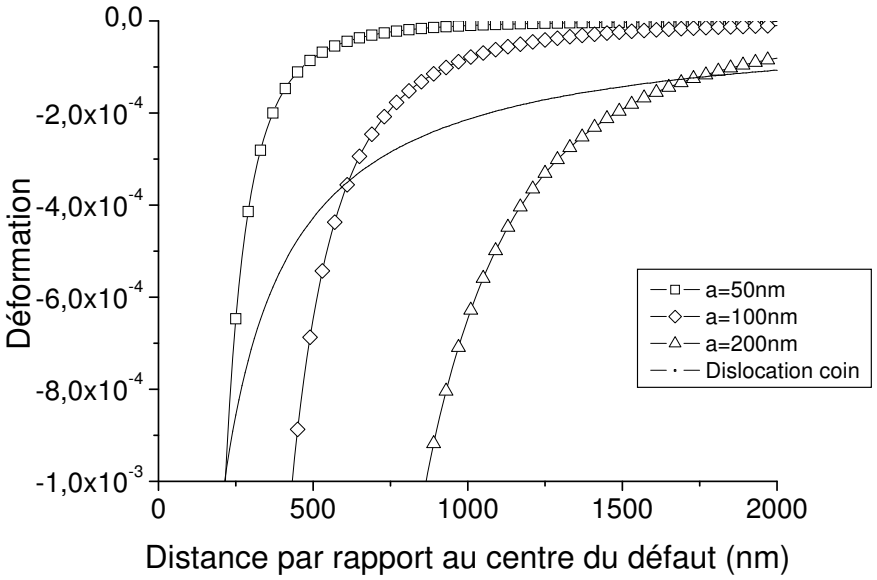


FIGURE 4.1 – Déformation induite par un précipité de rayon a et par une dislocation à une distance r. En carrés un précipité de rayon $a = 50\,nm$, en losanges $a = 100\,nm$, en triangles $a = 200\,nm$ et en ligne continue la dislocation.

La référence en termes de sensibilité à la déformation de la topographie à rayons X a été choisie à partir de ce que l'on sait sur la sensibilité de la méthode en termes d'analyse d'une dislocation. En effet, pour une dislocation coin la largeur d'image est de l'ordre de $4 - 5\,\mu m$, ce qui signifie que la déformation liée à une dislocation coin ne perturbe la diffraction X que jusqu'à une distance de $2 - 2,5\,\mu m$. Pour une telle dislocation, le vecteur déplacement, dans une matrice supposée infinie, est de la forme [14] :

$$\vec{u}(r) = \begin{pmatrix} \frac{b}{2\pi}\left(\frac{\sin(\theta)}{2(1-\nu)} + \theta\right) \\ -\frac{b}{2\pi}\frac{1}{2(1-\nu)}\left((1-2\nu)ln(r) + \frac{\cos(\theta)}{r}\right) \\ 0 \end{pmatrix} \tag{4.5}$$

A partir de là, il est possible de calculer le tenseur des déformations comme étant :

$$\epsilon_{i,j} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right) \tag{4.6}$$

Ainsi, à une distance de $2\,\mu m$ cette déformation est de l'ordre de $\approx 1.10^{-4}$. Un précipité ne produirait une déformation équivalente à cette distance que pour un rayon supérieur à $200\,nm$ or les mesures réalisées par LST n'ont pas montré de précipités atteignant ce rayon là, il est donc normal que même dans les plaquettes les plus cyclées aucun précipités n'ait été observé. Il apparait donc que malgré l'utilisation historique de la topographie aux rayons X pour observer les défauts dans le silicium, cette méthode est mal adaptée à nos conditions expérimentales où on s'interdit l'étape de décoration par le cuivre qui peut améliorer sa sensibilité.

4.2 Effets des cycles de recuits sur les défauts

4.2.1 Comportement général des défauts au cours des cycles de recuits

Les résultats obtenus par LST et par attaque chimique montrent que la densité de défauts augmente avec le nombre de cycles de recuits (cf.fig. 4.2 et 4.3).

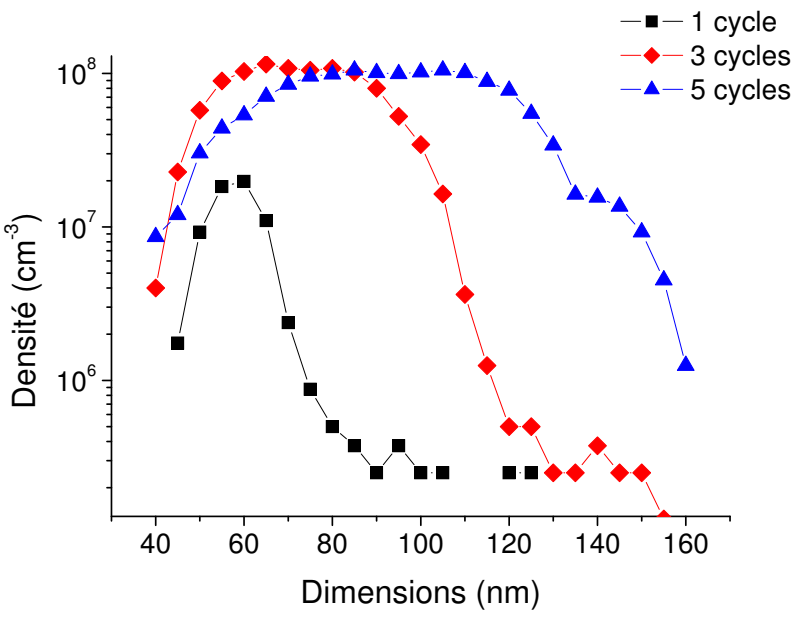


FIGURE 4.2 – Comparaison entre les distributions en taille de défauts obtenues pour 1 recuit (carré noir), 3 recuits (losange rouge) et 5 recuits (triangle bleu).

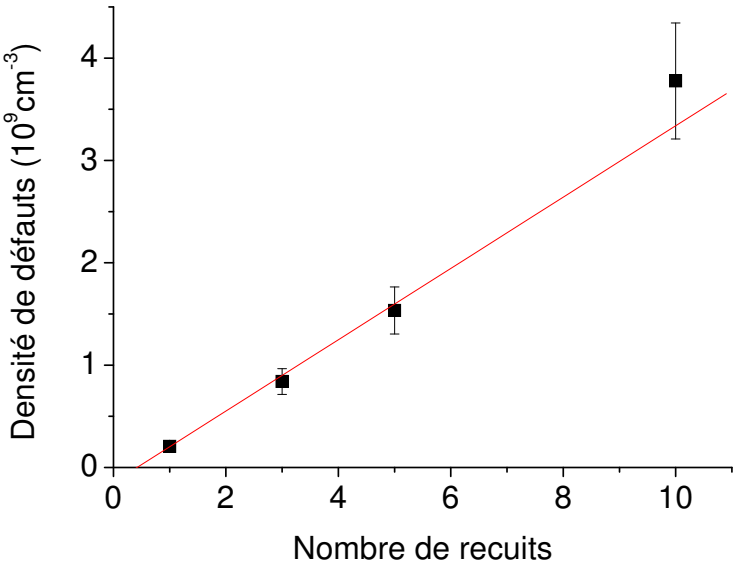


FIGURE 4.3 – Évolution de la densité de défauts mesurée après attaque chimique *Wright* en fonction du nombre de cycles de recuits.

Cette évolution continue de la densité de défauts indique qu'il se produit un phénomène de nucléation au cours des cycles. Les étapes de nucléation étant prépondérantes aux basses températures, il est fort probable que celles-ci se déroulent lors des rampes de montée et descente en température.

Dans le même temps, les résultats obtenus par LST montrent que la dimension moyenne des défauts tend à augmenter au cours des cycles de recuits (cf. fig. 3.12). Il y a donc un phénomène de grossissement des défauts.

De plus, on observe que la distribution en taille des défauts s'étale au cours des cycles, ce qui confirme bien qu'il y a à la fois un phénomène de nucléation et de grossissement. En effet, des études ont montré que, pour un bilan thermique donné, l'ensemble des précipités d'une même population doit atteindre une même dimension [62]. Pour une population unique, on s'attend donc à obtenir une gaussienne unique dont le centre se décale au cours des recuits, ce qui n'est pas le cas ici. L'élargissement des distributions en tailles peut s'interpréter, pour un nombre de cycles donné, comme étant lié à la présence de plusieurs familles de précipités :

- La famille présente dès le premier recuit et dont la taille est la plus importante (partie droite de la distribution fig. 4.2).

- Les familles nucléées au cours des cycles 2 à $n-1$ qui correspondent aux tailles médianes de la distribution.

- Les tailles les plus petites correspondant aux précipités nucléés lors du dernier cycle.

4.2.2 Influence de la répartition des défauts ponctuels sur la précipitation

Étudions l'état des plaquettes au début de chaque nouveau cycle : les résultats obtenus par IRTF sur les plaquettes "prime" montrent que la répartition en oxygène interstitiel le long du diamètre est constante et de valeur $10^{18}\,cm^{-3}$. Qu'en est-il de la répartition des défauts ponctuels ? Les attaques chimiques révèlent des défauts liés aux agglomérations de défauts ponctuels donc à leur sursaturation (cf. fig. 4.4).

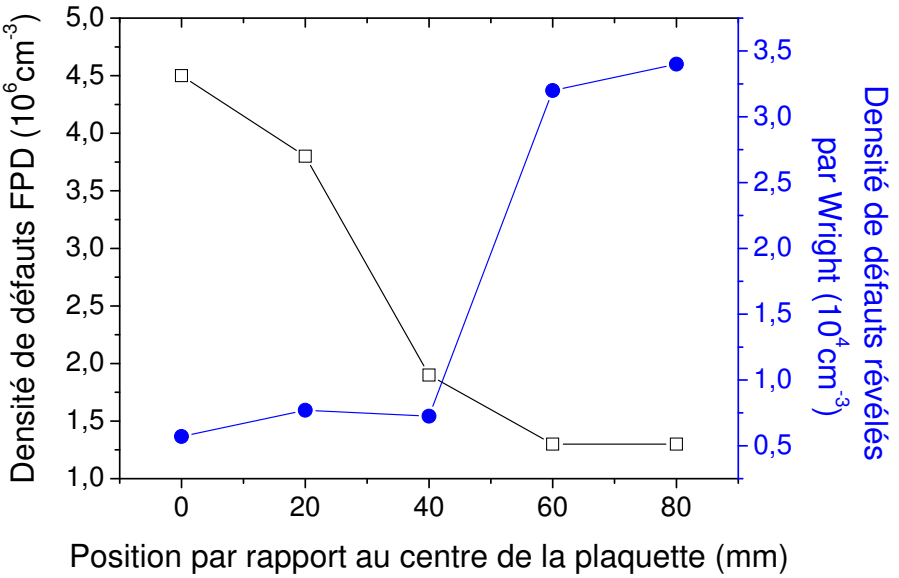


FIGURE 4.4 – Densités de défauts mesurées sur une plaquette "prime" après attaque chimique avec une solution *Wright* (en rond bleu) ou *Secco* (en carré noir).

Les défauts révélés par la solution *Secco*, du centre jusqu'à mi-rayon, sont carac-

téristiques d'une sursaturation en lacunes, alors que les défauts révélés par la solution Wright de mi-rayon jusqu'au bord, sont caractéristiques d'une sursaturation en atomes auto-interstitiels. Ce comportement est typique de celui d'une plaquette coupée dans la zone mixte du barreau de silicium (cf. §1.2.1) (contenant une zone riche en lacunes et une zone riche en atomes auto-interstitiels).

L'étude de la précipitation après un recuit permet de confirmer ces résultats : la perte d'oxygène interstitiel pendant un recuit, largement étudiée [8, 32, 68], est intimement reliée à la répartition des défauts ponctuels. Considérons les deux types de populations de défauts ponctuels :

-La présence d'atomes auto-interstitiels freine la nucléation d'autant plus que leur sursaturation est importante. En effet, la précipitation de l'oxyde de silicium SiO_x éjecte des atomes auto-interstitiels. Selon Vanhellemont [28], le taux d'émission d'atomes auto-interstitiels par précipité, dépend à la fois de la stœchiométrie, de la température et de leur sursaturation dans le volume : à $1000°C$, pour SiO_2 ce taux varie entre $0,42 - 0,56$ alors que pour SiO celui-ci varie entre $0,38 - 0,64$. La présence d'atomes auto-interstitiels en sursaturation dans le volume s'oppose donc à la nucléation. La zone où la sursaturation en atomes auto-intersitiels est très importante est appelée zone riche en interstitiels *Ir* (cf. fig. 4.5).

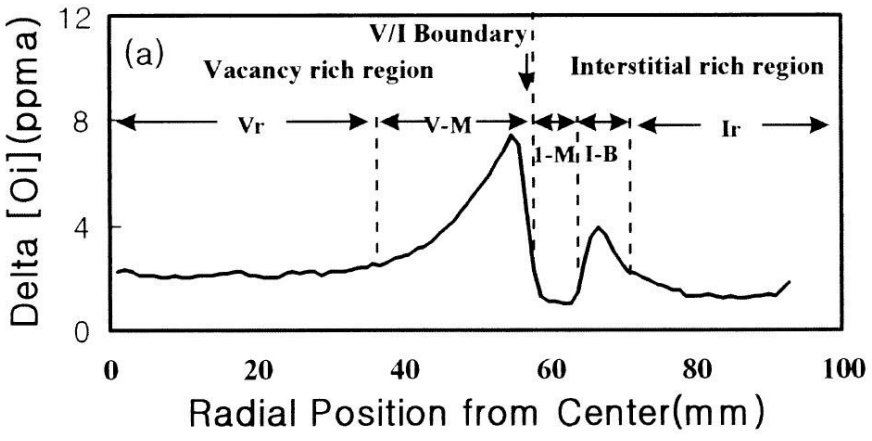


FIGURE 4.5 – Relation entre la perte d'oxygène interstitiel et la répartition en défauts ponctuels. D'après [32].

-Dans le cas où les défauts ponctuels majoritairement présents sont des lacunes, deux phénomènes sont en compétition : la précipitation d'oxyde de silicium et la nucléation de cavités.

La précipitation d'oxyde de silicium est facilitée par la consommation de lacunes ; en effet, sans celles-ci, la forte contrainte résultant de la différence de volume entre Si et SiO_x, soit un facteur $\approx 1,5$ pour SiO_2, s'opposerait à la nucléation. Si la quantité de lacunes disponibles est relativement faible alors l'ensemble des lacunes est consommé par la nucléation des précipités. Dans ces conditions, la nucléation ainsi que la croissance des précipités d'oxyde de silicium est favorisée, il y a donc une forte consommation d'oxygène interstitiel. Cette zone est dite lacunaire marginale *V-M* (cf. fig. 4.5).

Lorsque la sursaturation en lacunes devient importante on a $D_V C_V \gg D_{ox} C_{ox}$, les lacunes s'agglomèrent alors sur les précipités existants, diminuant ainsi l'énergie de formation et de surface des cavités. Le précipité initial se transforme en cavité recouverte d'une fine couche d'oxyde de silicium (cf. fig. 4.6). Dans de telles conditions, la précipitation d'oxyde de silicium est fortement réduite, il y a alors peu de perte d'oxygène interstitiel. Cette zone est dite riche en lacunes *Vr* (cf. fig. 4.5).

