

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY
UNITED NATIONS EDUCATIONAL SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION



INTERNATIONAL CENTRE FOR THEORETICAL PHYSICS
34100 TRIESTE (ITALY) - P.O. BOX 58 - MIRAMARE - STRADA COSTIERA 11 - TELEPHONE 02240-1
CABLE: CENTRATOM - TELEX 400802-I

H4.SMR/193 - 57

"COLLOQUE INTERNATIONAL SUR LA SCIENCE DES MATERIAUX POUR L'ENERGIE".
(26 août - 11 septembre 1986).

"ORIGINES ET INFLUENCES DE DEFAUTS CRISTALLOGRAPHIQUES ET
D'IMPURETES DANS LE SILICIUM CRISTALLIN".

Santo Martinuzzi
Université d'Aix Marseille III
France

Ces notes de recherche provisoires, sont destinées aux participants. Eventuellement, d'autres copies seront disponibles au bureau 231.

ORIGINES ET INFLUENCES DE DEFAUTS CRISTALLOGRAPHIQUES ET D'IMPURETES
DANS LE SILICIUM CRISTALLIN

Santo MARTINUZZI Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques
Université d'Aix Marseille III -France .

I - INTRODUCTION

Le silicium monocristallin (C.Z. et F.Z.) de qualité électronique est souvent cité comme un modèle de perfection et de pureté, dont les propriétés physico-chimiques et électroniques sont bien maîtrisées.

La réalité est plus modeste. Le silicium contient inévitablement des impuretés abondantes comme le carbone et l'oxygène^(1,2) et des défauts cristallographiques allant des défauts ponctuels comme les lacunes et les interstices, jusqu'aux défauts étendus comme les fautes d'empilement et les dislocations.

Il y a bien sûr des impuretés résiduelles comme Na, K, apparemment sans activité et des métaux de transitions (Fe, Co, Ni) du Ti, du Zr ... en quantité très faible (de l'ordre de quelques ppb).

Les défauts cristallographiques peuvent affecter par eux mêmes les densités de porteurs minoritaires et les mobilités des majoritaires. Les impuretés aussi, surtout celles qui génèrent des niveaux d'énergie profonds proches du milieu de la bande interdite.

Les impuretés peuvent interagir avec les défauts pour les décorer par précipitation ou ségrégation et les rendre recombinants, elles peuvent aussi précipiter au sein du cristal, et ces précipités peuvent à leur tour créer des défauts ponctuels ou des dislocations.

L'interaction impuretés-défauts cristallographiques est inévitable, permanente fluctuante aux grès des traitements que va subir le matériau pour être transformé en composant.

Ces traitements exigent des diffusions d'impuretés dopantes et des oxydations se faisant à des températures relativement élevées, pour créer des jonctions P-N, des structures MOS.

Cette interaction doit être minimisée pour éviter la dégradation des durées de vie des porteurs minoritaires dans les transistors bipolaires, des propriétés de transport des majoritaires dans les TEC latéraux.

Un exemple d'interaction Carbone-oxygène-défauts est donné par le schéma ci-contre.

II - LES DEFAUTS CRISTALLOGRAPHIQUES

II.1. Les défauts introduits au cours de la croissance du cristal

II.1.1. Les dislocations

Il existe trois sources principales de dislocations au cours de la croissance.

Contraintes thermomécaniques

Elles résultent de l'existence de gradients thermiques non uniformes, en particulier ceux qui peuvent se développer au voisinage de l'interface solide-liquide, et aussi de ceux qui accompagnent inévitablement le refroidissement radial du monocristal cylindrique en rotation.

De plus, des gradients locaux peuvent se former

dont la variation au cours du temps se révèle des plus complexes en fonction de la vitesse de tirage et de celle de rotation.

Remarque : Une grande densité de dislocations ($>10^4 \text{ cm}^{-2}$) n'est pas tolérable. Mais une absence totale de dislocations n'est pas souhaitable non plus car le cristal se trouve alors fortement contraint et peut se fracturer au cours du refroidissement ou du sciage ultérieur.

Condensation des défauts ponctuels

Si les concentrations en défauts ponctuels (lacunes ; interstices) excèdent les concentrations d'équilibre l'excès de défauts se condense et forme des boucles de dislocations si l'énergie libre des dislocations est inférieure à celle des agrégats de lacunes et d'interstices.

Ces boucles de dislocations peuvent ensuite s'étendre ou rétrécir en fonction de la concentration en défauts ponctuels, de la température, de la vitesse de refroidissement...

Impuretés

Les impuretés présentes (dopantes ou résiduelles) peuvent se répartir de façon hétérogène à l'échelle microscopique, et provoquer des variations locales de maille du réseau cristallin, induisant la formation de dislocations.

C'est particulièrement le cas des matériaux très dopés (10^{20} cm^{-3}) en phosphore et en bore, où $N_{\text{dis}} > 10^5$ à 10^6 cm^{-2} . C'est aussi ce qui se produit lorsque la concentration en carbone dépasse $7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$: des précipités

incohérents de SiC se forment à partir desquels se développe un réseau de dislocations.

Les dislocations sont particulièrement mobiles entre 800 et 900°C, et des sous structures peuvent se former, par alignement de réseaux de dislocations : ce sont des linéages ou sous joints.

II.1.2. Microdéfauts

Dans le silicium exempt de dislocation, apparaît un nouveau défaut, typique des semiconducteurs, de très petite taille, distribué suivant des spirales : ce sont les swirls ou tourbillons. Ces défauts sont révélés par attaque chimique et sont signalés par des figures d'attaque d'origine non cristallographique (fig.2), dont la forme n'est pas dépendante de l'orientation cristalline. Ces microdéfauts seraient sphériques, par opposition aux dislocations qui sont linéaires.

Deux types de microdéfauts existent :

- ceux de type A, très grands, concentrés loin des surfaces,
- ceux de type B, plus petits, sont répartis dans le volume et près des surfaces.

En l'absence de dislocations, le refroidissement rapide du cristal fige par trempage, une très grande densité de défauts ponctuels, au dessus de la valeur d'équilibre qui pour les lacunes est de $9 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ dans Si.

Ces lacunes peuvent s'agglomérer pour former des agrégats (clusters) qui seraient à l'origine des microdéfauts.

Ces lacunes peuvent disparaître pour former des dislocations, faisant disparaître les microdéfauts.

Les microdéfauts peuvent aussi se former à partir d'interstices de silicium et d'impuretés interstitielles. L'interaction entre le carbone et l'oxygène est aussi une source de microdéfauts de type B.

II.1.3. Hétérogénéités de résistivités

En plus de la distribution hétérogène de défauts ponctuels et d'agrégats, les impuretés dissoutes sont réparties de façon hétérogène. C'est le cas du carbone, de l'oxygène et des dopants, dont la répartition forme des striations assez semblables à la distribution des "swirls". Ces deux types d'hétérogénéité pouvant coexister (fig.3). Ces striations sont dues à des fluctuations de température provenant de la rotation du cristal et de l'existence de courants de convection dans le bain fondu.

Les fluctuations de température entraînent une variation dans la quantité d'impuretés qui passent du bain fondu dans le cristal. Les conséquences sont particulièrement visibles pour les impuretés dont le coefficient de ségrégation solide/liquide est assez proche de l'unité (bore 0,8 ; oxygène 0,5 ; phosphore 0,35 ; carbone 0,07). Il s'en suit des variations locales de 3 maille du réseau cristallin, de la résistivité.

II.2. Défauts créés au cours de l'oxydation

Cette opération précède, accompagne ou suit la diffusion d'impuretés dopantes dans le silicium au cours de

la fabrication de transistors bipolaires ou de structures MOS. Cette opération impose des contraintes thermiques, mécaniques et chimiques au matériau, et des défauts cristallographiques sont souvent créés.

II.2.1. Contraintes thermomécaniques

Elles résultent du chauffage autour de 1000°C de plaquettes de grand diamètre et de très faible épaisseur, supportées en quelques points de leur périphérie seulement. Les déformations entraînent la formation de dislocations, plus particulièrement à la périphérie des plaquettes.

II.2.2. Fautes d'empilement dues par l'oxydation (O.S.F.).

Les fautes d'empilement sont des défauts cristallographiques étendus bidimensionnels. Entourées d'un champ de contraintes, les fautes d'empilement sont capables de ségréger facilement des impuretés.

Génération des fautes d'empilement

Elles sont créées au voisinage de la surface au cours d'oxydations (sèches, humides, vapeur d'eau) entre 900 et 1250°C. Ces défauts ont l'apparence de segments de droite, qui se déforment au cours d'une attaque prolongée (fig.4) pour former des cercles ou des ovales.

Ces fautes bidimensionnelles sont dites

- intrinsèques si elles résultent du retrait d'un plan atomique,
- extrinsèques si elles résultent de l'ajout d'un plan atomique.

Dans le silicium, ces fautes sont extrinsèques et situées dans le plan 111 et coupent la surface des plaquettes dans la direction (110) (fig. 5)

Aussi les angles qu'elles forment avec la surface du cristal, ou entre elles, dépendent de l'orientation de la surface. Ces fautes d'empilement prennent naissance aux défauts résiduels de sciage et aussi par nucléation à partir des swirls (fig. 6).

La taille de ces fautes augmente avec la durée de l'oxydation (fig. 7). Le mécanisme de nucléation d'une faute extrinsèque exige un apport d'atomes pour constituer le plan supplémentaire.

La condensation d'interstices de silicium peut assurer cet apport, les interstices étant générés par l'introduction d'impuretés, ou par oxydation. L'oxydation implique la formation d'interstices, puisque des atomes d'oxygène doivent prendre la place d'atomes de silicium. PATEL a proposé un modèle de formation de fautes d'empilement dans du silicium contenant de l'oxygène (fig. 8). A 700°C, des précipités de SiO_x se forment, induisant des dislocations par suite du doublement de volume. Si ces précipités peuvent grossir, une forte densité d'interstices est injectée dans le réseau du silicium qui peuvent s'agglomérer pour former une faute. La présence de dislocations n'est pas nécessaire.