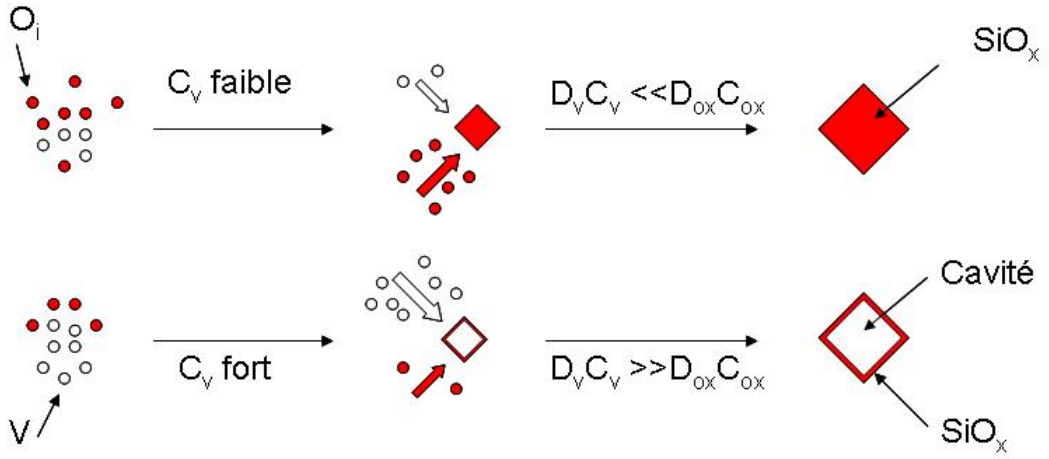


FIGURE 4.6 – Schéma de l'évolution des précipités en fonction de la concentration en lacunes. En disques rouges les atomes d'oxygène, en cercles blancs les lacunes, en losanges rouges les précipités d'oxyde de silicium et en losanges blancs les cavités.

Enfin, dans la zone située entre les domaines V-M et Ir, on trouve deux zones

appelées : zone interstitielle marginale (I-M) et bande interstitielle (I-B) dans lesquelles la perte en oxygène interstitiel est soit nulle (I-M) soit relativement importante (I-M) [72]. Bien que ces zones soient régulièrement observées, les mécanismes mis en jeu au sein de celles-ci ne sont pas encore bien connus.

Les dimensions respectives de ces zones, ainsi que leur position le long du rayon, dépendent du rapport v/G décrit plus haut (cf.§1.2.1).

La figure 4.7 rappelle les mesures de perte d'oxygène interstitiel pour l'ensemble des recuits. Notons que les courbes ont volontairement été décalées, de 2 *ppma* les unes par rapport aux autres, de manière à pouvoir être superposées.

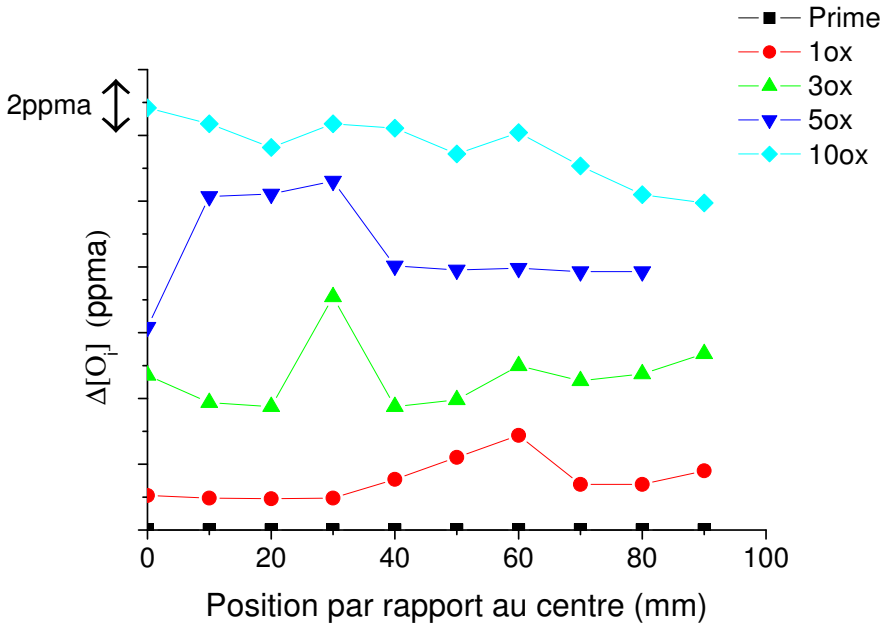


FIGURE 4.7 – Perte d'oxygène interstitiel le long d'un rayon en fonction du nombre de cycles d'oxydation à $1000°C$.

Pour l'échantillon ayant été recuit une seule fois, on observe trois zones distinctes. Une zone de faible précipitation entre 0 *mm* et 30 *mm* où la sursaturation en lacunes est très importante (Vr). Une seconde zone entre 30 *mm* et 60 *mm* où la concentration en lacunes diminue, la précipitation augmente donc de manière continue (V-M). Enfin, au-delà de 60 *mm* on observe un comportement typiquement liée à une sursaturation en auto-interstitiels (Ir).

Ces zones correspondent bien aux résultats obtenus par attaques chimiques, à savoir une première zone riche en lacunes jusqu'à mi-rayon puis une seconde zone riche en atomes auto-interstitiels. Ces résultats permettent de conclure que les plaquettes sont de nature mixte, c'est-à-dire qu'elles contiennent à la fois une zone riche en lacunes et une zone riche en interstitiels.

Les résultats obtenus pour les échantillons ayant subi trois cycles de recuits sont similaires à ceci près que le pic caractéristique du changement de zone, riche en lacunes et riche en interstitiels, se décale vers le centre (à $30\,mm$ du centre). La zone riche en interstitiels se développe de $40\,mm$ jusqu'au bord de la plaquette.

Dans l'échantillon ayant subi cinq cycles, on observe également trois zones distinctes : La zone très riche en lacunes a presque totalement disparue, elle est limitée à l'extrême centre de la plaquette, entre 10 et $30\,mm$ on retrouve le pic élargi de perte d'oxygène correspondant aux lacunes en concentration moyenne et enfin la zone riche en interstitiels qui s'étend sur tout le reste de la plaquette.

Dans le cas de l'échantillon ayant subi dix cycles de recuits, seule la zone Ir est présente.

Au cours des cycles, on observe donc un décalage de la zone riche en interstitiels, initialement en bord de plaquette ; celle-ci occupe finalement l'ensemble de la plaquette. Ce comportement, ainsi que la présence de grands défauts d'empilement, observés par microscopie électronique en transmission, montrent que la plaquette se sature en atomes auto-interstitiels au cours des cycles de recuits. Cette sursaturation peut s'expliquer par l'injection d'atomes auto-interstitiels pendant la formation de la couche d'oxyde SiO_2 à chaque nouveau cycle mais aussi par ceux émis par les précipités nucléés dans le volume. L'épaisseur de la couche d'oxyde formée à la surface, à chaque cycle, a été mesurée par microscopie optique et vaut $660\,nm$. En sachant que la formation de deux molécules SiO_2 entraine l'éjection de ≈ 1 atome de Si_i on peut obtenir un ordre de grandeur de la quantité d'atomes auto-interstitiels produite par la formation d'une telle couche, soit $\approx 1,5.10^{-5}\,mol$. La quantité d'atomes auto-interstitiels éjectée par un ensemble de $10^9\,cm^{-3}$ précipités de rayon $\approx 100\,nm$ est, quant à elle, $\approx 10^{-8}\,mol$. En estimant que la répartition de ces défauts ponctuels se fait de manière uniforme, il est possible de

calculer l'augmentation de la concentration en atomes auto-interstitiels par cycle, liée à la couche d'oxyde et aux précipités contenus dans l'échantillon soit respectivement : $2.10^{19}\,at.cm^{-3}$ et $\approx 9,2.10^{14}\,at.cm^{-3}$. L'existence d'un facteur 10^4 entre la contribution en défauts ponctuels apportés par les précipités et par la couche d'oxyde montre qu'il est donc essentiel de tenir compte de celle-ci. Ces résultats ont été obtenus en considérant que les précipités sont de la forme SiO_2 de masse volumique $M_V^{SiO_2} \approx 2,2\,g.cm^{-3}$, de masse molaire $M_{SiO_2} \approx 60,09\,g.mol^{-1}$.

En considérant des précipités de stœchiométrie SiO ($M_V^{SiO} \approx 2,1\,g.cm^{-3}$ et $M_{SiO} \approx 34,09\,g.mol^{-1}$) on obtient une valeur un peu supérieure : $\approx 1,6.10^{15}\,at.cm^{-3}$ mais qui ne change pas le bilan total dominé par la couche d'oxyde.

Étudions l'effet de ces atomes auto-interstitiels sur la précipitation. Ces derniers peuvent soit se recombiner avec les lacunes, soit former de grands défauts d'empilement ou encore se retrouver piégés en sursaturation lors des rampes de descente. La part de chacun de ces comportements n'ayant pu être quantifiée, la description qui suit ne vise qu'à proposer un mécanisme qualitatif permettant de décrire l'évolution de la précipitation au cours des cycles.

Les attaques chimiques montrent que les plaquettes "prime" utilisées sont de nature mixte, présentant des zones riches en lacunes (au centre) et d'autres riches en interstitiels (au bord). Pour un tel type de plaquette la bibliographie détaille la perte d'oxygène après un recuit sous atmosphère azotée [32] (cf. fig. 4.5). Les comportements obtenus pour différents temps de recuits sont identiques, ce qui signifie que l'utilisation d'une atmosphère azotée est sans effet sur la précipitation.

La figure 4.5 montre l'allure générale de la perte d'oxygène après un long recuit. Utilisons celle-ci comme référence tout en l'adaptant à notre cas ; la position de l'interface entre les zones riche en lacunes et riche en interstitiels a été déterminée grâce aux attaques chimiques réalisées (cf. fig. 4.4) ; celle-ci se trouve à mi-rayon de la plaquette. En outre, la courbe de la figure 4.5 a été obtenue après $32\,h$ de recuit, les valeurs de perte en oxygène interstitiel sont donc relativement élevées or dans notre cas, les paliers ne durent que $2\,h\,30\,min$, nous avons donc diminué ces valeurs pour nous rapprocher de nos conditions ($2\,ppma$ au maximum).

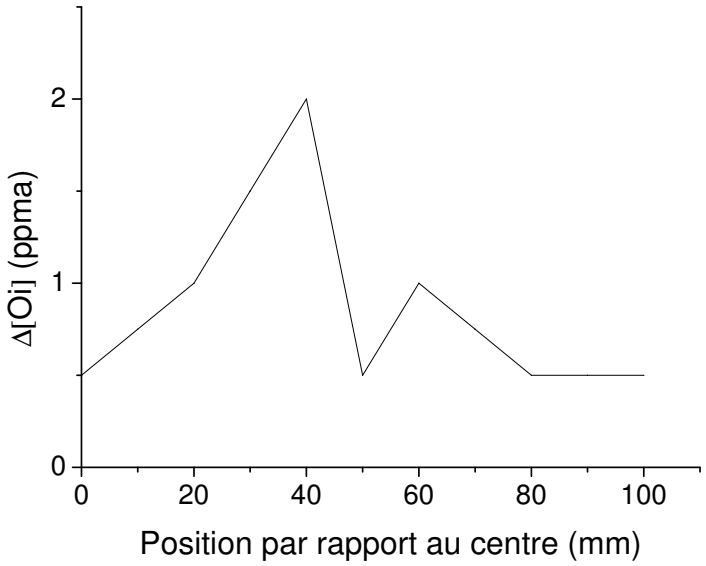


FIGURE 4.8 – Allure de la perte d'oxygène interstitiel, après un recuit, pour une plaquette initialement riche à la fois en lacunes et en interstitiels.

En considérant cela il est possible de proposer une courbe type de perte en oxygène, adaptée à notre cas, représentée sur la figure 4.8.

On constate sur la figure 4.7 que l'interface entre les zones riche en lacunes et riche en interstitiels se décale de $\approx 20\,mm$ tous les deux cycles de recuits, soit $\approx 10\,mm$ par cycle. On peut supposer que la croissance de l'oxyde de surface génère suffisamment d'atomes auto-interstitiels pour modifier de manière uniforme la répartition en défauts ponctuels, décalant ainsi l'ensemble des zones identifiées sur la figure 4.8 à chaque nouveau cycle. A chaque nouveau cycle, la répartition en défauts ponctuels est donc modifiée comme représenté schématiquement sur la figure 4.9 avec la zone riche en lacunes qui se réduit progressivement jusqu'à disparaitre.

En considérant les recuits d'une série de n cycles comme étant n recuits indépendants, on peut décrire la perte d'oxygène liée à chaque étape par l'allure représentée sur la figure 4.8 avec le décalage de $10\,mm$ par cycles. La perte d'oxygène interstitiel totale, pour une série de n recuits, est alors la somme des pertes liées à chacun des n recuits. Par exemple, pour trois cycles de recuits, on représente trois courbes décalées

avec la somme correspondante en perte d'oxygène total (cf. fig. 4.10).

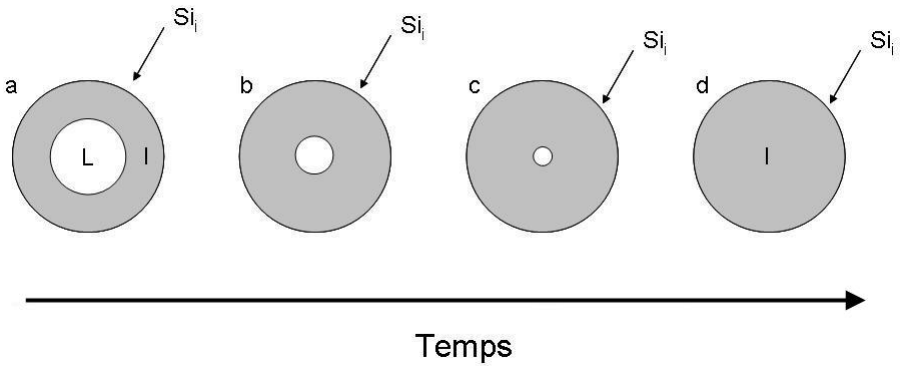


FIGURE 4.9 – Évolution schématique de la répartition en défauts ponctuels dans une plaquette au cours des cycles de recuits. En blanc la zone riche en lacunes et en gris la zone riche en interstitiels.

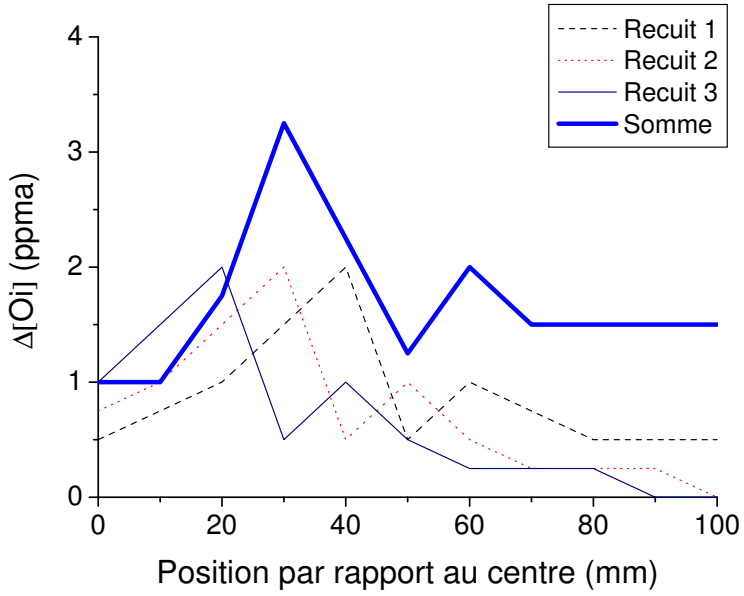


FIGURE 4.10 – Perte d'oxygène interstitiel correspondant à trois cycles de recuits. En tirets la perte d'oxygène interstitiel après un cycles, en pointillés après deux cycles, en ligne continue après trois cycles et en trait épais la somme des trois recuits.

La comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus en suivant le comportement décrit ci-dessus est présentée sur les figures 4.11, 4.12 et 4.13. Notons que ces simulations ne visent qu'à donner une description qualitative de la perte d'oxygène interstitiel.

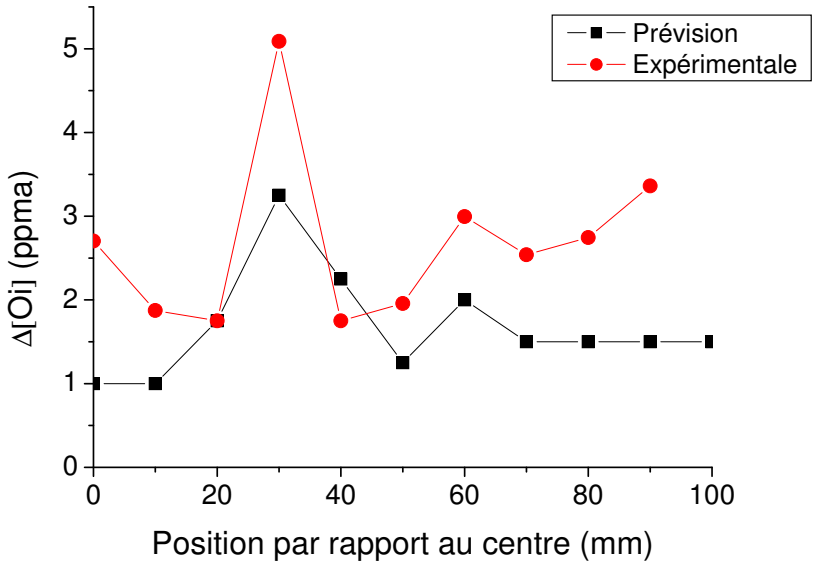


FIGURE 4.11 – Comparaison entre la perte d'oxygène observée expérimentalement (rond rouge) et la perte d'oxygène prévue (carré noir) au bout de trois cycles de recuit.

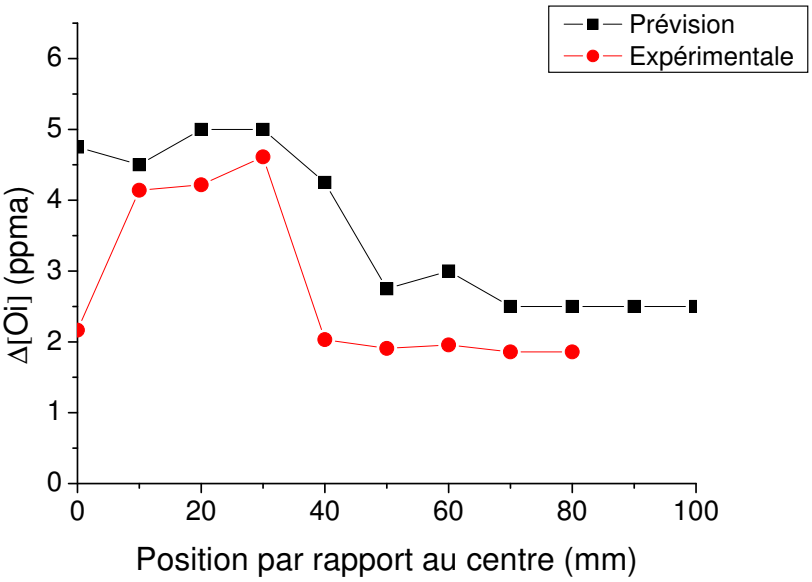


FIGURE 4.12 – Comparaison entre la perte d'oxygène observée expérimentalement (rond rouge) et la perte d'oxygène prévue (carré noir) au bout de cinq cycles de recuit.

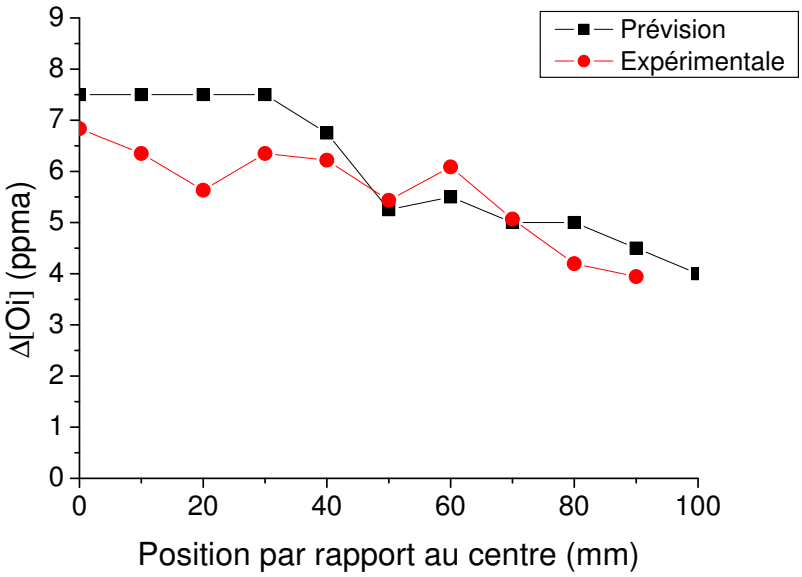


FIGURE 4.13 – Comparaison entre la perte d'oxygène observée expérimentalement (rond rouge) et la perte d'oxygène prévue (carré noir) au bout de dix cycles de recuit.

Les prévisions réalisées par cette méthode et les résultats expérimentaux sont globalement en très bon accord. On peut raisonnablement supposer que les petits écarts observés sont liés à la disparité des plaquettes "prime" utilisées expérimentalement. La position de l'interface (zones riches en lacunes-interstitiels) ainsi que la largeur des différentes zones sont quelques-uns des paramètres pouvant expliquer ces variations.

4.2.3 Répartition des défauts en profondeur

Les mesures réalisées par LST et par attaques chimiques montrent l'existence d'une zone sans défauts, de la surface jusqu'à quelques micromètres ($\approx 10 - 20\,\mu m$) sous la surface. Celle-ci, appelée zone dénudée ou *magic zone*, est caractéristique de traitements spécifiques appliqués aux plaquettes "prime", plus particulièrement d'une étape de recuit basse/haute/basse température [73–77]. Ces procédés ont pour objectif de faire exodiffuser l'oxygène, créant ainsi une zone, proche de la surface, exempte de précipités.

La réalisation de cette zone dénudée induit une répartition en profondeur des défauts ponctuels non homogène, avec une concentration plus forte de ceux-ci dans la

profondeur de la plaquette, ce qui coïncide avec les résultats obtenus par LST : une zone dénudée proche de la surface, une zone de forte précipitation entre 100 et 300 nm.

4.3 Modélisation

4.3.1 Modèle de Ham

Les observations réalisées en microscopie ont permis de déterminer que la morphologie des précipités était celle d'un octaèdre tronqué. Bien que celle-ci ne soit pas strictement identique à celle d'une sphère, elle s'en approche fortement ; nous faisons donc dans un premier temps l'hypothèse que le modèle de Ham, développé pour des précipités sphériques, s'applique dans notre cas. L'expression de la loi de Ham montre que l'évolution d'un précipité dépend d'un certain nombre de facteurs qui sont : la solubilité limite de l'oxygène, C^*_{ox}, le coefficient de diffusion de ce dernier D, tous deux dépendant de la température T de recuit. Un autre facteur important est le caractère isolé ou non des précipités. Grâce à la détermination, par LST et attaque chimique, de la densité de défauts, il est possible de déterminer la distance moyenne entre deux précipités (cf. tableau 4.1). Dans cette étude la densité de défauts atteint une valeur maximum de $\approx 10^9\, cm^{-3}$, donc une distance moyenne entre deux précipités de $\approx 10\, \mu m$, il est donc raisonnable de considérer que les précipités sont isolés.

Densité de défauts (cm^{-3})	Distance entre deux précipités (μm)	λ_{ox} (μm)
10^6	100	3,4
10^7	46, 4	3,4
10^8	21, 5	3,4
10^9	10	3,4
10^{10}	4, 6	3,4

TABLE 4.1 – Tableau comparatif entre les distances entre précipités en fonction de la densité de défauts et la longueur de diffusion de l'oxygène pendant un recuit (λ_{ox}).

En effet, la longueur de diffusion de l'oxygène pendant un recuit est de $3,4\, \mu m$ ce qui est trois fois plus faible que la distance entre deux précipités. En outre, la concentration en oxygène interstitiel est encore relativement importante ($\geq 5.10^{17}\, cm^{-3}$), nous faisons donc l'hypothèse que la croissance des précipités se fait en consommant

l'oxygène disponible dans la matrice plutôt que selon un mécanisme de type *Ostwald ripening* (cf.§1.2.2).

Dans le modèle de Ham, la concentration en oxygène interstitiel, C_m, est considérée comme constante (la matrice ne s'appauvrit pas en oxygène). La valeur de C_p, concentration en oxygène dans le précipité, dépend de la stœchiométrie du précipité mais pour un C_p donné on a :

$$r(t) = \sqrt{\frac{2(C_m - C^*_{ox})}{C_p - C^*_{ox}} Dt + r_0^2} \tag{4.7}$$

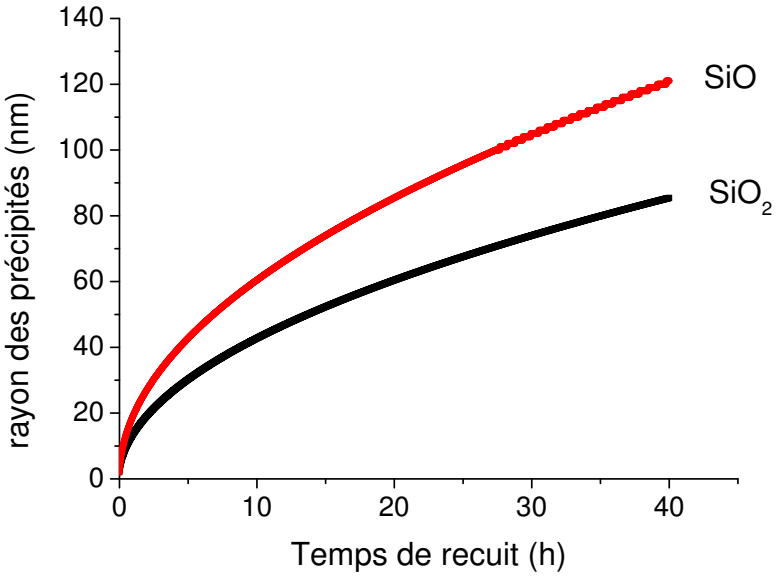


FIGURE 4.14 – Évolution du rayon d'un précipité SiO_2 (en rouge) et SiO (en noir), soumis à un recuit de $1000°C$, selon le modèle de Ham.

La figure 4.14 montre l'évolution du rayon de précipités de types SiO et SiO_2 à $1000°C$ selon ce modèle. Les valeurs de C_p^{SiO} et $C_p^{SiO_2}$ étant relativement différentes (respectivement $2,8.10^{22}$ et $4,6.10^{22}\,at.cm^{-3}$) les valeurs obtenues pour ces deux stœchiométries diffèrent fortement. La stœchiométrie est donc une donnée importante pour simuler l'évolution d'un précipité.

Le rayon initial du précipité, r_0, n'étant pas mesurable et nécessairement inférieur à $20\,nm$ (pas d'observations de précipité par LST dans les plaquettes "prime"), celui-ci

a arbitrairement été choisi égal à $2\,nm$, ce qui correspond au rayon critique pour une température de $1000°\,C$. Nous avons néanmoins testé plusieurs valeurs, comprises entre 2 et $20\,nm$, et constaté que l'influence de la condition initiale est minime dans le cas d'une croissance à haute température, comme le montre la figure 4.15.

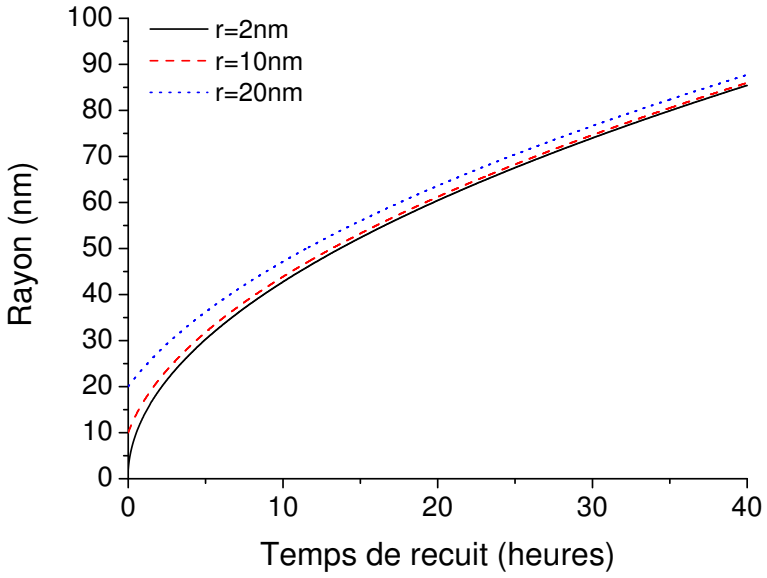


FIGURE 4.15 – Évolution du rayon d'un précipité de type SiO_2 pour différents rayons initiaux à $1000°C$ (en ligne continue noire $2\,nm$, en tirets rouges $10\,nm$ et en points bleus $20\,nm$).

Les résultats obtenus par IRTF ont montré que la concentration en oxygène interstitiel diminuait de façon non négligeable au cours des cycles de recuits (cf. fig. 4.16). Ainsi, l'hypothèse du modèle de Ham selon laquelle la matrice ne s'appauvrit pas en oxygène n'est pas satisfaite dans notre cas. Il convient donc de prendre en compte ce paramètre dans les simulations. Plusieurs types de fonction ont été utilisées pour décrire l'évolution de la concentration en oxygène interstitiel au cours du temps. L'utilisation de ces diverses fonctions ayant donné des résultats relativement proches, sur l'évolution du rayon des précipités au cours des recuits, c'est le cas le plus simple : la fonction linéaire qui a été choisie (cf. fig. 4.16).

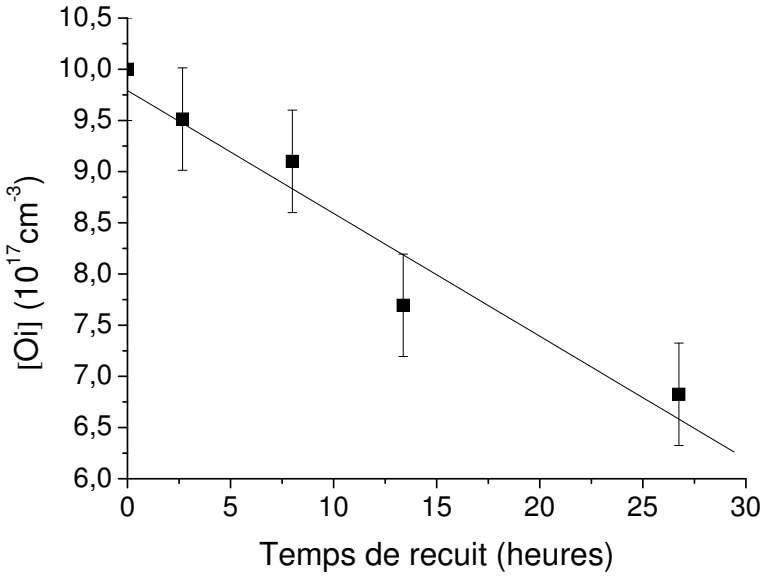


FIGURE 4.16 – Évolution de la concentration en oxygène interstitiel au cours du temps lors de recuits à $1000°C$.