Dynamique des fautes d'empilement

La taille et la densité des défauts dépendent des traitements thermiques et chimiques (oxydation ; diffusions) appliqués au matériau.

Les fautes d'empilement peuvent ainsi s'étendre ou retrécir. Pendant une oxydation à 1200°C, elles grandissent (fig. 9 et 10). Au contraire, elles retrécissent au cours de recuits sous vide à 1100°C.

Les fautes sont des défauts très stables dans le silicium. Elles peuvent toutefois disparaître. Si elles sont de petite taille et proches de la surface, une oxydation à basse température les annihile. Une variation de densité de lacunes près d'une faute permet aussi l'annihilation de la faute.

II.3. Défauts créés au cours des diffusions atomiques

Ces diffusions s'accompagnent de la génération de défauts ponctuels, de contraintes qui peuvent conduire à des variations de la maille du réseau cristallin, ou à des dislocations.

II.3.1. Diffusion de dopants

La formation de régions N^+ ou P^+ s'accompagne de la création d'une densité toujours élevée de dislocations et de précipités.

Les dislocations qui en résultent forment un réseau plan, parallèle au front de diffusion (fig. 11), donc au plan des jonctions N-P.

Cette génération peut être d'origine intrinsèque, liée à la taille des atomes introduits.

	Silicium	Bore	Phosphore	Arsenic
ϕ (Å)	1,17	0,08	1,10	1,18

Les deux dopants les plus employés, surtout le bore ont des tailles sensiblement plus petites que celles du silicium et les contraintes qui affectent le réseau autour de chaque site de substitution suffisent à créer des dislocations.

Ces dislocations sont toutefois générées en avant de la jonction et n'affectent pas leur qualité.

La génération de dislocations peut être facilitée par la présence de défauts préexistants comme des fautes d'empilement, des dislocations, des précipités. La génération de fautes d'empilement est aussi favorisée par l'expulsion d'un grand nombre d'interstices de silicium. Les défauts de planéité de la surface par laquelle se fait la diffusion constituent aussi des sources de défauts (fig.12). Quand la concentration en dopants excède la limite de solubilité, il y a précipitation de l'élément dopant ou d'un composé dopant-silicium (SiP). Ces phénomènes se déroulent généralement près de la surface par laquelle se fait la diffusion, dans les zones très dopées N ou P des régions N⁺ ou P⁺. La figure 13 représente la variation de la solubilité limite avec la température pour quelques dopants ~~et métaux~~. Ces précipités rendent inactifs une partie du dopant. C'est le cas du phosphore pour des concentrations qui excéderaient $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

Des impuretés à diffusion rapide (intersticielle) comme Cu, Fe, Au... peuvent également introduire des

défauts, ou modifier la distribution, la morphologie et la densité de défauts préexistants, par l'intermédiaire de leur influence sur les densités de défauts ponctuels au voisinage de ces défauts.

La figure 14 représente la variation de la solubilité en fonction de la température.

Ces éléments présentent les effets suivants :

- une variation importante de solubilité avec la température,
- précipitation hétérogène à cause du coefficient de diffusion élevé, principalement aux défauts cristallographiques (décoration),
- les précipités génèrent des colonies de dislocations et de précipités à partir des défauts préexistants (fig.15),
- les concentrations requises pour former ces colonies sont trop faibles pour pouvoir être mesurées par la plupart des méthodes d'analyse (0,02 ppm_a suffisent le plus souvent).

Le meilleur moyen de détecter la présence de ces diffuseurs rapides, consiste à recuire le matériau à 900°C et à vérifier si des colonies se forment.

II.4. Génération de dislocations au cours de l'épitaixie

L'épitaixie se fait à température élevée, et le contact entre la plaquette de silicium et le susceptible de graphite n'est pas suffisant pour éviter l'existence de gradients de température qui engendrent des contraintes telles qu'il en résulte des dislocations.

Une dislocation existant dans le substrat peut aussi se prolonger dans la couche épitaxiée.

Les impuretés contenues dans le substrat, en particulier le carbone, l'oxygène, les impuretés métalliques altèrent la qualité cristalline de la couche épitaxiée.

II.5. Défauts créés par implantation

L'implantation crée des défauts ponctuels en forte densité et elle doit être suivie par un recuit de restauration.

Il y a en effet amorphisation de la surface, qui recristallise à 500°C.

III. REVELATION ET CARACTERISATION DES DEFAUTS

Les défauts affectent les propriétés électriques des porteurs majoritaires et minoritaires dans le matériau et perturbent les caractéristiques I-V des jonctions...

Comme leur distribution est généralement hétérogène, on peut déceler leur présence à partir de la variation locale de grandeurs caractéristiques comme les mobilités, les durées de vie ou longueurs de diffusion des minoritaires...

Les défauts peuvent être mis en évidence par des attaques chimiques sélectives du matériau et observation aux microscopes électroniques.

Des méthodes physiques permettent aussi de les déceler et de les identifier, comme la topographie X, la spectroscopie par transformée de fourier infra-rouge... Le tableau 1 résume ces méthodes, leurs avantages et leurs inconvénients.

III.1. Mesures électriques

III.1.1. Porteurs majoritaires

Ce sont les mesures de conductibilité et d'effet Hall qui donnent des résultats globaux.

III.1.2. Porteurs minoritaires

On mesure la durée de vie τ ou la longueur de diffusion L ($L = \sqrt{D\tau}$)

TABLEAU I
PRINCIPALES TECHNIQUES D'ANALYSE DES DEFAUTS

Type	Méthode	Résolution	Avantage	Inconvénient
<u>Electrique</u>	1/ G ; R_H	Taille élément	Simple automatique	Global
	2/ Décoration anodique	"	Simple-localise défauts	pas d'identification destructrice
	3/- Photo G	"	Mesure durées de vie	Interprétation
	- t_R -MOS	"	"	"
	- t_R diodes	"	"	"
	5/ DLTS	"	Révèle densité et propriétés défauts actifs	Nature des défauts à vérifier
	6/ EBIC	$< 1 \mu m$	Révèle emplacement défauts près surface	Identification des défauts
7/ LBIC	$> 10 \mu m$	" en volume mesure L	"	
<u>Physique</u>	1/ Topographie X	$\geq 20 \mu m$	Révèle défauts étendus en volume non destructrice	Exige de gros échantillons
	2/ Microscopie TEM et STEM Haute résolution	1 nm	Identifie défauts	Destructrice chère, complexe
	3/ Spectro. I.R.	1 nm ²	[C_s] et [O_i] simple	Mauvaise résolution
<u>Chimique</u>	1/ Attaques préférentielles	1 μm	Simple	Interprétation
	2/ AUGER	couche mono A.	Analyses	} Chères
	3/ SIMS	$< 1 \mu m$	Profils	
	4/ Analyses - activation neutronique - spectroscopie γ	50 mm ²	Grande sensibilité (10^{14} cm^{-3})	Très chère

τ est déterminé par

- décroissance de la photoconduction,
- temps de recouvrement d'une jonction P-N,
- temps de recouvrement d'une capacité MOS (durée de vie de génération).

L est mesuré par la méthode SPV qui corrèle la variation spectrale du photocourant d'une diode Schottky ou P-N à celle du coefficient d'absorption d'optique $\alpha(\lambda)$.

L est aussi mesuré par déplacement le long du matériau d'un spot lumineux vers une structure collectrice (diode latérale).

Ces deux méthodes peuvent être localisées et l'échantillon balayé. Le spot lumineux peut être remplacé par un faisceau électronique (20 kV), dans un microscope électronique. Les électrons créent des paires électron-trous et un électrocourant est ainsi créé (Mode EBIC). Si une jonction PN ou une diode Schottky sont attaquées par le faisceau d'électron, un courant localisé est mesuré. Ce courant sert à moduler le faisceau d'électron dans un tube cathodique, qui restitue une image en blanc et noir suivant l'intensité du courant EBIC (ou inversement suivant l'importance des recombinaisons). Tout défaut sera révélé par une tache ou une ligne noire. (Le contraste peut être inversé par l'opérateur lorsque les densités de défauts sont faibles pour pouvoir mieux les déceler).

On peut travailler sur une ligne de balayage, ^{0V} sur un balayage complet de l'échantillon ligne par ligne, ce qui

donne une image tridimensionnelle en électrocourant.

III.1.3. Centres recombinants

On peut avoir accès à l'énergie d'ionisation des centres recombinants et à leur densité dans la région de charge d'espace des jonctions N-P ou Schottky par une méthode capacitive en régime transitoire assurant la spectroscopie des niveaux profonds. La méthode consiste à polariser brutalement la jonction pour modifier l'occupation des niveaux profonds donc la charge d'espace dans la région de charge d'espace de la jonction. Le retour à l'équilibre se fait avec une constante de temps dont la variation avec la température dépend des phénomènes de capture et d'émission d'électrons par les centres recombinants.

Cette méthode permet d'accéder à des densités de niveaux d'énergie, à leur section efficace de capture, il reste à attribuer ces niveaux à une impureté ou à un défaut particulier.

III.1.4. Spectroscopie infra-rouge

Les dopants et les impuretés neutres peuvent donner lieu à des bandes d'adsorption spécifiques dans le proche infra-rouge, qui permettent de remonter à leur concentration. Cette méthode se révèle particulièrement bien adaptée à la détermination des concentrations en carbone substitutionnel et en oxygène interstitiel qui donnent des bandes d'adsorption centrées à $18 \mu\text{m}$ et $9,2 \mu\text{m}$ respectivement.

On peut ainsi suivre les évolutions des concentrations au cours des différents traitements subis par l'échantillon (recuits, diffusion, oxydation...).