En considérant que l'appauvrissement en oxygène interstitiel est linéaire et de la forme :

$$C_m(t) = C_m(0) - ct = C_i - ct \tag{4.8}$$

on obtient dans l'expression du rayon en fonction du temps de recuit un terme d'atténuation quadratique. Dans la suite nous utiliserons ce modèle « corrigé » qui peut s'exprimer sous la forme :

$$r(t) = \sqrt{-c\frac{D}{C_p - C^*_{ox}}t^2 + \frac{2(C_i - C^*_{ox})}{C_p - C^*_{ox}}Dt + r_0^2} \tag{4.9}$$

La figure 4.17 montre comment la prise en compte de la diminution de la concentration en oxygène interstitiel, modifie l'évolution du rayon d'un précipité et ce pour les différentes stœchiométries envisagées.

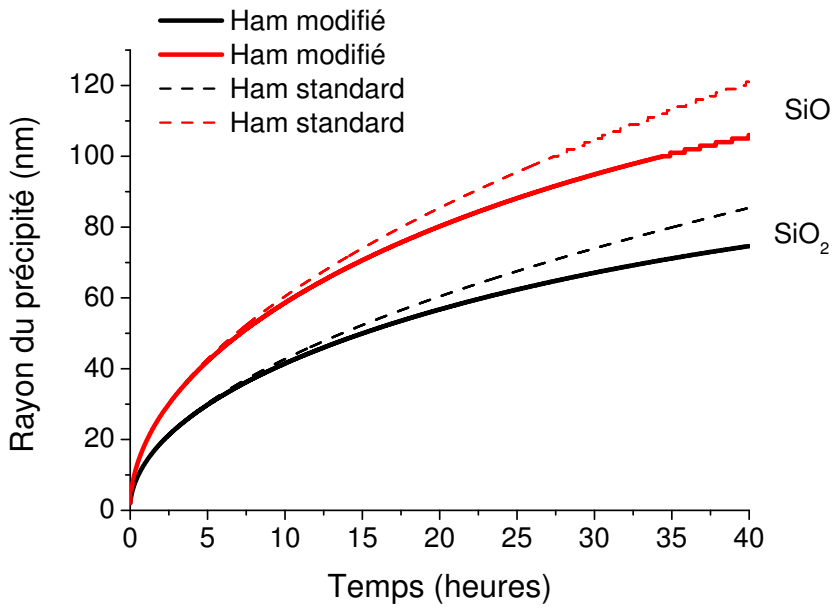


FIGURE 4.17 – Évolution du rayon d'un précipité type SiO_2 (en noir) et SiO (en rouge) selon le modèle de Ham standard (ligne discontinue) et selon le modèle de Ham corrigé (ligne continue).

De plus, le modèle de Ham décrit l'évolution d'un précipité sphérique, unique et modèle. Or dans la réalité il existe toute une population de précipités que l'on peut assimiler à une distribution statistique dont la gaussienne serait centrée sur la valeur prédite par le modèle de Ham. Nous décrirons donc par la suite une population de défauts par une gaussienne centrée sur le rayon calculé par le modèle de Ham.

4.3.2 La nucléation au cours des cycles

Les résultats obtenus par LST et attaques chimiques ont montré que la densité de défauts, ainsi que la dimension de ceux-ci, augmentent au cours des cycles de recuit. Il se produit donc concomitamment des mécanismes de nucléation et de grossissement des précipités.

A partir de là, il est possible d'analyser les distributions obtenues par LST, comme étant constituées d'un ensemble de populations de défauts. Il semble raisonnable de penser que la distribution obtenue pour un seul recuit correspond à la population nucléée pendant la rampe et qui aurait grossi pendant le palier en température.

De cette hypothèse, on peut dire que cette population, nucléée lors du premier cycle, sera la plus avancée en termes de dimension pour l'ensemble des recuits suivants (population la plus à droite, exemple figure 4.18).

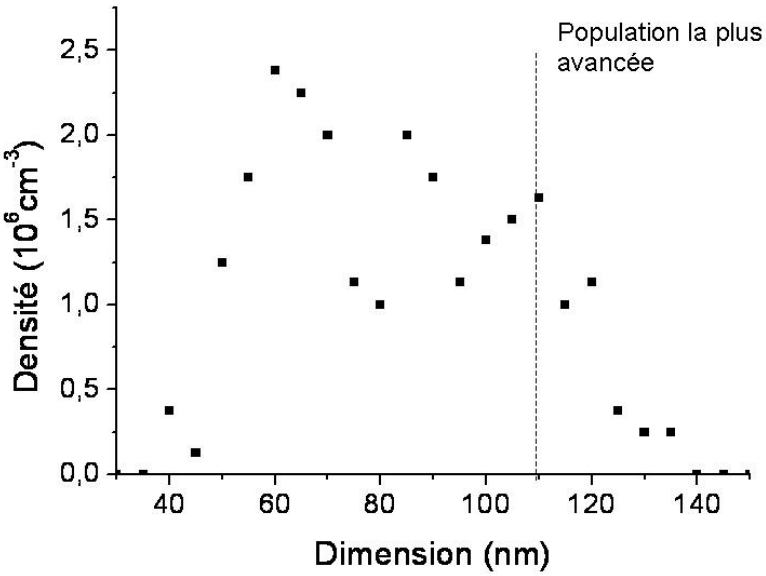


FIGURE 4.18 – Exemple de la détermination de la dimension de la population la plus avancée en taille sur un échantillon ayant subi trois cycles de recuits. On mesure ici une dimension de $110\,nm$ soit un rayon de $55\,nm$.

En considérant cela, on peut estimer une dimension moyenne de cette population pour les différents cycles par lecture graphique d'après les distributions en tailles obtenues par LST (cf. fig. 4.2). Ces valeurs sont reportées dans le tableau 4.2, l'incertitude associée à ces mesures a été estimé à $\approx 10\%$.

Nombre de cycles	1	3	5
Diamètre (nm)	60	110	140
Rayon (nm)	30	55	70

TABLE 4.2 – Valeurs des dimensions de la population la plus âgée, obtenue par lecture graphique, en fonction du nombre de cycles de recuits.

Dans un premier temps, nous faisons l'hypothèse que seuls les paliers haute température influent sur le grossissement des précipités. Ainsi, dans cette hypothèse, un

précipité ayant subi n recuits de durée t est équivalent à un précipité ayant subi un recuit d'une durée nt. Les temps de recuit considérés pour les précipités sont donc des multiples de la durée d'un palier, soit $2\,h30\,min$. Nous comparons donc ces mesures à la courbe de croissance théorique, obtenue par notre modèle, d'un précipité soumis à un recuit unique.

La figure 4.19 montre la comparaison entre les dimensions relevées par cette méthode et les courbes de croissances théoriques de précipités de types SiO et SiO_2 selon le modèle de Ham modifié.

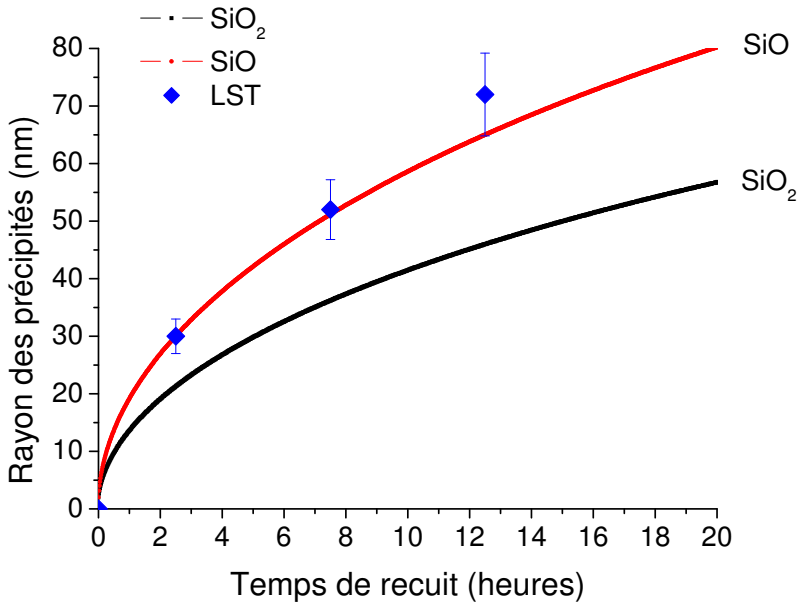


FIGURE 4.19 – Comparaison entre les résultats obtenus par LST (en bleu) et le modèle de Ham modifié pour des précipités de type SiO_2 (en noir) et SiO (en rouge).

Il n'existe de bonne corrélation entre les résultats obtenus par LST et le profil de croissance simulé que pour la composition SiO ou une composition très proche.

Les simulations réalisées ici décrivent la croissance d'un précipité au cours d'un palier à $1000°C$. Or ici, il ne s'agit pas d'un palier mais de plusieurs cycles de recuits, l'effet des rampes doit aussi être pris en compte. En effet, en ne considérant que le palier on obtient une longueur de diffusion $\lambda_{ox} \approx 3,34\,\mu m$ alors qu'en considérant l'ensemble du procédé on obtient $\lambda_{ox} \approx 3,77\,\mu m$ ce qui constitue un écart de l'ordre de 10%.

Cet écart n'étant pas négligeable, considérons maintenant l'évolution d'un précipité soumis à des cycles de recuits comprenant des rampes et des paliers.

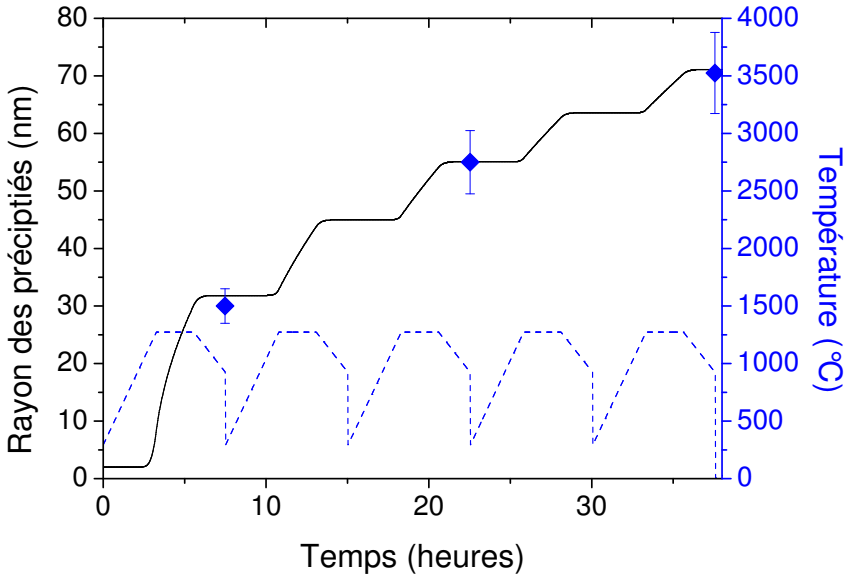


FIGURE 4.20 – Évolution d'un précipité de type SiO soumis à des cycles thermiques. En ligne continue la courbe de croissance théorique du précipité, en losanges les valeurs expérimentales obtenues par LST et en ligne discontinue les cycles de recuits.

Nous comparons désormais les dimensions mesurées pour la population la plus avancée en taille à la courbe théorique de croissance tenant compte des rampes de montée et descente en température (paliers sur la figure 4.20). Un cycle complet s'étale alors sur une durée de $7\,h30\,min$. Comme le montre la figure 4.20, l'effet des rampes n'est pas négligeable et leur prise en compte permet d'obtenir une bien meilleure corrélation avec les mesures LST. Ainsi, les défauts peuvent atteindre une dimension plus importante que dans le cas d'un seul recuit. Plus le nombre de cycles augmente et plus l'effet des rampes sur la dimension des défauts est important.

En considérant que la population de défauts, nucléée lors du premier recuit, grossit de manière continue et se retrouve logiquement en tête des distributions obtenues pour trois et cinq cycles, il a été possible de décrire l'évolution de sa dimension moyenne par le modèle élaboré plus haut. Cette évolution ne peut être décrite correctement qu'en

considérant une stœchiométrie SiO.

Utilisons ce modèle pour décrire l'ensemble des distributions obtenues par LST. En considérant que chaque cycle entraine la nucléation d'une nouvelle population on a alors n populations après le n^{ieme} cycle, dont l'évolution est similaire à celui de la première population nucléée. Cependant la concentration en oxygène interstitiel diminue au cours du temps, les courbes de croissance de chaque population ne sont donc pas strictement superposables.

En considérant cela, il est possible de représenter l'évolution des différentes populations nucléées au cours des cycles (cf. fig. 4.21).

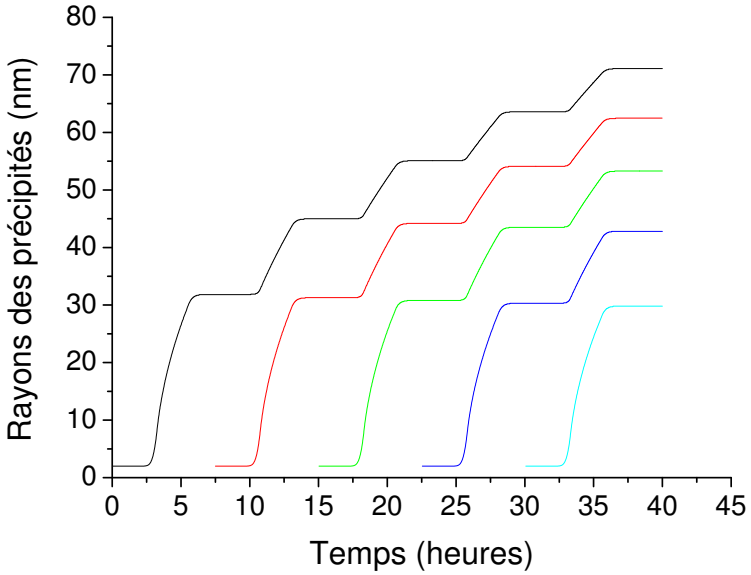


FIGURE 4.21 – Évolution du rayon des précipités de type SiO, selon le modèle de Ham modifié, en fonction de l'instant de nucléation. Précipités nucléés lors du premier cycle (en noir), précipités nuclées lors du second cycle (en rouge), précipités nuclées lors du troisième cycle (en vert), précipités nuclées lors du quatrième cycle (en bleu) et précipités nuclées lors du cinquième cycle (en bleu clair).

4.4 Mise à l'épreuve du modèle

Pour simuler les distributions de populations obtenues par la technique LST nous avons positionné le centre des gaussiennes sur les valeurs prévues par le modèle (cf.fig. 4.22).

Par exemple, pour un temps de $22\,h30\,min$, soit trois cycles, le modèle prévoit trois populations dont les rayons sont de $32\,nm$, $45\,nm$ et $55\,nm$ respectivement de la plus jeune à la plus ancienne, donc des dimensions de 64, 90 et $110\,nm$ respectivement. La largeur à mi-hauteur des gaussiennes a été fixée à $10\,nm$ pour l'ensemble de celles-ci, ce qui correspond environ à la largeur à mi-hauteur de la distribution obtenue par LST pour un cycle de recuit donc pour une population.

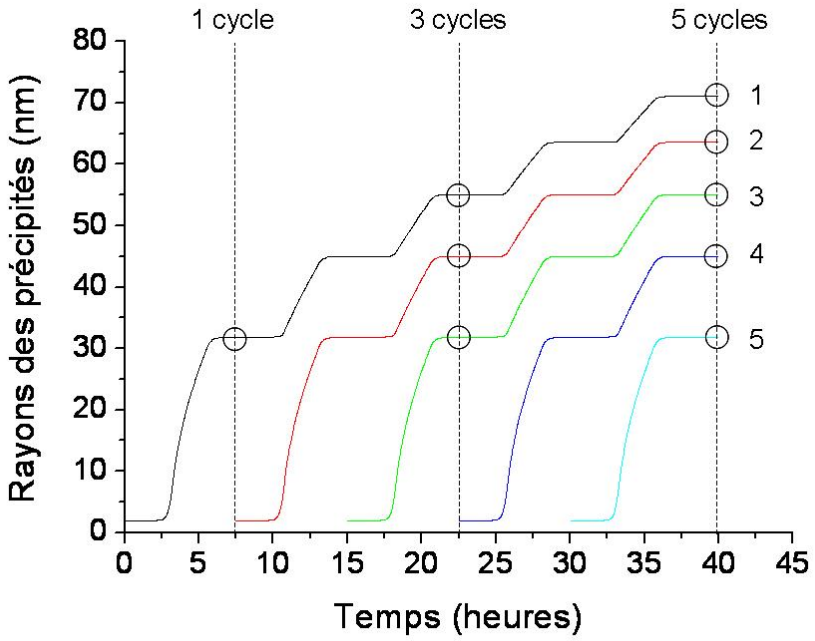


FIGURE 4.22 – Évolution du rayon des précipités de type SiO, selon le modèle de Ham modifié, en fonction de l'instant de nucléation.

Une fois les positions des gaussiennes et leur largeur à mi-hauteur définies, nous avons utilisé le logiciel Origin qui affine ces valeurs et détermine leur hauteur de manière à obtenir la meilleur corrélation qui soit avec les distributions expérimentales. Les résultats obtenus pour SiO sont présentés sur les figures 4.23, 4.24 et 4.25.

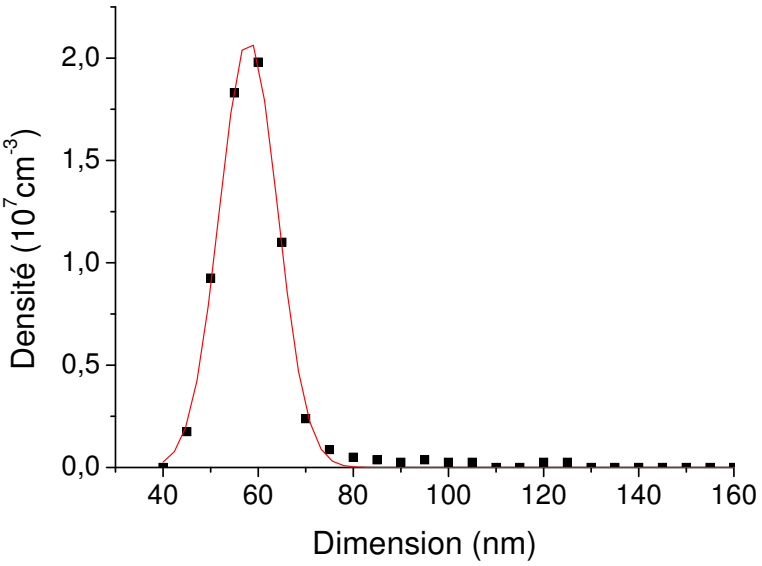


FIGURE 4.23 – Comparaison entre modélisation et résultats expérimentaux pour un cycle de recuit pour des précipités de type SiO.

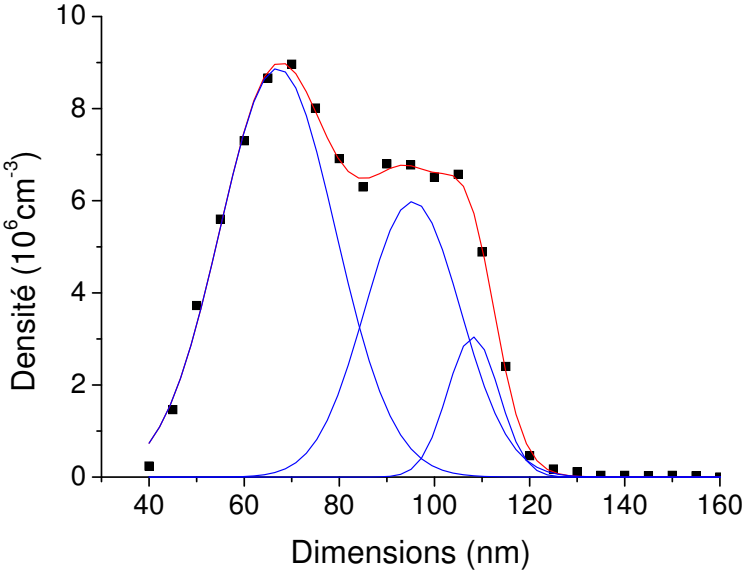


FIGURE 4.24 – Comparaison entre modélisation et résultats expérimentaux pour trois cycles de recuits pour des précipités de type SiO.

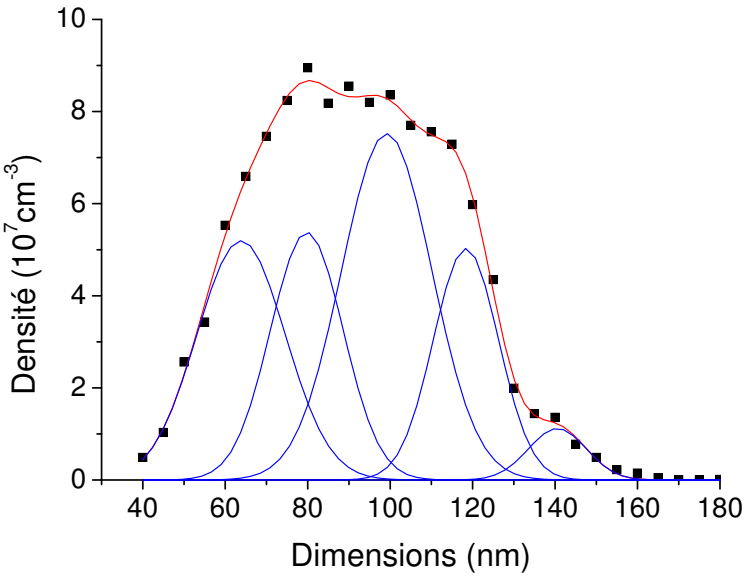


FIGURE 4.25 – Comparaison entre modélisation et résultats expérimentaux pour cinq cycles de recuits pourt des précipités de type SiO.

On remarque qu'il existe un très bon accord entre les simulations pour SiO et les données expérimentales et que la hauteur des gaussiennes diffère légèrement pour les populations nucléées au cours des recuits. On peut expliquer ce dernier point en notant que la croissance des précipités s'accompagne de l'émissions de dislocations qui constituent des sites préférentiels pour la nucléation de nouveaux précipités. Ainsi, on comprend que la nucléation des premiers précipités soit plus difficile que celle des populations suivantes et ainsi de suite. Pour cinq cycles cependant, on observe une diminution de la hauteur de pic pour les populations les plus jeunes. La diminution de la concentration en oxygène interstitiel ainsi que l'injection d'atomes auto-interstitiels par l'oxyde de surface, peuvent expliquer le ralentissement de la nucléation.

Une modélisation similaire a été utilisée pour une stœchiométrie de type SiO_2(cf. fig. 4.26). La position des gaussiennes, dans ce cas, ne permet pas de simuler les profils obtenus expérimentalement par LST. Ces résultats, associés aux mesures EDX réalisées qui montraient une composition Si/O de 50/50 des précipités, permettent d'avancer que la stœchiométrie de ces derniers est proche de SiO et non de SiO_2.

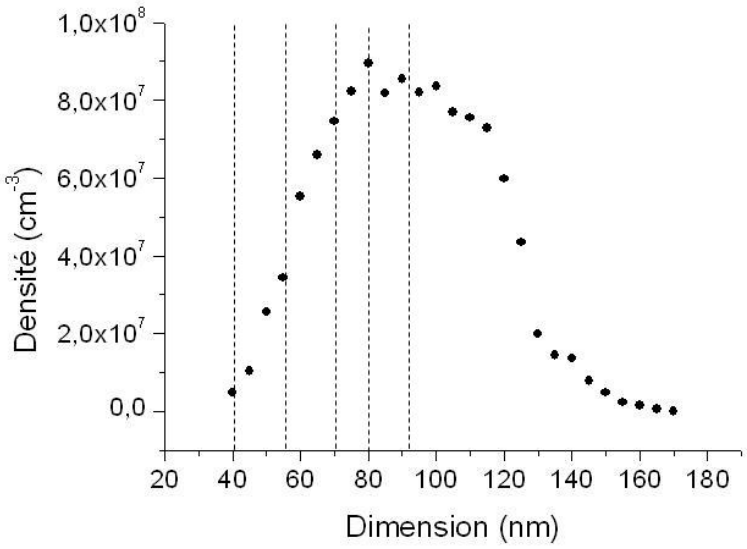


FIGURE 4.26 – Comparaison entre modélisation et résultats expérimentaux pour cinq cycles de recuits pour des précipités de type SiO_2. Les lignes verticales discontinues représentent la position des gaussiennes prévues par le modèle pour une stœchiométrie de type SiO_2.

∘ Pertinence du modèle

Le modèle développé montre qu'il n'est possible de simuler les profils expérimentaux que dans le cas de la stœchiométrie SiO. En considérant que les profils expérimentaux ont été simulés à l'aide de gaussiennes, il est légitime de se demander s'il n'existe pas plusieurs solutions permettant d'obtenir un bon accord avec les distributions expérimentales.

- Il a été établi que chaque cycle se composait d'une étape de nucléation et d'une étape de croissance, menant ainsi à la présence de n populations pour n cycles de recuits. Posons donc le nombre de gaussiennes d'une distribution à analyser comme étant connu et fixe.

- La largeur à mi-hauteur des gaussiennes vient du fait que la longueur de diffusion $L = \sqrt{Dt}$ est une donnée statistique. L'évolution du rayon des précipités, limitée par la diffusion de l'oxygène, est donc aussi un phénomène statistique. Cette valeur a été initialisée à $10\,nm$ pour chaque gaussienne ce qui correspond à la largeur à mi-hauteur

de la distribution obtenue pour un cycle de recuit.

- La hauteur des gaussiennes dépend de la nucléation, celle-ci pouvant varier au cours du temps (évolution de la sursaturation en défauts ponctuels et en oxygène interstitiel) la valeur ne peut être fixée. En pratique la hauteur des gaussiennes est limitée par la distribution à simuler et ne peut donc pas prendre n'importe quelle valeur.

En considérant les rayons prévus par le modèle, il a été possible de simuler les profils obtenus avec un très bon accord. Les corrections apportées par le logiciel sur les valeurs imposées (largeur à mi-hauteur et position des gaussiennes) restent relativement faibles (cf. tableau 4.3). Ces variations correspondent à un écart maximal de $3\,nm$ par rapport au rayon prévu, ce qui est correspond à une erreur de $2-6\%$. La largeur à mi-hauteur des gaussiennes calculée par le logiciel est de $\approx 15\,nm$.

Population	1	2	3	4	5
Diamètre théorique (nm)	60	85	105	122	138
Diamètre expérimental (nm)	64	80	99	119	141
Écart relatif (%)	6	6	6	2,5	2

TABLE 4.3 – Tableau comparatif entre les dimensions des précipités obtenues par le modèle et celles obtenues expérimentalement par LST.

Pour déterminer quel est l'apport de ce modèle nous avons simulé les distributions expérimentales en considérant les résultats obtenus par le modèle de Ham original, puis par le modèle de Ham corrigé mais ne prenant pas en compte l'effet des rampes. Dans les deux cas, il n'a pas été possible de simuler les distributions expérimentales. La figure 4.27 montre un exemple de simulation réalisée en utilisant les dimensions prévues par le modèle de Ham dit "corrigé" (prenant en compte la perte d'oxygène interstitiel mais pas les rampes de montée/descente en température) soit : 52, 73, 90, 105 et $118\,nm$.

La simulation réalisée présente des gaussiennes de largeur à mi-hauteur très différentes les unes par rapport aux autres, en particulier, l'une d'entre elle s'étend d'un bord à l'autre de la distribution, soit une largeur à mi-hauteur $\approx 70\,nm$. La simulation obtenue avec le modèle dit "corrigé" n'est donc pas représentative de la réalité.

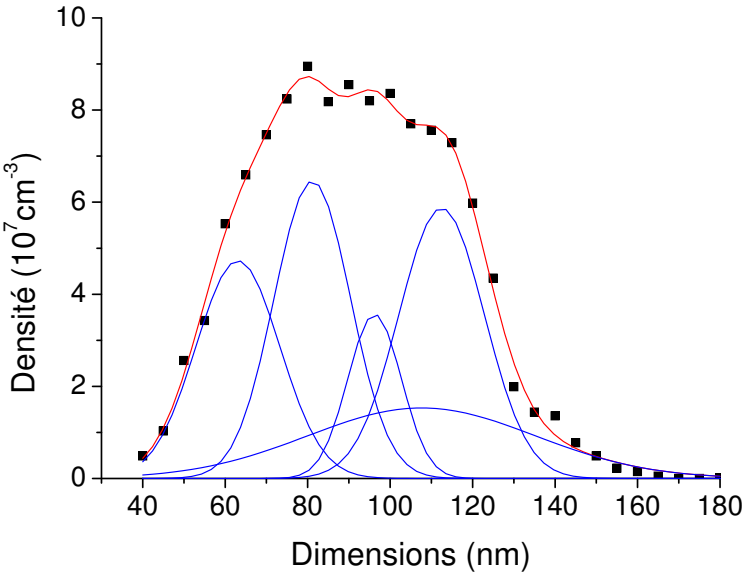


FIGURE 4.27 – Comparaison entre résultats expérimentaux et modélisation pour cinq cycles de recuits, en considérant la croissance de précipités de type SiO selon le modèle de Ham "corrigé".

La précision nécessaire pour pouvoir obtenir un bon accord entre profil expérimental et simulé nécessite donc la prise en compte de différents paramètres : les mécanismes de nucléation/croissance, la stœchiométrie, la perte d'oxygène interstitiel au cours du temps et la prise en compte de l'effet des rampes.

Les mesures expérimentales réalisées par LST, chimie et IRTF ont permis de mettre en évidence l'existence de phénomènes de nucléation/croissance lors des cycles de recuits. Ces phénomènes ont été observés et décris à l'échelle d'une plaquette. Nous nous proposons maintenant de décrire ces phénomènes et leur manifestation à l'échelle nanométrique.

4.5 Mécanismes nucléation/croissance à l'échelle nanométrique

Nous décrivons ici, en nous appuyant sur les mécanismes identifiés à l'échelle macroscopique, comment se forme le système complexe de défauts d'empilement observé au

chapitre §3.6.2.