Si α_λ est le coefficient d'absorption au centre de la bande :

$$- [C_s] = 1,1 \cdot 10^{17} \times \alpha_\lambda$$

$$- [O_i] = 3 \cdot 10^{17} \times \alpha_\lambda$$

où $[C_s]$ et $[O_i]$ sont en cm^{-3} et α_λ en cm^{-1} .

IV. INFLUENCE SUR LES PROPRIETES ELECTRIQUES

Les défauts affectent les propriétés du matériau et celles des composants : jonctions p-n ; transistors bipolaires discrets et intégrés ; composants MOS.

IV.1. Influence sur le transport de charges

IV.1.1. Dislocations

Les dislocations développent des contraintes élastiques dans leur environnement, et en principe créent des liaisons pendantes le long de la ligne. Ces liaisons créent des états accepteurs qui capturent des porteurs majoritaires, et la ligne de dislocation tend à se charger négativement dans un matériau de type N et positivement dans un matériau de type P.

Pour assurer la neutralité électrique du cristal, une région de charge d'espace cylindrique doit se former autour de chaque dislocation grâce aux donneurs ou accepteurs ionisés.

Ce modèle est actuellement remis en question, car les dislocations peuvent se dissocier dans le silicium et il en résulte une possibilité de reconstruction du réseau avec suppression des liaisons pendantes. Cette reconstruction implique une déformation du réseau cristallin qui piège facilement les impuretés (oxygène, métaux...) et l'activité électrique des dislocations va surtout dépendre de la capture d'impuretés, donc de leur présence dans le matériau. (Cette capture pouvant conduire à une précipitation, ou à l'établissement d'un nuage d'impuretés entourant la ligne de

dislocations). Les dislocations, par le biais des barrières de potentiel locales qu'elles induisent, introduisent un mécanisme de dispersion supplémentaire dans le matériau, réduisant les mobilités des majoritaires, donc la conductibilité dans une direction perpendiculaire à leur direction moyenne. Il en résulte un effet d'anisotropie marqué puisque μ peut diminuer de 50 à 80 %.

Les dislocations sont aussi le siège de phénomènes de recombinaisons localisés, cette activité électrique bien plus grave que la précédente pour les composants, est encore plus dépendante de l'interaction avec les impuretés. Il semblerait même qu'en l'absence de décoration pour les impuretés les durées de vie des porteurs minoritaires soient plus élevées quand il y a des dislocations.

IV.1.2. Carbone et oxygène

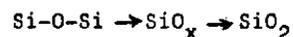
Le carbone en substitution et l'oxygène interstitiel n'ont pas d'activité recombinante ou dispersante propre, tout au moins tant que la limite de solubilité n'est pas dépassée.

Si la concentration en oxygène ne dépasse pas 10^{17} cm^{-3} , le carbone est inactif. Mais si [C] dépasse $7 \cdot 10^{17}$ cm^{-3} , des précipités incohérents de Si-C se forment créant des boucles de dislocation.

L'oxygène a un comportement plus complexe. Aux fortes concentrations ($\approx 10^{18}$ cm^{-3}) il peut précipiter, ou former des complexes éventuellement avec le carbone et le silicium et des impuretés métalliques résiduelles.

Mais il est surtout capable de former des donneurs dans un intervalle de température bien particulier : entre 400 et 500°C avec un maximum à 450°C. Il doit probablement passer en position substitutionnelle pour devenir actif, ce qui diminue la concentration d'oxygène interstitiel.

Le mécanisme peut être simplement décrit par



SiO_3 ou SiO_4 serait donneur.

Ces donneurs seraient détruits par recuit à 600°C, l'oxygène retournant en position interstitielle inactive, ou s'associant avec des atomes de silicium pour former des agrégats ou des précipités.

IV.1.3. Impuretés dopantes

Ces impuretés sont totalement inactives, sauf en concentration élevée ($> 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) où elles peuvent affecter les mobilités des porteurs majoritaires et les durées de vie des minoritaires par recombinaison Auger.

IV.1.4. Impuretés recombinantes

Ce sont les impuretés qui donnent des niveaux d'énergie profonds, proches du milieu de la bande interdite et qui assurent la recombinaison des porteurs minoritaires en excès par transitions indirectes. Les durées de vie sont alors définies par

$$\tau \approx \frac{1}{\sigma J_{th} N_t}$$

IV.2. Influence des défauts cristallographiques sur les propriétés des jonctions P-N

IV.2.1. Dislocations

Par les centres recombinants qu'elles introduisent, les dislocations augmentent les courants de génération en polarisation inverse, surtout si elles sont perpendiculaires au plan de la jonction, donc parallèles au champ électrique de la jonction. Les impuretés ségréguées par les dislocations peuvent aussi introduire une grande densité de centres de génération-recombinaison.

La figure 16 montre l'évolution des caractéristiques I-V inverses en fonction de la densité de dislocations relevée à la périphérie des échantillons.

La figure 17 schématise l'influence des dislocations sur la structure de transistors bipolaires, faisant apparaître trois possibilités de court circuit de l'émetteur-collecteur.

La figure 18 montre par TEM un court-circuit d'émetteur constitué par cinq microtrous reliés par un réseau de dislocations.

IV.2.2. Microdéfauts

Les "swirls" et les striations de résistivité ont aussi des effets prononcés sur les jonctions P-N. Leur influence se voit particulièrement bien avec un réseau de diodes examinés en EBIC (fig.19). Une excellente corrélation existe entre les recombinaisons et les striations.

IV.2.3. Fautes d'empilement dues à l'oxydation.

Ces fautes ne peuvent en aucun cas contenir des liaisons pendantes et elles ne peuvent donc avoir une activité électrique que dans la mesure où elles sont décorées.

La figure 20 représente la variation des caractéristiques courant-tension avec le nombre de fautes situées à la périphérie de la diode.

La figure 21 montre comment une faute d'empilement affecte la structure d'un transistor NPN.

IV.3. Influence des défauts sur les composants MOS

L'influence des défauts cristallographiques sur les structures MOS, est moins directe que dans les bipolaires dans la mesure où ce sont des composants à porteurs majoritaires. Il faut aussi une plus forte densité de défauts pour dégrader leurs propriétés.

Le temps de maintien dans les RAM dynamiques, les durées de vie de génération dans les MOS, les courants de fuite des jonctions, les pièges à l'interface silicium-silice dépendent des densités de défauts, donc la tension de bandes plates aussi...

En mesurant la durée de vie de génération on constate qu'il n'y a pas toujours une relation linéaire entre le taux de génération G et la largeur W de la région de charge d'espace. L'écart à la linéarité dépend des densités de fautes d'empilement, quand cette densité dépasse

10^5 cm^{-2} . G doit augmenter près des défauts, à cause de l'existence d'un champ électrique élevé.

La ddp d'inversion forte dépend de la densité superficielle de charge à l'interface Si-SiO₂ qui elle même dépend de la densité de dislocations quand elle dépasse 10^6 cm^{-2} (fig.22).

La charge interfaciale est liée à l'existence de liaisons Si-O- libres

|
O
|

Des dislocations sont également créées au voisinage des jonctions N⁺⁺ -P⁺ augmentant la densité de centres recombinants de surface et aussi de volume dans la jonction induite par le champ électrique.

Il est évident que la présence de fautes d'empilement créées au cours de l'oxydation de plaquettes implantées affectent la durée de vie volumique et la génération de surface.

IV.4. Influence sur les circuits intégrés

Les C.I. utilisant les bipolaires vont être affectés par les défauts, mais différemment des composants discrets parce que :

- les jonctions moins profondes les rendent plus sensibles aux défauts,
- leur petite taille leur permet d'éviter les défauts.

Cette dépendance est illustrée par la figure pour une répartition homogène des défauts.

Une répartition hétérogène, et c'est particulièrement le cas des swirls modifie ces considérations.

- le nombre d'opérations de diffusion, de dépôts... est plus élevé que pour les composants discrets. La probabilité de créer des défauts est donc plus grande.

Les C.I. à MOS sont privilégiés :

- nombre d'opérations réduites
- jonctions relativement profondes
- fonctionnement avec des porteurs majoritaires.