La croissance d'un précipité, lors d'un palier haute température, s'accompagne de l'éjection d'atomes auto-interstitiels. Lorsque la quantité d'atomes émise par le précipité devient trop importante, ces derniers se condensent pour former un défaut d'empilement extrinsèque bordé par par une dislocation de type Frank.

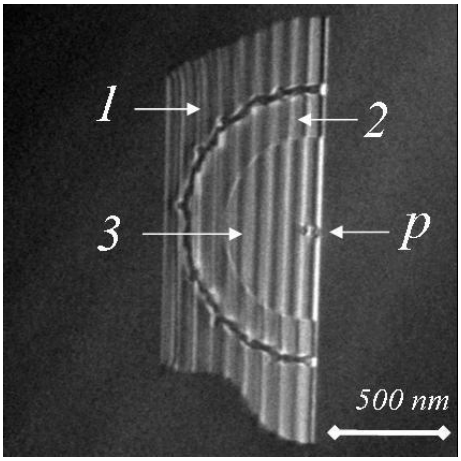


FIGURE 4.28 – Défauts d'empilement observés par microscopie électronique en transmission en champ clair en axe de zone [001].

Dans le cas de cycles, ce palier haute température est suivi par une rampe de descente en température puis par une rampe de montée. Considérant qu'il a été établi que les températures intermédiaires, telles que celles des rampes, favorisent la germination de nouveaux précipités alors que les paliers haute température favorisent le grossissement des précipités existants et que les boucles de dislocations constituent des sites préférentiels de précipitation [79], on comprend que celle-ci se retrouve décorée par les précipités nucléés pendant les rampes successives.

Le palier haute température suivant permet la croissance à la fois du précipité initial et des précipités décorant la dislocation. La croissance de ces derniers entraine alors l'étalement du premier défaut d'empilement tandis que celle du précipité initial permet la nucléation d'un second défaut d'empilement dans le même plan que le premier. Le passage successif de deux défauts d'empilement extrinsèques présente alors le contraste d'un défaut d'empilement intrinsèque. En effet la configuration obtenue après l'ajout de deux plans dans la structure ABCABC est similaire à celle obtenue par le

retrait d'un seul plan.

Bien que d'autres dislocations soit nucléées, on constate que seule la première émise est décorée. On peut raisonnablement penser que la présence des précipités (initial et ceux décorant la dislocation) a localement appauvri la matrice en oxygène empêchant ainsi la précipitation sur les autres dislocations. Ce mécanisme permet alors d'expliquer pourquoi seule la dislocation centrale est décorée.

Le mécanisme décrit ici est représenté par la figure 4.29.

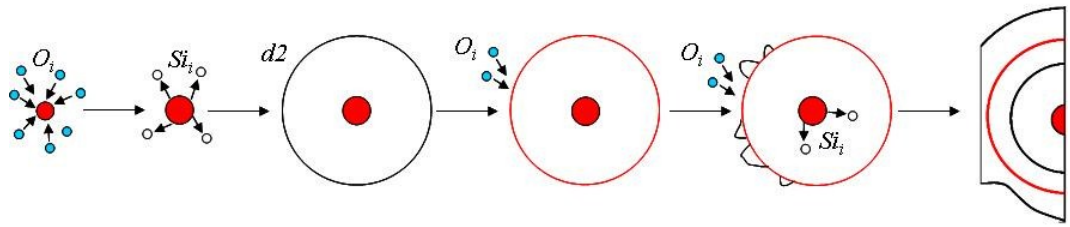


FIGURE 4.29 – Mécanisme mis en jeu lors de cycles de recuits haute température. Précipités d'oxyde de silicium en rouge, atomes d'oxygène en bleus, atomes de silicium en cercles noirs, dislocations en lignes noires et dislocation décorée en ligne rouge.

Les observations réalisées par MET à l'échelle nanoscopique permettent de confirmer les résultats obtenus par LST et chimie à l'échelle macroscopique tout en précisant les effets des différentes étapes des cycles (rampes et paliers) et en décrivant les mécanismes mis en jeu.

4.6 Généralisation du modèle

Le modèle établi plus haut décrit bien l'évolution d'un précipité dans nos conditions expérimentales. Celui-ci repose sur un mécanisme de croissance, limité par la diffusion de l'oxygène Rappelons ses limites :

- Les précipités s'approchent d'une morphologie sphérique.

- Les précipités sont isolés, c'est à dire que l'on peut négliger l'interaction entre précipités voisins.

◦ Les limites du modèle

Dans le cas étudié ici, pour un temps suffisamment long, ici $\approx 90\,h$ de palier à $1000°C$, la concentration en oxygène interstitiel atteindrait la valeur de sa solubilité limite, la croissance des populations s'arrêterait alors. L'ensemble des populations atteindrait alors une valeur limite à partir de laquelle il n'y aurait plus de phénomène de croissance. Cependant, on peut raisonnablement penser que l'existence de plusieurs populations de précipités, de dimensions différentes, va conduire à un murissement des plus grosses populations (en termes de tailles) par un mécanisme de type *murissement d'Ostwald*.

La réalisation d'échantillons ayant subi un nombre de cycles relativement important (≥ 36) pourrait permettre de confirmer cette hypothèse.

Le fait de prendre en compte la perte d'oxygène au cours du temps permet de mieux décrire l'évolution d'un précipité et permet aussi de savoir à quel instant se produit le changement de type de croissance des précipités.

Nous allons maintenant tester le modèle dans deux cas extrêmes : une forte perte d'oxygène interstitiel et une forte densité de défauts.

◦ Étude comparative avec les résultats de la bibliographie

⋆ Cas limite des longs temps de recuit

Pour s'assurer de la robustesse de notre modèle, nous avons tenté d'élargir ses applications à d'autres cas expérimentaux que les nôtres, trouvés dans la littérature. Nous présentons ici les résultats obtenus par K. Sakai [29]. Il s'agit de l'étude de la croissance de précipités lors d'un recuit unique, en fonction de la durée de ce dernier, dans des conditions légèrement différentes des nôtres : une température de recuit de $1050°C$, une concentration initiale en oxygène interstitiel de $1,4.10^{18}\,at.cm^{-3}$ et de $0,7.10^{18}\,at.cm^{-3}$ après $120\,h$ de recuit.

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 4.30, là aussi les stœchiométries SiO et SiO_2 ont été comparées aux résultats expérimentaux.

Il existe une très bonne corrélation entre les résultats de K. Sakai et le modèle,

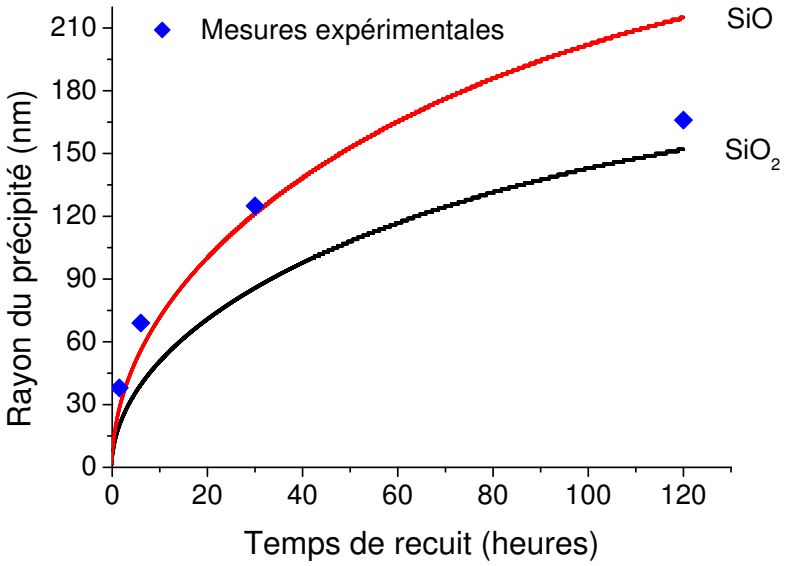


FIGURE 4.30 – Comparaison entre le modèle de Ham modifié et les mesures faites dans la littérature par Sakai. En bleu les mesures expérimentales réalisées par Sakai [29].

pour une stœchiométrie de type SiO. On note cependant que, pour un recuit relativement long ($\approx 120\,h$), le modèle prévoit un rayon plus important que celui obtenu expérimentalement. Plusieurs hypothèses peuvent être faites pour expliquer cet écart :

- Les mesures IRTF étant des mesures globales, la perte d'oxygène interstitiel n'est peut être pas parfaitement uniforme. Ainsi on peut imaginer que, pour de longs temps de recuits (ou un grand précipité), il y ait un appauvrissement local de la matrice plus important donc un ralentissement (ou arrêt) de la croissance.

- La densité de défauts présents dans cet échantillon n'étant pas connu, il n'est pas possible de déterminer la distance moyenne entre deux précipités. On peut supposer que le caractère isolé de ceux-ci n'est pas valable pour l'ensemble du recuit présenté ici, ce qui induirait une modification du type de croissance et donc un ralentissement de celui-ci.

- Enfin, un changement de stœchiométrie pourrait avoir lieu pour de longs temps de recuits ou lorsque la concentration en oxygène interstitiel diminue, et donc que le taux de croissance ralentit. En effet la phase SiO_x théoriquement la plus stable est SiO_2.

On peut cependant penser que, lorsque le taux de croissance est important ou lorsque le précipité est petit, il se trouve dans un état métastable, favorisant la stœchiométrie SiO.

⋆ Cas limite d'une très forte densité de défauts

Nous discutons ici de résultats obtenus par Ch. Bergmann de l'institut *Crystallography and Structural Physics* d'Allemagne [80]. Il s'agit d'une étude menée par diffraction des rayons X pour caractériser l'évolution de précipités pendant un recuit à $1000°\,C$. Les échantillons utilisés viennent de plaquettes de silicium de type Cz contenant une très grande densité de défauts ($\approx 10^{12} - 10^{13}\,cm^{-3}$) et une concentration en oxygène interstitiel $\approx 7.10^{17}\,cm^{-3}$. Les résultats obtenus par diffraction des rayons X montrent une dimension moyenne des précipités obtenus après $20\,h$ de recuit à $1000°\,C$ de $\approx 6\,nm$.

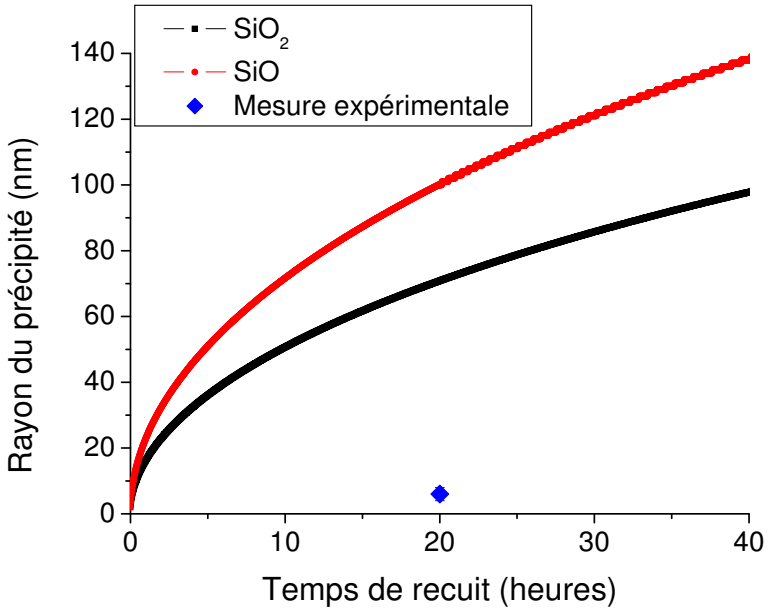


FIGURE 4.31 – Comparaison entre le modèle de Ham modifié et les mesures faites par Ch. Bergmann. En bleu les mesures expérimentales réalisées par Ch. Bergmann à l'institut *Crystallography and Structural Physics* d'Allemagne [80].

La comparaison entre les résultats obtenus expérimentalement et ceux modélisés (cf. fig. 4.31) montre que le modèle ne s'applique pas au cas étudié ici. La différence majeure entre ces résultats et ceux que nous avons obtenus, vient de la densité de

défauts présents. Dans le cas étudié ici, la distance moyenne entre deux précipités, $d \approx 1\,\mu m$, est très inférieure à la longueur de diffusion de l'oxygène $\lambda_{ox}^{20\,h} \approx 10\,\mu m$. La croissance selon un modèle de type *Ham* ne peut donc plus s'appliquer. Il convient d'utiliser un modèle de coalescence (cf. §1.2.2) du type :

$$\frac{dr}{dt} = \frac{4}{27} \times \frac{C_{ox}^*}{C_p - C_{ox}^*} \times \frac{R_0 D}{r_{moy}^2} \tag{4.10}$$

La figure 4.32 montre la comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux prévus pour une croissance se faisant selon un mécanisme de type *murissement d'Ostwald*.

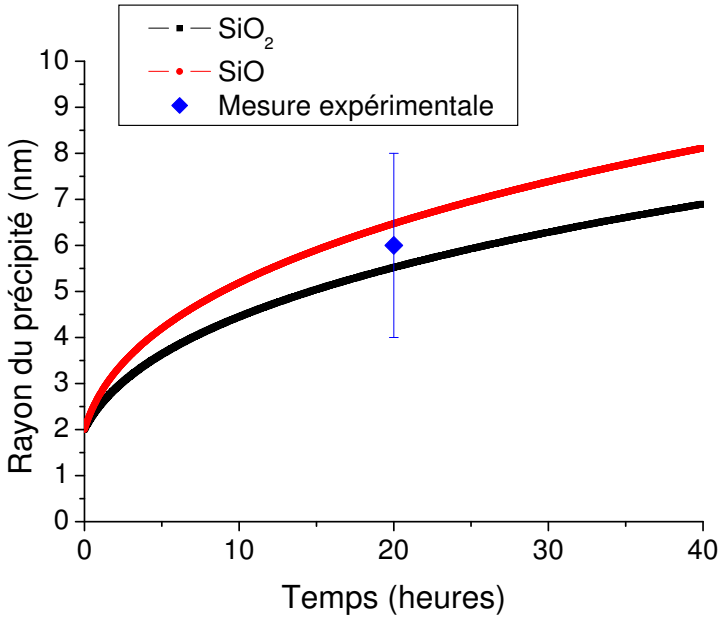


FIGURE 4.32 – Comparaison entre le modèle de coalescence et les mesures faites dans la littérature. En bleu les mesures expérimentales réalisées par Bergamnn de l'institut *Crystallography and Structural Physics* d'Allemagne [80].

Il existe une bonne corrélation entre les résultats expérimentaux et le modèle de coalescence. La croissance se faisant relativement lentement, pour ces dimensions là, la différence de rayon que l'on obtient pour SiO et SiO_2 est faible. Il n'est donc pas possible de déterminer, dans ce cas, s'il s'agit d'une ou l'autre des stœchiométries. Ce résultat, bien qu'il ne renforce pas l'hypothèse d'une stœchiométrie SiO ne la contredit pas.

◦ Extension : modèle hybride

Les résultats des simulations, montrent que le modèle développé décrit, avec un excellent accord, les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette thèse ainsi que quelques résultats de la littérature. L'utilisation d'un modèle de croissance limité par la diffusion de l'oxygène, limite cependant l'étude aux cas de précipités isolés et aux cas où la sursaturation en oxygène est importante. Pour les autres cas, il convient de prendre en considération non plus un modèle de croissance de type Ham mais plutôt un modèle murissement d'Ostwald.