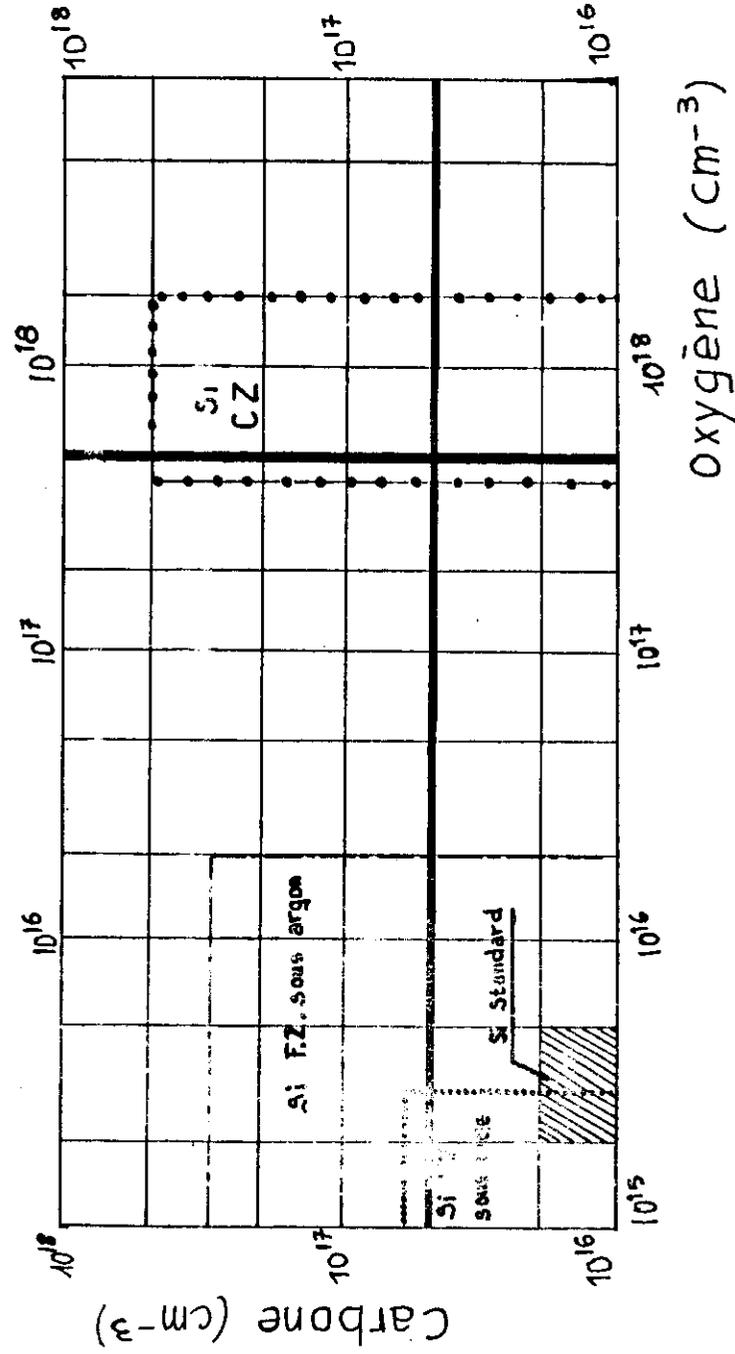


fig 1 - Concentrations en carbone et en oxygène dans le silicium CZ et FZ

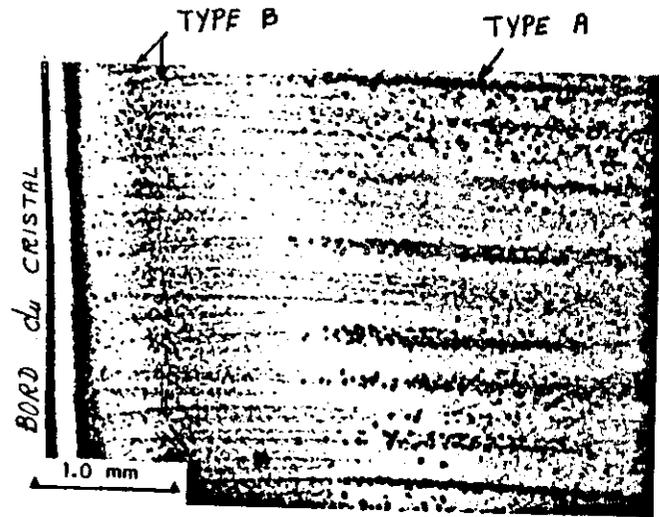
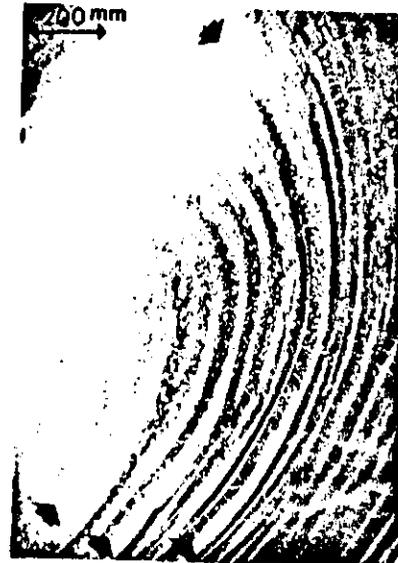


Figure 2 Distribution of microdefects close to the crystal periphery as observed by X-ray topography of Cu decorated crystals. Top photomicrograph is of a dislocation-free float zoned crystal and the bottom micrograph is of a Czochralski crystal. Note that the large (A type) defects do not extend to the crystal edges, whereas the smaller (B type) defects occur close to the crystal periphery. After de Kock.²⁴ This figure was originally presented at the 1977 Spring Meeting of the Electrochemical Society, Inc., held in Philadelphia, Pa.

dés défauts de type A et B ont été décorés par du cuivre.



fig 3a Attaque sélective d'un cristal F.Z. montrant la distribution des microdéfauts à la périphérie du cristal



La distribution en "tourbillon" des micro-défauts coïncide avec les striations dues aux fluctuations de concentration d'impuretés.

Figure 3b The swirl distribution of microdefects is shown coexistent with striations due to impurity concentration fluctuations. Identify the swirls.

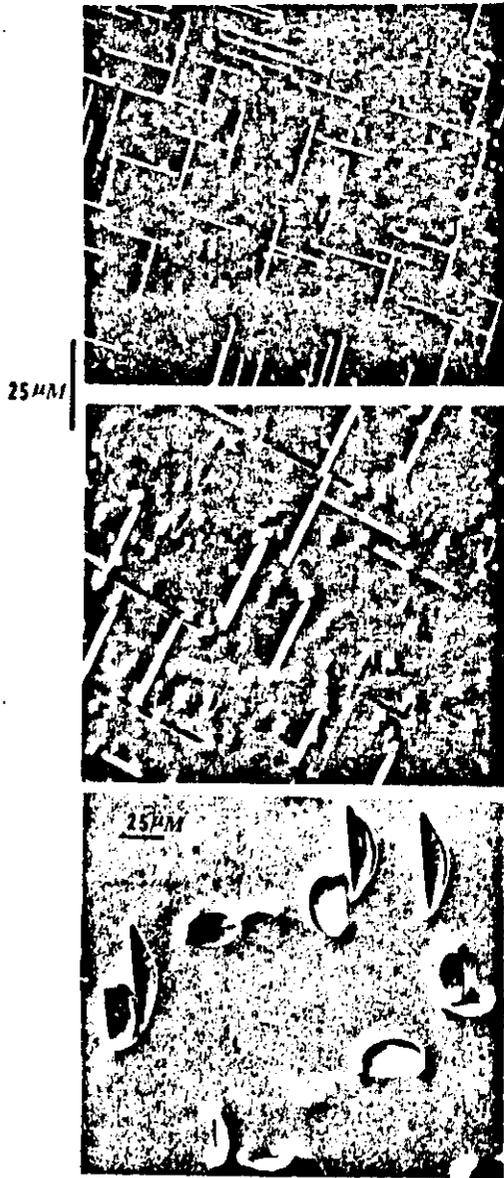


Figure 4 Micrographs showing the preferentially etched surface of a wafer containing oxidation-induced stacking faults. The micrographs represent increasing etching times from top to bottom.

figures d'attaque de fautes d'empilement pour des durées croissantes d'attaque chimique

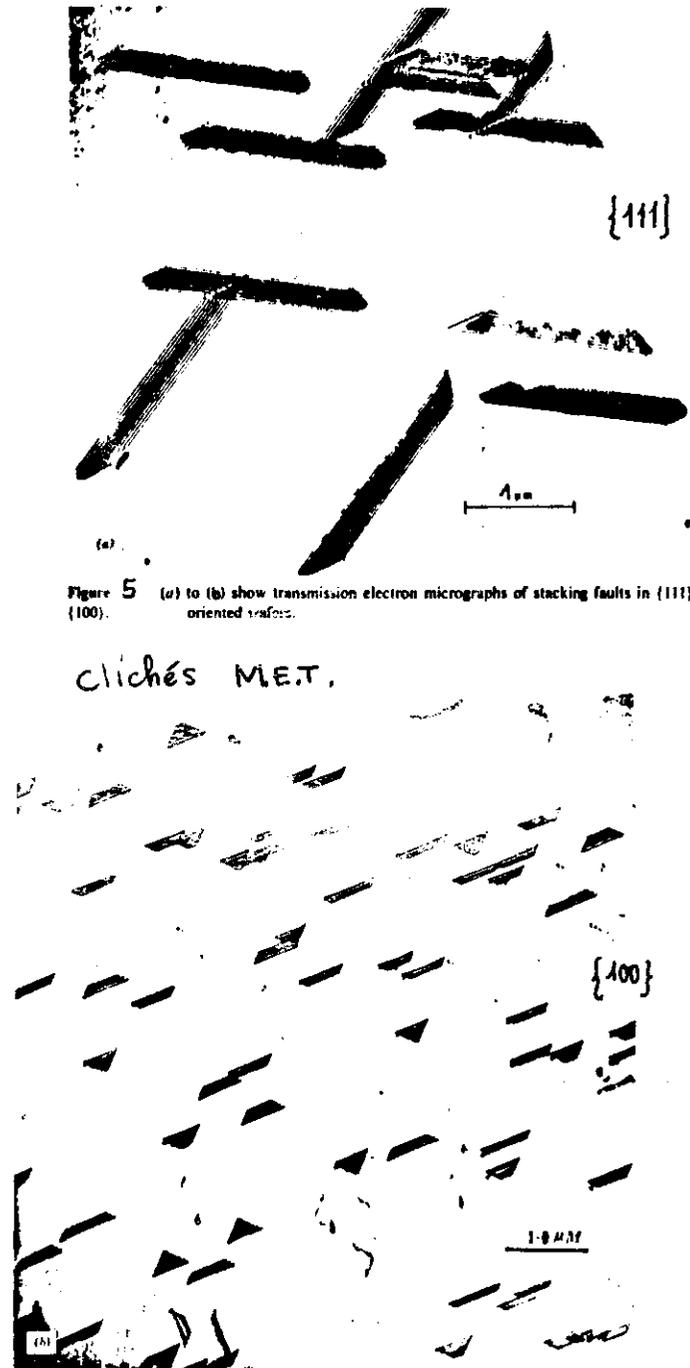
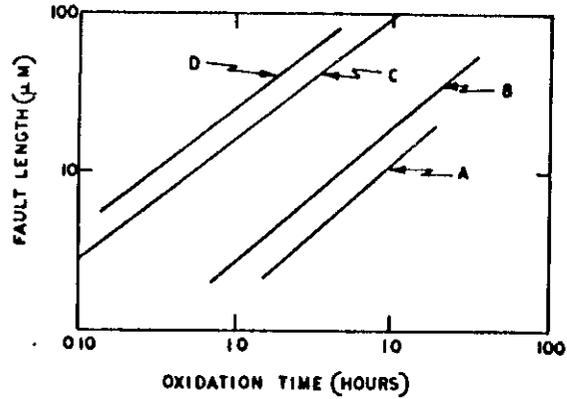


Figure 5 (a) to (b) show transmission electron micrographs of stacking faults in $\{111\}$, $\{100\}$.

clichés M.E.T.



Fault length at the surface plotted as a function of oxidation time. A: oxidation temperature 1050°C, n-type crystal with a {111} surface orientation. B: oxidation temperature 1250°C, n-type crystal with a {110} surface orientation. C: oxidation temperature 1250°C, crystal with a {111} surface orientation. D: oxidation temperature 1250°C, p-type crystal {111} surface orientation. After Fisher and Amick.²⁹ Reprinted by permission of the

Fig. 7a

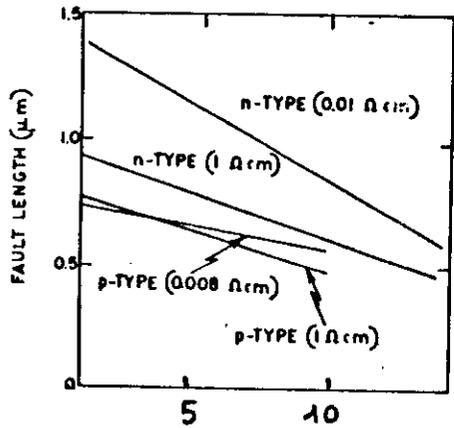


Fig 7b t (min) →

retrecissement des fautes
par recuit sous vide à 1100°C

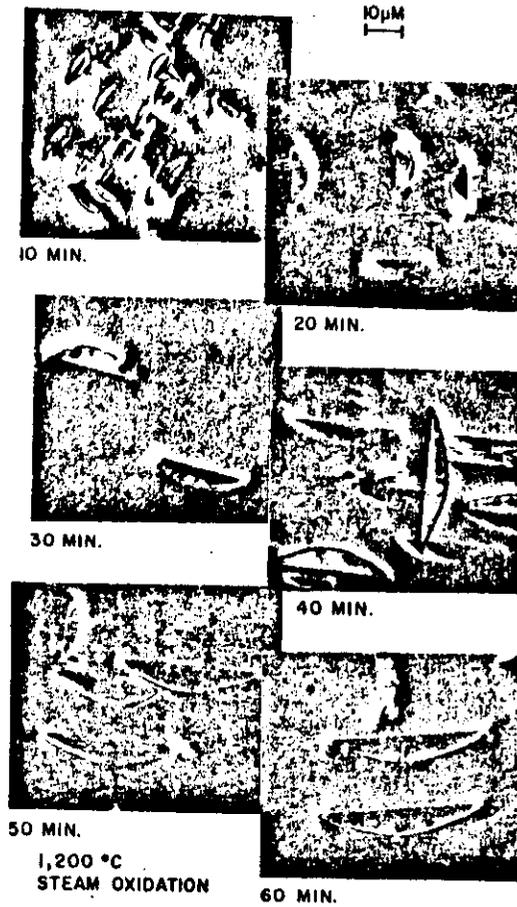
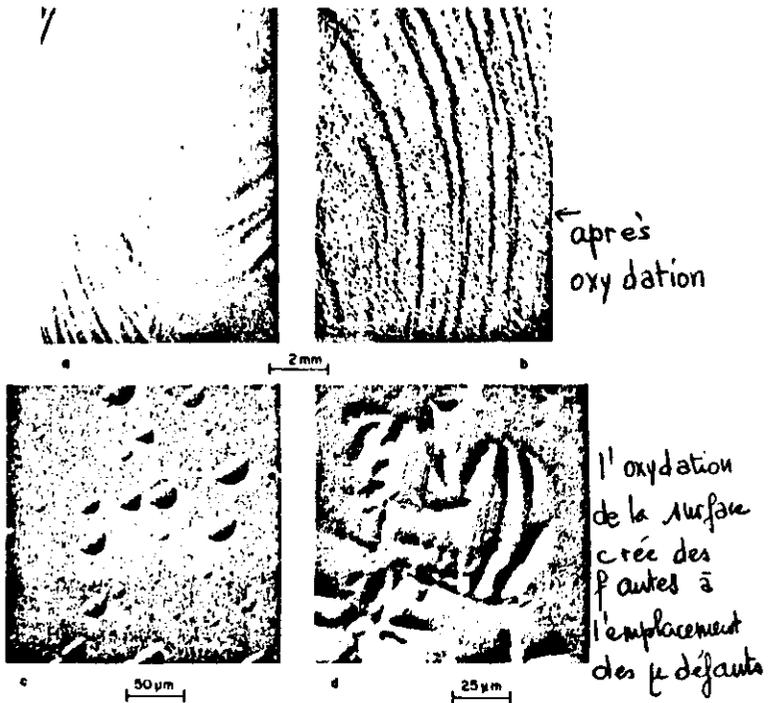
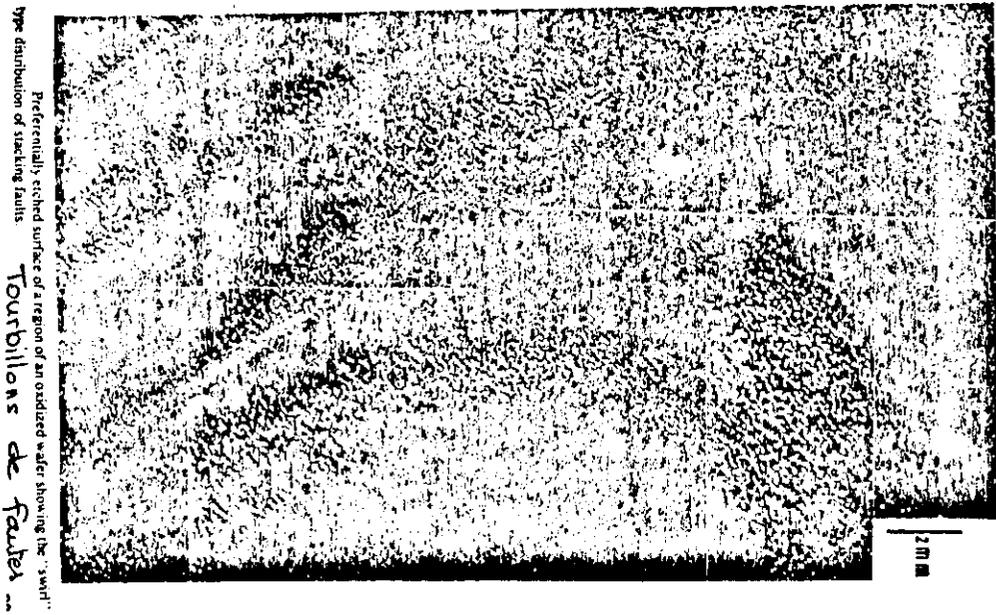


Figure 7b Series of optical micrographs of the preferentially etched surfaces of wafers oxidized for different times at 1200°C demonstrating the growth of stacking faults.



(a) and (b) are swirl patterns before and after oxidation. (c) and (d) are higher magnification displays of the two regions. The microdefects corresponding to the shallow pits in the swirl pattern give rise to stacking faults upon oxidation. After Ravi and Varker.²⁰

fig 6



Type distribution of stacking faults. Preferentially etched surface of a region of an oxidized wafer showing the "swirl" type distribution of stacking faults. Tourbillons de fautes.

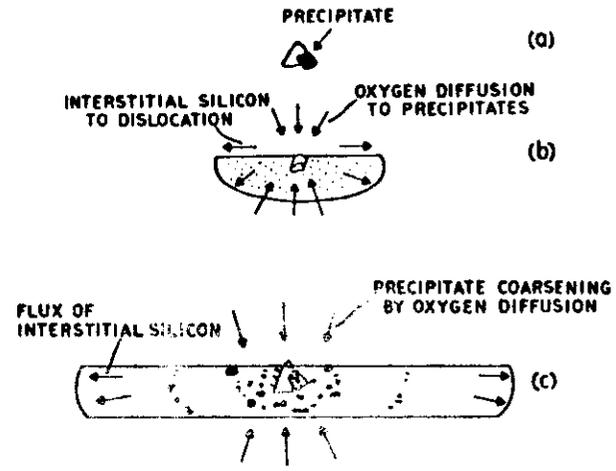


Figure 4 Schematic of the stages in the development of a Frank loop from a precipitate. (a) Noncoherent precipitate (SiO_2). (b) Early stage of formation of highly decorated extrinsic stacking fault. (c) Later stages of fault growth showing the central precipitate colony and the fault free of decoration. After Patel.¹⁸ This figure originally presented at the Spring 1977 Meeting of the Electrochemical Society, Inc., held in Philadelphia, Pa.