Une approche permettant d'élargir le champ d'application de ce modèle serait d'écrire le taux de croissance d'un précipité comme étant une combinaison linéaire des deux mécanismes :

$$\frac{dr}{dt} = a \times \frac{D}{r}\frac{C_m(t) - C^*_{ox}}{C_p - C^*_{ox}} + b \times \frac{4}{27} \times \frac{C^*_{ox}}{C_p - C^*_{ox}} \times \frac{R_0 D}{r^2_{moy}} \tag{4.11}$$

dans laquelle le premier terme du membre de droite décrit une évolution du rayon selon une loi de Ham et le second terme décrit une évolution selon un modèle de coalescence. Les termes a et b pondérant chacun de ces comportements dépendent de divers paramètres, qui doivent êtres, la sursaturation en oxygène interstitiel, la densité de défauts et la longueur de diffusion de l'oxygène pendant le recuit. La détermination de l'expression des paramètres a et b pourrait permettre l'établissement d'un modèle unique s'adaptant alors à une large gamme de cas expérimentaux.

Nous proposons ici une idée de méthodologie pour déterminer la forme de a et b, basée sur le suivi de l'évolution de deux populations de défauts, de dimensions différentes, dans des conditions particulières. Pour cela, il serait par exemple possible, en travaillant sur une plaquette de silicium de type Cz de concentration en oxygène interstitiel $\approx 10^{18}\, cm^{-3}$, de :

- Nucléer une première population p_1 en densité $\approx 5.10^8\, cm^{-3}$
- Faire grossir cette population jusqu'à $\approx 30 - 40\, nm$
- Couper la plaquette en quatre parts
- Réaliser un recuit sur chacune de ces parts, comprenant une rampe de montée

permettant la nucléation d'une population p_2 en densité $\approx 5.10^8\, cm^{-3}$ puis un palier à $1000°C$ de 1, 4, 8 et $24\, h$ respectivement.

Dans de telles conditions la distance moyenne entre deux précipités, d, serait de $\approx 10\, \mu m$, on aurait alors : $\lambda_{ox}^{1\,h} \ll d$, $\lambda_{ox}^{4\,h} \leq d$, $\lambda_{ox}^{8\,h} \approx d$ et $\lambda_{ox}^{24\,h} \geq d$.

Pour chacun des quatre échantillons ainsi réalisé, la croissance des précipités se ferait selon la loi décrite plus haut (cf. eq.4.11). Ainsi, par exemple, le grossissement de la population p_1 serait à la fois lié à la consommation d'oxygène présent dans la matrice mais aussi à la consommation de l'oxygène présent dans les précipités de la population p_2. La mesure du rayon des précipités permettrait alors de déterminer l'impact de la densité de défauts sur a et b.

Une expérience similaire réalisée avec des plaquettes contenant une quantité d'oxygène interstitiel faible ($\approx C_{ox}^*$) pourrait permettre de déterminer l'impact de la concentration en oxygène sur a et b.

La prise en compte de ce phénomène de coalescence peut, de plus, apporter un élément quant aux variations de densité des différentes populations observées dans notre cas. Tout d'abord, la première population est nucléée puis grossit. Le grossissement de cette population de défauts s'accompagne de l'émission de dislocations qui constituent des centres de nucléation, phénomène que nous avons observé par MET. La seconde population est donc nucléée plus facilement que la première, ce qui explique qu'elle se trouve en densité plus importante. Dans notre cas, il en est de même pour la troisième population. Au delà de trois cycles, la diminution de la sursaturation en oxygène interstitiel ainsi que l'augmentation de la densité de défauts pourrait induire un phénomène de coalescence, ce qui expliquerait pourquoi les populations suivantes n'apparaissent qu'en plus faible quantité.

4.7 Résumé

Les résultats obtenus par les différentes méthodes d'analyses ont montré que la réalisation répétée d'un même procédé, ici un recuit oxydant à haute température, influait sur la densité et la dimension des défauts, les rampes de montée et descente en température consistant en une étape de nucléation et les paliers haute température consistant en une étape de grossissement des précipités. Les précipités observés ont la forme d'un cuboctaèdre et présentent une stœchiométrie proche de SiO contrairement à ce qui a longtemps été avancé dans la littérature. Le développement des précipités s'accompagne de l'émission de dislocations et de la nucléation de défauts d'empilement extrinsèques, liés à la condensation d'atomes auto-interstitiels émis par les précipités lors de leur croissance et amplifiés par ceux émis par la couche d'oxyde de surface. En outre, lorsque le nombre de cycles augmente, des systèmes de défauts de plus en plus complexes apparaissent.

L'évolution des précipités a été modélisée en utilisant un modèle de Ham, modifié pour tenir compte de l'appauvrissement de la matrice en oxygène interstitiel. La prise en compte de l'effet des rampes sur le grossissement des précipités s'est aussi avéré être un facteur important. En considérant que chaque cycle nucléait une population et faisait grossir cette dernière, ainsi que celles déjà présentes, les distributions en tailles de défauts, obtenues par LST, ont pu être expliquées. La robustesse de ce modèle, ainsi que ses limites, ont été discutées et des propositions, visant l'amélioration de celui-ci, ont été faites.

Conclusion et perspectives

L'étude menée au cours de cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet Optimisation des Plaquettes Tests pour l'Industrie de la Microélectronique (OPTIM). Ce projet porté par la société *Rockwood Wafer Reclaimer*, est un partenariat entre le ministère de l'industrie DGCIS, la région PACA, l'institut IM2NP et les grandes entreprises de la zone de Rousset : *Kemesys*, *Winlight System*, *ST Microelectronics* et *Atmel* devenue *LFoundry*.

Le principal enjeu était de comprendre comment évoluent les défauts et notamment les précipités de SiO_x au cours des cycles de recuits de manière à pouvoir prévoir la durée de vie d'une plaquette test et ainsi optimiser son utilisation et son recyclage. Parmi l'ensemble des procédés existants, c'est un procédé de recuit haute température sous atmosphère oxydante qui a été choisi. En effet ces procédés sont connus pour être non seulement les plus répandus mais aussi et surtout parmi les plus dégradants.

Pour cela un panel d'échantillons de deux fournisseurs a été traité. Pour des raisons techniques, il n'a pas été possible de suivre l'évolution au cours du temps de ces échantillons ; l'hypothèse a donc été faite que les échantillons venant d'un même fournisseur étaient similaires. Ainsi dix échantillons dits *prime*, d'un fournisseur A, ont été sélectionnés. Deux d'entre eux n'ont pas subi de traitement, deux autres ont subi un cycle, les deux suivants trois cycles, deux autres cinq cycles et les deux restants dix cycles.

Dans le cas du fournisseur B, pour diverses raisons, seules les étapes *prime*, un recuit et trois cycles ont pu être réalisées.

Les résultats obtenus par *LST* et attaque chimique ont montré que la densité de défauts, ainsi que la dimension moyenne de ceux-ci, augmentaient avec les cycles. Les distributions en taille de défauts, obtenues par LST, ont montré que celles-ci se complexifiaient au cours des cycles de recuits, passant d'une seule gaussienne pour un cycle, à des distributions composées de plusieurs gaussiennes.

Ces résultats montrent que les cycles de recuits induisent à la fois la nucléation de nouvelles populations de défauts lors des rampes et le grossissement des populations déjà présentes lors des paliers haute température. L'observation de systèmes de défauts relativement complexes a aussi mis en évidence ces différentes étapes successives de nucléation et de croissance.

En outre, contrairement à un recuit unique, où les conditions initiales sont fixées (répartition des défauts ponctuels et des germes de précipités), dans le cas de cycles de recuits oxydants, celles-ci varient d'une étape à l'autre. En effet, lors d'un cycle n, l'éjection d'atomes auto-interstitiels n'impacte pas la nucléation puisque celle-ci se fait à basse température donc à faible épaisseur d'oxyde ; cependant, lors des rampes suivantes la présence de ces atomes auto-interstitiels va entrainer une modification de la répartition des défauts ponctuels et donc de la nucléation.

Les observations réalisées par microscopie électronique en transmission ont permis de déterminer la nature des défauts présents dans les échantillons. Il s'agit essentiellement de précipités d'oxyde de silicium mais également, de boucles de dislocations et de défauts d'empilement de nature extrinsèque. Des systèmes relativement simples apparaissent pour les premiers cycles mais se compliquent rapidement avec l'augmentation du nombre de cycles.

L'ensemble des précipités observés au cours de cette thèse présentent une morphologie d'octaèdre tronqué dont les faces sont de type 111, 110 et 100, plans de plus basse énergie dans la matrice de silicium. Les analyses EDX associées à ces précipités ont montré que la stœchiométrie de ces précipités est plus proche de SiO que de SiO_2

comme cela a longtemps été supposé.

Des mesures par IRTF ont montré que la concentration en oxygène interstitiel diminuait au cours des cycles de recuits. Cette diminution a pu, en première approximation, être décrite par une fonction linéaire diminuant la concentration. La d'oxygène interstitiel au cours du temps, principalement due à sa consommation par les précipités d'oxyde de silicium, réfute l'une des hypothèses du modèle de Ham, qui est que la matrice ne s'appauvrit pas en oxygène interstitiel au cours du temps. Cette décroissance a été prise en compte et insérée dans le modèle de Ham de manière à obtenir un modèle plus proche de la réalité.

L'évolution d'une population de précipités a été modélisée par le modèle de Ham modifié, c'est-à-dire tenant compte de la variation d'oxygène interstitiel au cours du temps. Les valeurs $x = 1$ et $x = 2$ pour la stœchiométrie SiO_x ont été mises à l'épreuve et une bonne corrélation ne peut être obtenue entre les résultats expérimentaux et simulés que pour SiO, avec cependant un écart croissant avec le nombre de cycles, le modèle prédisant des valeurs inférieures à celles mesurées expérimentalement. En ne considérant pas seulement le palier haute température mais aussi les rampes de montée et descente en température le calcul a été affiné et a permis d'obtenir une excellente corrélation avec les résultats expérimentaux, toujours uniquement pour SiO.

En supposant que chaque nouveau cycle permet la nucléation d'une nouvelle population de défauts, de taille moyenne $2\,nm$ et en considérant la quantité d'oxygène disponible au moment de la nucléation, l'ensemble des n populations nucléées au cours de n cycles a pu être prédit par le modèle décrit plus haut.

Il a ainsi été possible de décrire les distributions en tailles de défauts obtenues expérimentalement par *LST*. Là aussi ces descriptions n'ont été cohérentes avec les résultats expérimentaux que pour une stœchiométrie de précipités de type SiO.

L'ensemble de ces résultats, obtenus dans le cas de recuits oxydants à haute température, constituent un premier pas dans l'étude du comportement des défauts lors

de cycles. La robustesse du modèle a été testée en comparant les prédictions faites par celui-ci et les résultats obtenus par d'autres équipes dans différentes conditions. Ces comparaisons nous ont permis de valider le modèle tel que nous l'avons développé et d'en déterminer les limites.

Une série de nouvelles études pourrait apporter de nouvelles informations permettant de confirmer les résultats obtenus ici et d'affiner notre modèle :

- la contribution de l'oxyde de surface joue un rôle important sur la répartition axiale des précipités ; aussi une étude similaire réalisée avec différentes épaisseurs d'oxyde pourrait permettre de mieux décrire l'effet d'une injection d'atomes autointerstitiels sur la précipitation ;

- les cycles de nitruration sont également très répandus dans l'industrie microélectronique ; une étude similaire à la notre, réalisée sous atmosphère azotée, permettrait de décrire l'impact de l'injection de lacunes sur la répartition des précipités et sur la nucléation d'autres défauts étendus, résultants ici de la sursaturation en atomes autointerstitiels (défauts d'empilement, boucle de dislocations) ;

- enfin une étude *in situ* par microscopie électronique pourrait permettre d'observer de façon directe les étapes de nucléation/croissance déduites des mesures globales de cette étude.

Annexe : Composition des différentes solutions d'attaque chimique

Dans cette annexe nous décrivons les compositions et précautions concernant les différentes solutions chimiques utilisées au cours de cette thèse.

◦ La solution Yang Y3

La solution Yang est une solution d'attaque chimique de type *decorating* dont la vitesse d'attaque est $\approx 3\,\mu m.min^{-1}$. Elle se compose principalement de CrO_3, comme agent oxydant et de HF (cf. tableau 4). Le mélange CrO_3, H_2O peut être préparé à l'avance mais l'ajout du HF ne doit se faire qu'au moment de l'attaque chimique en proportion 1 : 1. La manipulation du HF doit se faire de manière extrêmement rigoureuse. Cet acide réagit violemment avec les ions calcium et magnésium en provoquant leur complexation. Le contact de cet acide avec la peau, bien que non douloureux dans un premier temps, peut entrainer de graves complications par hypocalcémie. En cas de contact, il convient de rincer à l'eau et de traiter la zone au gluconate de calcium. Il convient de le manipuler sous une hotte avec un équipement approprié (gants, lunettes, blouse, masque...). Notons aussi que l'oxydant utilisé dans le cas de la solution Yang, le CrO_3, est toxique. De plus son utilisation est désormais interdite pour des raisons principalement environnementales. Des solutions sans chrome hexavalent sont actuellement en cours de développement [56] [78].

Composition	Volume/masse	Particularité
CrO_3	$150\,mg$	Interdit
H_2O	$1\,L$	Aucune
HF à 49%	$1\,L$	Potentiellement mortel

TABLE 4 – Tableau détaillant la composition de la solution Yang.

◦ La solution Secco

Composition	Volume/masse	Particularité
$K_2Cr_2O_7$	$280\,mg$	Toxique
H_2O	$20\,mL$	Aucune
HF à 49%	$40\,mL$	Potentiellement mortel

TABLE 5 – Tableau détaillant la composition de la solution Secco.

La solution Secco est une solution d'attaque chimique de type *decorating*. Elle se compose principalement de $K_2Cr_2O_7$, comme agent oxydant et de HF (cf. tableau 5). L'oxydant utilisé dans le cas de la solution Secco, le $K_2Cr_2O_7$, est lui aussi toxique, il convient de prendre les mêmes précautions que dans le cas de l'emploi de CrO_3.

Composition	Volume/masse	Particularité
$K_2Cr_2O_7$	$700\,mg$	Toxique
H_2O	$100\,mL$	Aucune
HF à 49%	$50\,mL$	Potentiellement mortel

TABLE 6 – Tableau détaillant la composition de la solution Secco diluée.

La solution Secco peut être utilisée en plongeant l'échantillon de manière verticale dans la solution. La gravure révèle alors principalement les *voids* par un mécanisme décrit dans de nombreux ouvrages [57].

Une composition moins corrosive a été ici utilisée, il s'agit de la solution Secco diluée (cf. tableau 6) dont la vitesse d'attaque est $\approx 0,3\,\mu m.min^{-1}$.

Bibliographie

[1] J. Czochralski, Ein neues Verfahren zur Messung des Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle, *Z. Physik Chem* , **92**, pp. 219-221 (1918).

[2] P. Tomaszewski, Jan Czochralski : father of the Czochralski method, *Journal of Crystal Growth* , **236**, pp. 1-4 (2002)

[3] D.T.J Hurle, P. Rudolph, A brief history of defect formation, segregation, faceting, and twinning in melt-grown semiconductors, *Journal of Crystal Growth* , **264**, pp. 550-564 (2004)

[4] T. Okino, T. Shimozaki, Thermal equilibrium concentrations and diffusivities of intrinsic point defects in silicon, *Physica B* ,**273-274**, pp. 509-511 (1999).