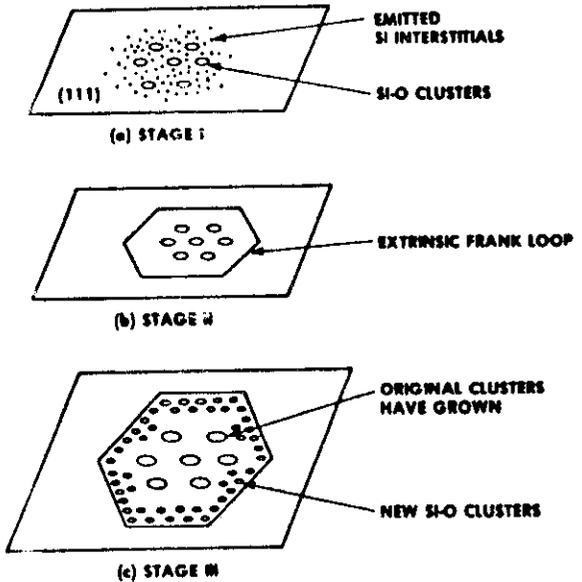


Figure 5 Schematic of a model for the nucleation of extrinsic stacking faults. (a) Stage I: Si-O clusters form on {111} planes, compressing the adjoining lattice along {111}. (b) Stage II: Silicon interstitials resulting from the formation of Si-O clusters precipitate to form an embryonic stacking fault. (c) Stage III: Faults grow by repeated precipitation of Si-O clusters on fault plane. After Mahajan et al.²¹

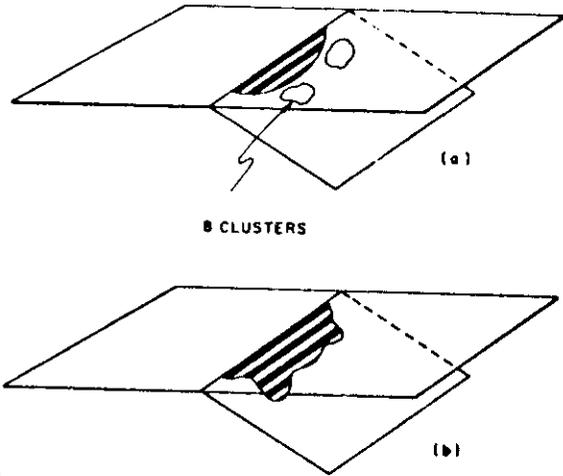


Fig 9 Schematic of a mechanism for the accelerated local growth of extrinsic stacking faults.

B sont des agrégats d'interstices de silicium

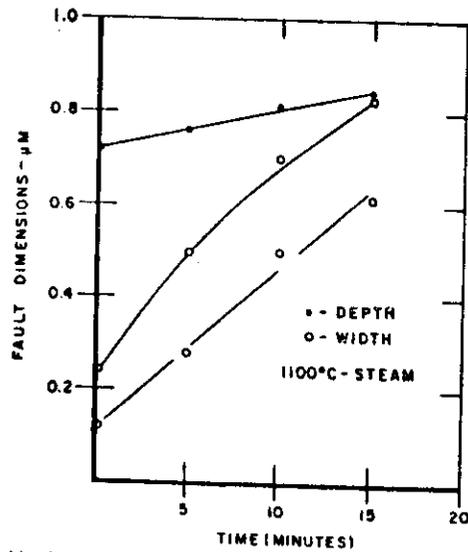


Fig 10 Stacking fault dimensions as a function of oxidation time for oxidation performed in a steam ambient at 1100°C.

La croissance des fautes est plus rapide parallèlement à la surface



Figure 11 Typical example of diffusion-induced dislocations in silicon. The transmission electron micrograph is of phosphorus diffusion-induced dislocations.

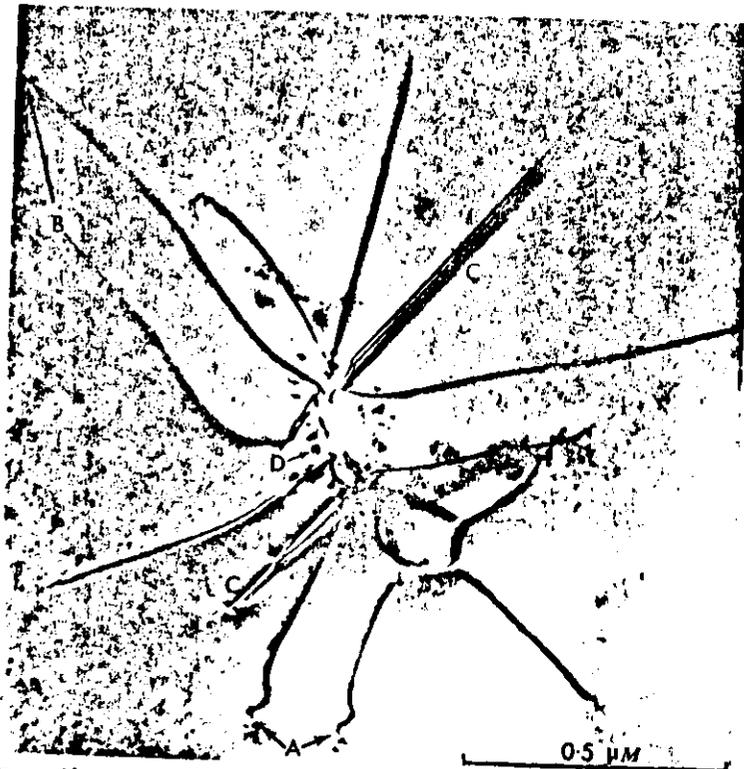


Figure 12 a The generation of dislocations (*A* and *B*), stacking faults (*C*), and precipitates (*D*) as a consequence of phosphorus diffusion and the presence of surface flaws ("micropits"). Note the oscillation effects of inclined dislocations at *A* and *B*¹¹ indicating that all the dislocations terminate at the surface and at the micropit.

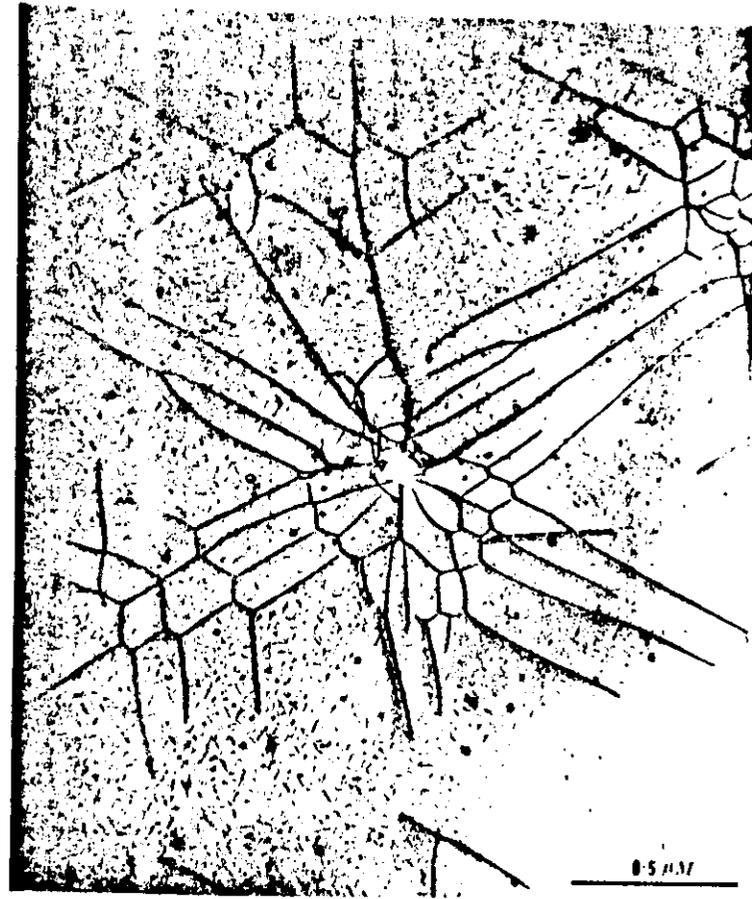
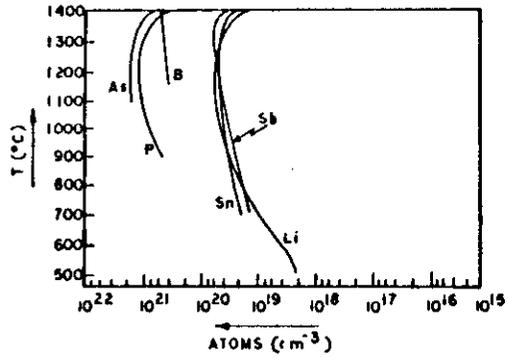


Figure 12 b Transmission electron micrograph showing the generation of dislocations and precipitates at regions removed from localized surface nonplanarities or micropits as well as at the micropits. Such structures are observed when phosphorus diffusions are performed in such a manner as to exceed the solid solubility limit.



13a The solid solubility limits of B, As, P, Sn, Sb, and Li as a function of temperature. After Trumbore.¹⁷

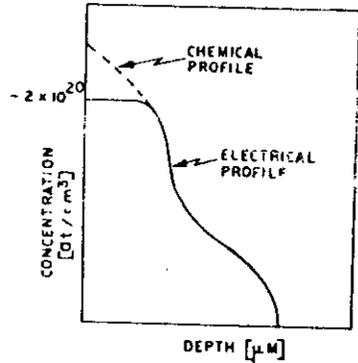


fig 13

13b A comparison of the chemical and electrical profiles of the phosphorus-diffused layer in silicon.

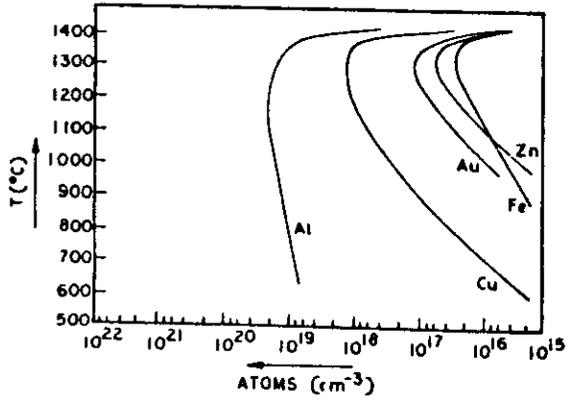


fig. 14 a: The temperature dependence of the solubility of various fast diffusers in silicon. After Trumbore.¹⁷

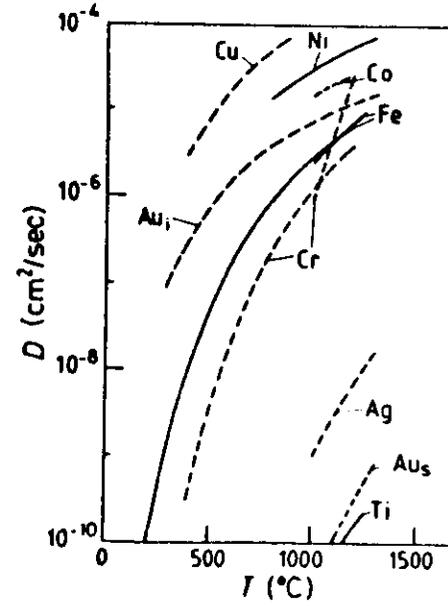
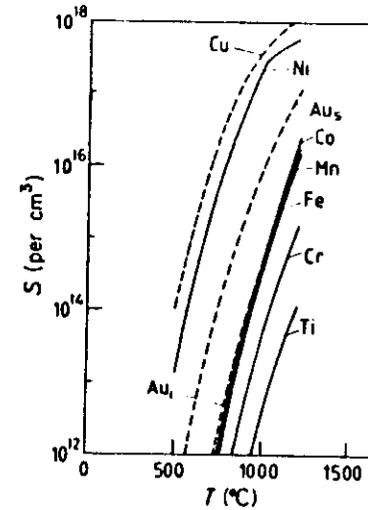


fig 14 b



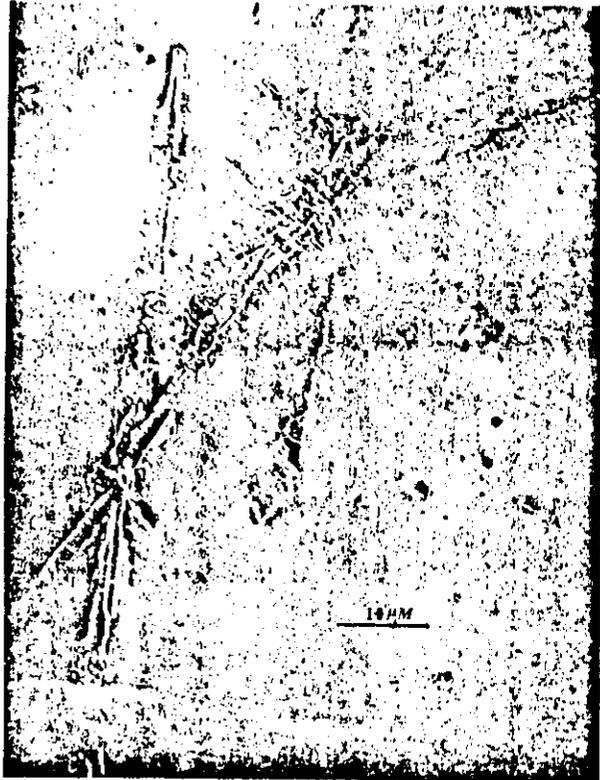
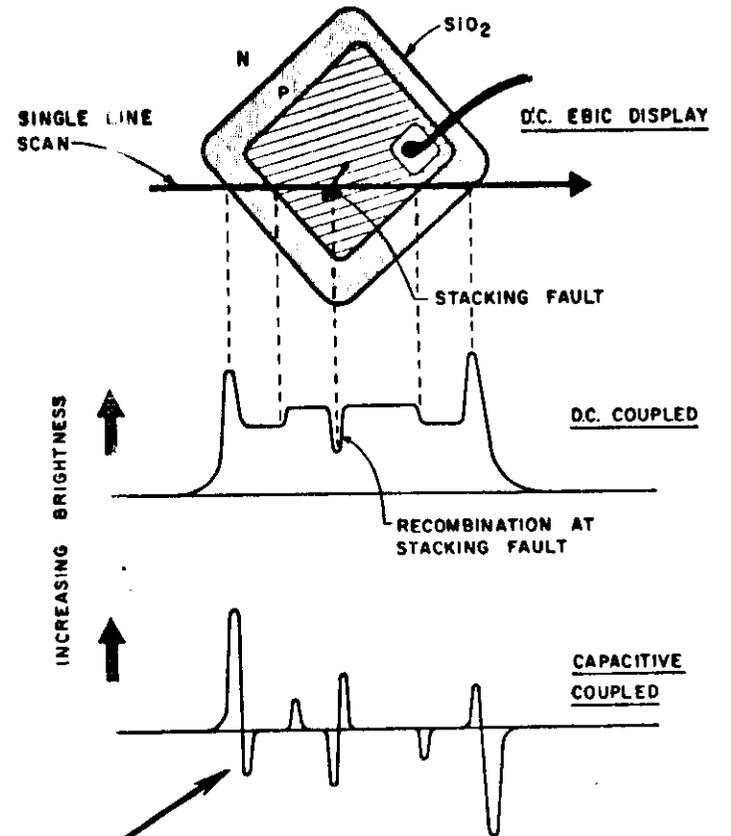


Figure 15 Dark field transmission electron micrograph of a dislocation colony in silicon, generated as a consequence of the presence of fast diffusers in the crystal. Long dislocation dipoles with precipitates at their extremities are evident in the structure.

Colonie de dislocations dues à la présence de diffuseurs rapides ici du cuivre → $CuSi$
 Ces précipités génèrent des dislocations et fautes d'empilement.



augmentation du contraste
 + filtrage signaux parasites

- EBIC -

TABLE 1 Etchants for Defect Delineation in Silicon

Etch	Chemical Composition	Application
Sirtl ¹⁰	HF:Cr ₂ O ₃ (5 M) 1:1	Best applicable to {111} oriented surfaces
Dash ¹¹	HF:HNO ₃ :Acetic acid 1:3:10	Generally applicable for both n-type and p-type substrates of {111} and {100} orientations, although the etch works best for p-type material
Secco ¹²	HF:K ₂ Cr ₂ O ₇ (0.15 M) 2:1 or HF:Cr ₂ O ₃ (0.15 M) 2:1	Generally applicable and is particularly suitable for {100} orientations
Schimmel ¹³	HF:HNO ₃ 155:1	Applicable to p-type material
Jenkins ¹⁴	HF:HNO ₃ :CrO ₃ (5M):Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O:acetic acid:H ₂ O 2:1:1:(2g):2:2	Can be applied generally; defect-free regions are not roughened following etching

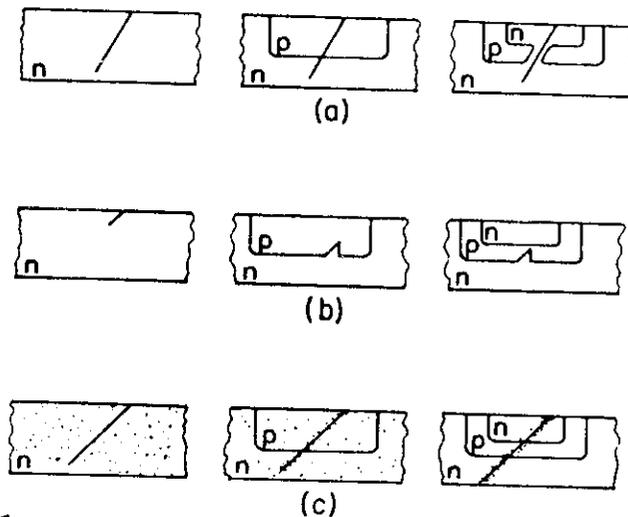


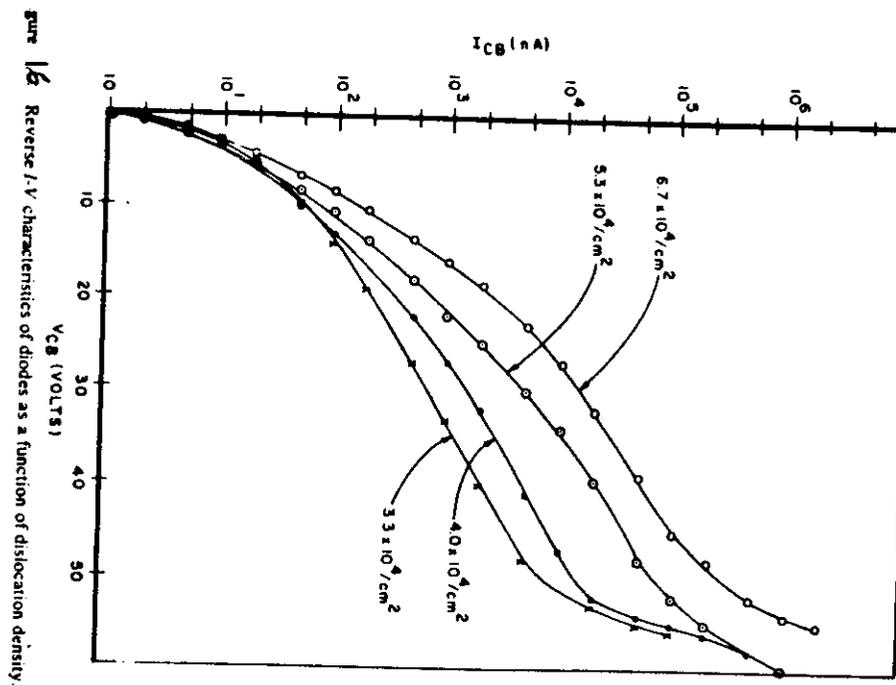
Fig. 17. Schematics of various models to explain the occurrence of emitter-collector shorts due to dislocations or stacking faults. (a) Enhanced emitter dopant diffusion, (b) retarded base dopant diffusion, and (c) precipitation of fast-diffusing impurities. (After Lawrence [5].)