[5] Y. Lamrani, Contribution à l'étude expérimentale et à la simulation de la diffusion anormale du bore dans le silicium, *Thèse de l'université Paul Sabatier, Toulouse III* (2005).

[6] V.V. Voronkov, R. Falster, Grown-in microdefects, residual vacancies and oxygen precipitation bands in Czochralski, *Journal of Crystal Growth* **204**, pp. 462-474 (1999).

[7] Y. Yatsurugi, N. Akiyama, Y. Endo, T. Nozaki, Concentration, solubility, and equilibrium distribution coefficient of nitrogen and oxygen in semiconductor silicon, *Journal of Electrochemical Society* **120**, pp. 975-979 (1973).

[8] V.V. Voronkov, Grown-in defects in silicon produced by agglomeration of vacancies and self-interstitials, *Journal of Crystal Growth*, **310**, pp. 1307-1314 (2008).

[9] Cahn, R.A. Brown, D. Maroudas, T. Sinno, Modelling point defect dynamics in the crystal growth of silicon, *Journal of Crystal Growth*, **137**, pp. 12-25 (1994).

[10] W. Zulehner, Historical overview of silicon crystal pulling development, *Materials Science and Engineering B*, **73**, pp. 7-15 (2000).

[11] J.D. Murphy, S. Senkader, R.J. Falster, P.R. Wilshaw, Oxygen transport in Czochralski silicon investigated by dislocation locking experiments, *Materials Science and Engineering B*, **134**, pp. 176-184 (2006).

[12] K. Abe, T. Matsumoto, Oxygen solubility in Si : influence of boron addition, *Journal of Crystal Growth*,**181**, pp. 41-47 (1997).

[13] G. Muller, A. Muhe, R. Backofen, E. TOmzig, W.V. Ammon, Study of oxygen transport in Czochralski growth of silicon, *Microelectronic Engineering*,**1**, pp. 135-147 (1999).

[14] J.P. Hirth, J. Lothe, Theory of dislocations, *Theory of dislocations*, New York, McGraw-Hill (1982).

[15] C. Kittel, Physique de l'état solide , *Physique de l'état solide*, (1983).

[16] J. Godet, Étude par simulations et calculs atomistiques, de la formation de dislocations aux défauts de surface dans un cristal de silicium soumis a des contraintes, *Thèse de l'université de Poitiers*, (2005).

[17] J. Thibault-Desseaux, H. O. K. Kirchner, J. L. Putaux, Climb of dissociated dislocations in silicon , *Philosophical Magazine A*, **60**, pp. 385-400 (1989).

[18] V. V. Voronkov, E. Simoen , Formation of voids and oxide particles in silicon crystals, *Materials Science and Engineering B* , **73**, pp. 69-76 (2000).

[19] M.Itsumi , Octahedral void defects in Czochralski silicon, *Journal of Crystal Growth* , **237-239**, pp. 1773-1778 (2002).

[20] G. Kissinger, J. Vanhellemont, E. Simoen, C. Clayes, H. Richter , Investigation of oxygen precipitation related crystal defects in processed silicon wafers by infrared light scattering tomography, *Materials Science and Engineering B* , **36**, pp. 225-229 (1996).

[21] A. Bazzali, G. Borionetti, R. Falster, D. Gambaro, L. Mule'Stagno, M. Olmo, R. Orizio, M. Porrini , Non-destructive diagnostic techniques for oxygen precipitates in Czochralski silicon, *Materials Science in Semiconductor Processing* , **4**, pp. 23-26 (2002).

[22] L. Zhong, X. Ma, D. Tian, D. Yang, Enhancement of oxygen precipitation in Czochralski silicon wafers by high-temperature anneals, *Physica B* , **376-377**, pp. 169-172 (2006).

[23] A. R. Rodriguez, A. Bachrouri, M. Lopez, J. R. Morante, A. Misiuk, B. Surma, J. Jun, TEM characterisation of high pressure-high-temperature-treated Czochralski silicon samples, *Materials Science and Engineering B* , **73**, pp. 250-254 (2000).

[24] I. V. Antonova, V. P. Popov, S. S. Shaimeev, DLTS study of nucleation stage of oxygen precipitate in silicon, *Physica B* , **253**, pp. 123-130 (1998).

[25] O. De Gryse, P. Clause, O. Lebedev, E. Simoen , Chemical and structural characterization of oxygen precipitates in silicon by infrared spectroscopy and TEM, *Physica B*, **308-310**, pp. 294-297 (2001).

[26] O. De Gryse, P. Vanmeerbeek, J. Vanhellemont, P. Clauws, Infrared analysis of the precipitated oxide phase in silicon and germanuim, *Physica B*, **376-377**, pp. 113-116 (2006).

[27] J. Vanhellemont, S. Senkader, G. Kissinger, Measurement, modelling and simulation of defects in as-grown Czochralski silicon, newblock*Journal of Crystal Growth* , **180**, pp. 353-362 (1997).

[28] J. Vanhellemont, O. De Gryse, P. Clauws, A model for the formation of lattice defects at silicon oxide precipitates in silicon, *Physica B* , **340-342**, pp. 1056-1060 (2003).

[29] K. Sakai, T. Yamagami, K. Ojima, Change in shape of oxygen precipitate grown by thermal annealing, *Journal of Crystal Growth* , **210**, pp. 65-68 (2000).

[30] W.A. Tiller, S. Hahn, F.A. Ponce, Thermodynamic and kinetic considerations on the equilibrium shape for thermally induced microdefects in Czochralski silicon, *J. Appl. Phys.* , **59**, pp. 3255-3266 (1986).

[31] H. Fujimoro, Dependence on morphology of oxygen precipitates upon oxygen supersaturation in Czochralski silicon crystals, *Journal of Electrochemical Society* , **144**, pp. 3180-3184 (1997).

[32] Don-Ha Hwang, Anomalous oxygen precipitation near the vacancy and interstitial boundary in Cz-Si wafers, *, Journal of Crystal Growth* , **213**, pp. 57-62 (2000).

[33] G.Kissinger, J. Vanhellemont, C. Claeys, H. Richter , Observation of stacking faults and prismatic punching systems in silicon by light scattering tomography, *Journal of Crystal Growth* , **158**, pp. 191-196 (1996).

[34] T.W. Fan, J.J. Qian, J. Wu, L.Y. Lin, J. Yuan , Tentative analysis of Swirl defects in silicon crystals, *Journal of Crystal Growth*, **213**, pp. 276-282 (2000).

[35] A. Voigt, C. Weichmann, Defect formation in CZ Silicon growth, *Journal of Crystal Growth* , **266**, pp. 126-131 (2006).

[36] K. Nakamura, T. Saishoji, J. Tomioka, Grown-in defects in silicon crystals, *Journal of Crystal Growth* , **237-239**, pp. 1678-1684 (2002).

[37] V.V. Voronkov, R. Falster , Vacancy-type microdefect formation in Czochralski silicon, *Journal of Crystal Growth* , **194**, pp. 76-88 (1998).

[38] R.A. Bronwn, Z. Wang, T. Mori , Engineering analysis of microdefect formation during silicon crystal growth, *Journal of Crystal Growth*, **225**, 97-109 (2001).

[39] T. Abe, T. Takahashi, Intrinsic point defect behavior in silicon crystals during growth from the melt : A model derived from experimental results, *Journal of Crystal Growth*, **334**, pp. 16-36 (2011).

[40] J. Furukawa, H. Tanaka, Y. Nakada, N. Ono, H. Shiraki , Investigation on grown-in defects in CZ-Si crystal under slow pulling rate, *Journal of Crystal Growth*, **210**, 26-30 (2000).

[41] M.Itsumi , Analysis of grown-in defects in Czochralski Si, *Journal of Crystal Growth*, **210**, pp. 1-6 (2000).

[42] S.M. Ham, Theory of diffusion-limited precipitation, *Phy. Chem. Solids* , **6**, pp. 335-351 (1958).

[43] S.M. Hu, Growth law for disc precipitates, and oxygen precipitation in silicon, *Appl. Phys. Lett* , **48**, pp. 115-117 (1986).

[44] M. Perez, M. Dumont, D. Acevedo-Reyes, Implementation of classical nucleation and growth theories for precipitation, *Acta Materialia* , **56**, pp. 2119-2132 (2008).

[45] L. A. Maksimov, A. I. Ryazanov, K. H. Heinig, S. Reiss, Self-organization of precipitates during Ostwald ripening, *Physics Letters A* , **213**, pp. 73-76 (1996).

[46] I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **19**, pp. 35-50 (1961).

[47] W. Wierzchowski, K. Wieteska, W. Graeff, M. Pawlowska, B. Surma, S. Strzelecka, X-ray topographic investigation of large oxygen precipitates in silicon, *Journal of Alloys and Compounds*, **362**, pp. 301-306 (2004).

[48] W. T. Kato, N. Oyanagi, H. Yamaguchi, S. Nishizawa, M.N. Khan, Y. Kitou, K. Arai, In-situ observation of silicon carbide sublimation growth by X-ray topography, *Journal of Crystal Growth*, **222**, pp. 579-585 (2001).

[49] F. Vallino, J.P Chateau, A. Jacques, A.George, Dislocation multiplication during the very first stages of plastic deformation in silicon observed by X-ray topography, *Materials Science and Engineering A*, **319-321**, pp. 152-155 (2001).

[50] M. Herms, M. Fukuzawa, V.G. Melov, J. Schreiber, P. Mock, M. Yamada, Residual strain in annealed GaAs single-crystal wafers as determined by scanning indrared polariscopy, X-ray diffraction and topography, *Journal of Crystal Growth*, **210**, pp. 172-176 (2000).

[51] P.J. McNally, A.N. Danilewsky, J.W. Curley, A. Reader, R. Rantamaïki, T. Tuomi, M. Bolt, M. Taskinen, The quality of 200 *mm* diameter epitaxial Si wafers for advanced CMOS technology monitored using synchrotron X-ray topography, *Microelectronic Engineering*, **45**, pp. 47-56 (1999).

[52] S. Kawado, X-ray characterization of crystal perfection and surface contamination in large-diameter silicon wafers, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **5**, pp. 435-444 (2003).

[53] F. Riedel, H. Hedemann, W. Schroter, Atomic structure and electronic states of extended defects in silicon, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* , **476**, pp. 596-606 (2002).

[54] M.S. Kulkarni, A theorical and experimental analysis of macrodecoration of defects in monocrystalline silicon, *Journal of the Electrochemical Society* , **149**, pp. 153-165 (2002).

[55] J. Zhang, Evolution of flow pattern defects in boron-doped <100> Czochralski silicon crystals during secco etching procedure, *Journal of crystal growth* , **269**, pp. 310-316 (2004).

[56] A. Abbadie, Defect delineation and characterization in SiGe, Ge and other semiconductor-on-insulator structures, *Solid-State Electronics* , **53**, pp. 850-857 (2009).

[57] M. Akatsuka, Classification of etch pits at silicon wafer surface using image-processing instrument, *Journal of crystal growth* , **210**, pp. 366-369 (2000).

[58] A.J. Nijdam, Etching pits and dislocations in Si111, *Sensors and actuators* , **86**, pp. 238-247 (2000).

[59] L. Valek, Limits of the copper decoration technique for delineating of the V-I boundary, *Journal of physics and chemistry of solids* , **68**, pp. 1157-1160 (2007).

[60] M. Wright Jenkins, A new preferential etch for defects in silicon crystals, *Journal of Electrochemical Society* , **124**, pp. 757-762 (1977).

[61] K. Moriya, T. Okagawa, Observation of growth defects in synthetic quartz crystals by light-scattering tomography, *Journal of Crystal Growth* , **44**, (1978).

[62] V. Monier, Étude des défauts cristallins dans le silicium par diffusion de la lumière, *Thèse de l'université Paul Cézanne Aix-Marseille III* (2010).

[63] N. Nango, T. Okagawa, T. Irisawa, Minimum size of oxygen precipitates in Czochralski silicon wafers detected by iimproved Light Scattering Tomography, *Jpn Journal of Appl. Phys*, **44**, pp. 5898-5902 (2005).

[64] K. Sakai, Detection Limit for Defect Density by Light Scattering Tomography, *Jpn Journal of Appl. Phys*, **45**, pp. 7181-7183 (2006).

[65] D.B. Williams, C.B. Carter, Transmission Electron Microscopy Basics , Plenum Press New York (1996)

[66] M. Cabie, Mesures de contrainte dans les couches minces épitaxiées de semiconducteurs par la technique de la courbure adaptée à la microscopie électronique en transmission (MET), *Thèse de l'université Paul Sabatier de Toulouse* (2005).

[67] B. Rafferty, S. J. Pennycook, L. M. Brown, Zero loss peak deconvolution for bandgap EEL spectra, *Journal of Electron Microscopy* , **49**, pp. 517-524 (2000).

[68] Don-Ha Hwang, The influence of point defect on the behavior of oxygen precipitation in CZ-Si wafers, *Journal of Crystal Growth* , **249**, pp. 37-43 (2003).

[69] D.C. Miller, G.A. Rozgonyi, *Handbook on semiconductors* , **3**, pp. 217-246 (1980).

[70] X. Yu, D. Yang, X. Ma, J. Xu, L. Li, D. Que, Effect on oxygen precipitation on voids in bulk silicon, *Microelectronic Engineering* , **66**, pp. 289-296 (2003).

[71] R. Gevers, Electron transmission microscopy, *Journal de Physique* , **35**, pp. C7-129-139 (1974).

[72] M. Porrini, P. Collareta, G. Borionetti, D. Gambaro, I. Fini, Influence of Czochralski silicon crystal growth on wafer quality : an extensive investigation using traditional and new characterization techniques, *Materials Science and Engineering B* , **73**, pp. 139-144 (2000).

[73] G.Kissinger, J. Vanhellemont, G. Obermeier, J. Esfandyari , Denuded zone formation by conventional and rapid thermal anneals, *Materials Science and Engineering B* , **73**, pp. 106-110 (2000).

[74] G.Kissinger, J. Vanhellemont, Life cycle of grown-in defects in silicon as observed by IR-LST, *Journal of Crystal Growth* , **210**, pp. 7-14 (2000).

[75] S. Sun, W. Sun, Q. Hao, L. Wang, X. Teng, C. Liu, Y. Xu, Oxide precipitation behavior in heavily doped silicon wafer and rapid thermal process, *Journal of Crystal Growth* , **158**, pp. 78-81 (2006).

[76] V.V. Voronkov, R. Falster, Properties of vacancies and self-interstitials in silicon deduced from crystal growth, wafer processing, self diffusion and metal diffusion, *Materials Science and Engineering B* , **134**, pp. 227-232 (2006).

[77] J. Xu, W. Wang, D. Yang, H. Moeller, Transmission electron microscopy investigation of the micro-defects in Czochralski silicon, *Journal of Alloys and Compounds* , **478**, pp. 758-762 (2008).

[78] Y. Zeng, D. Yang, X. Ma, A chromium-free etchant for delineation of defects in heavily doped n-type silicon wafers, *Materials Science in Semiconductor Processing* , **11**, pp. 131-136 (2008).

[79] A. Bourret, Précipitation de l'oxygène sur les dislocations du silicium *Cz* : thermodynamique et stabilité, *J. Phys. Colloques* , **44**, pp. C4-227 - C4-231 (1983).

[80] C. Bergmann, J. Will, A. Magerl, X-ray measurements of oxygen cluster sizes in CZ-Si-wafers, *Communication personnelle*, (2011).