Ces attaques révèlent les défauts

- destructrices
- résolution 1µm

doivent être associées à

- Topographie X
- Microscopie



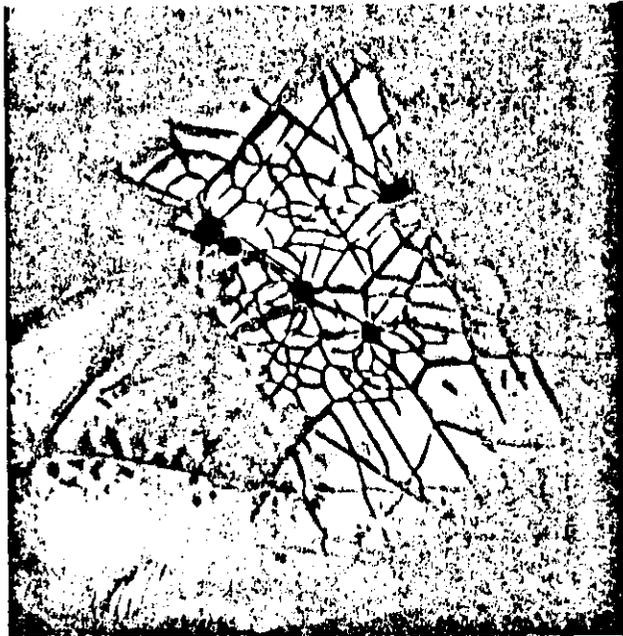
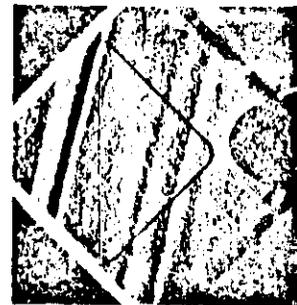
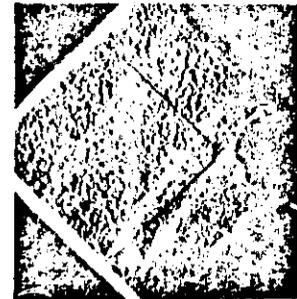
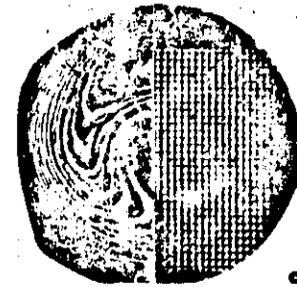


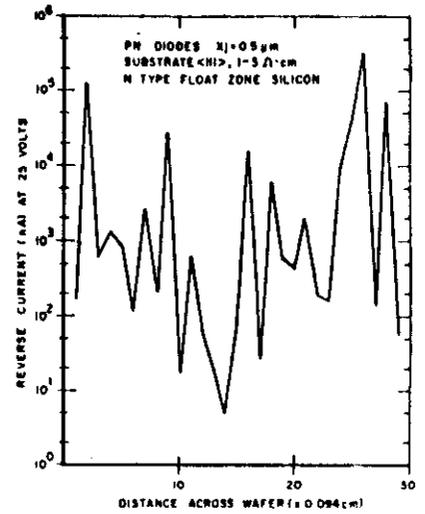
Figure 18 Transmission electron micrograph of an emitter pipe. A cluster of five microns surrounded by a network of dislocations.

5 microtrous sont reliés par un réseau de dislocations

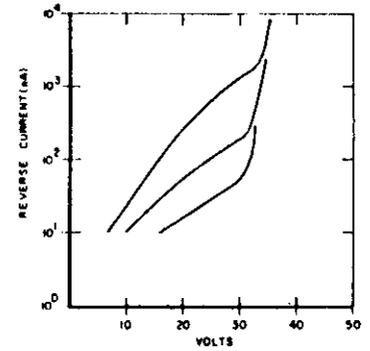


1 μ A
AT
25 V

14 nA
AT
25 V



b



e

Figure 19 (a) Optical micrograph of a split wafer showing the "swirls" on the preferentially etched half and the diode array on the unetched, processed half. (b) Typical diode reverse current distribution in a column cutting across the swirl pattern. (c) and (d) EBIC displays of diodes inside and outside a region containing swirls. (e) $I-V$ characteristics typical of these diodes. After Varker and Ravi.⁴³ This figure was originally presented at the 1973 Spring Meeting of The Electrochemical Society held in Chicago, Ill.

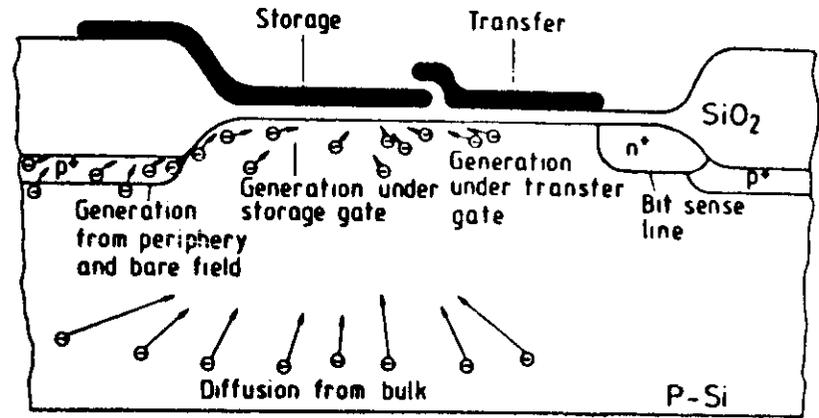


Fig. 2. Schematic cross section of a cell element of a dynamic random access memory in double-polysilicon-gate NMOS technology. The various sources for electrical leakage are also introduced. (After Chatterjee *et al.* [16].)

Courants de fuite :

- par états d'interface $\rightarrow I_S$
- generation ds R.C.E $\rightarrow I_G$
- diffusion de minoritaires $\rightarrow I_D$

$$I_S \div \frac{1}{2} q n_i S ; \quad I_G \div \frac{1}{2} q n_i \frac{W}{Z_G} ; \quad I_D \div \frac{q n_i^2 L_B}{N_A \tau_B}$$

$$I_G > I_S > I_D \quad \text{sauf si } \tau_B > \text{ et } \theta'c >$$

defaut dominant : O.S.F. décorées

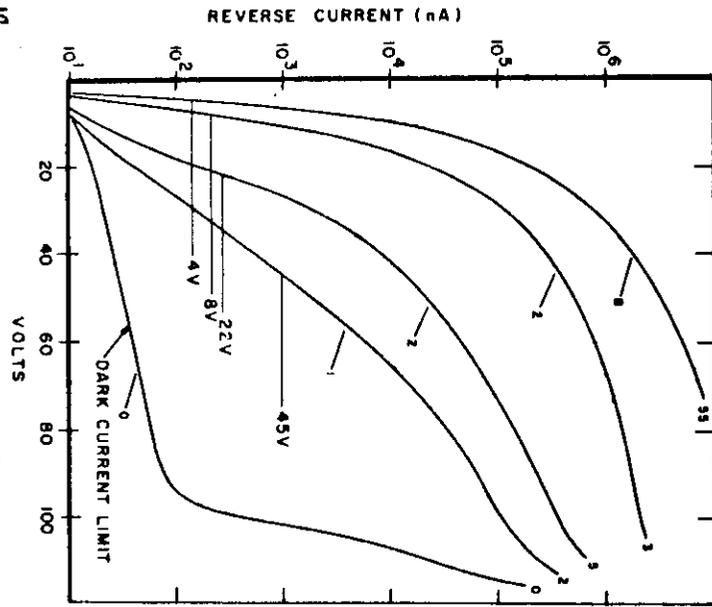


Figure 19a $I-V$ characteristics of five diodes illustrating the effects of electrically active stacking faults on excess reverse currents. The total number of faults within the perimeter of the diode is shown at the ends of the curves, and the total number of electrically active faults is indicated at the center. Arrows show the minimum threshold voltage for the group of active faults in a given diode. After Ravi *et al.* This figure is reprinted by permission of the publisher, The Electrochemical Society, Inc.

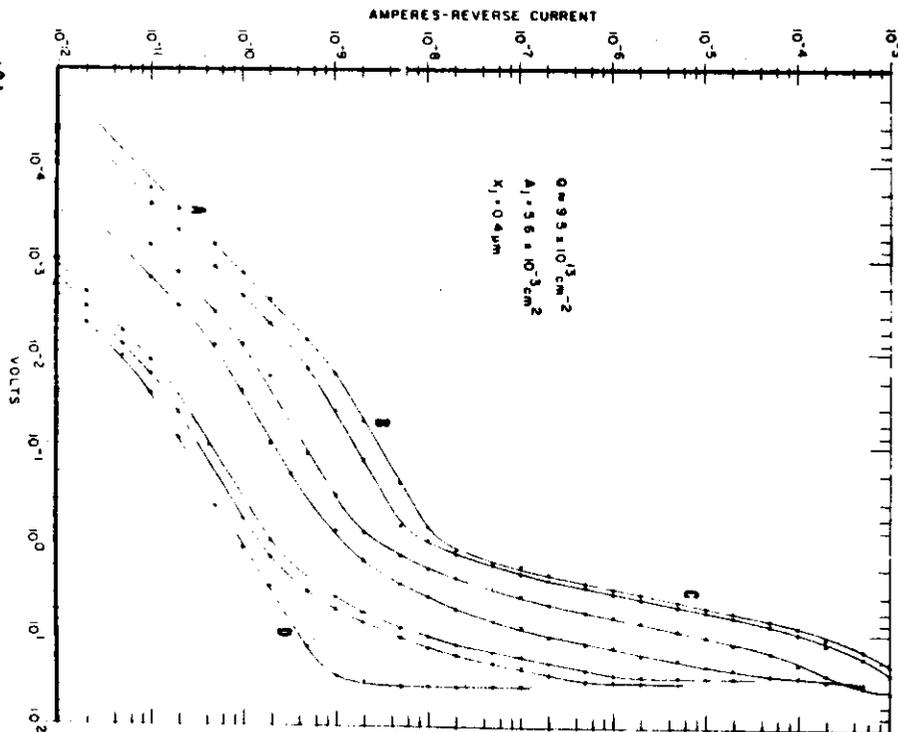


Figure 19b Room temperature $I-V$ characteristics of six diodes containing electrically active stacking faults of different threshold voltages. The three regions of interest are: (a) $I \propto V^2$, $V < V_T$; (b) $I \propto V$, $V_T < V < V_{T2}$; and (c) $I \propto V^n$, $n = 4.75$, $V_{T2} < V < V_{T3}$. (d) Typical defect-free diode. After Varter and Ravi.

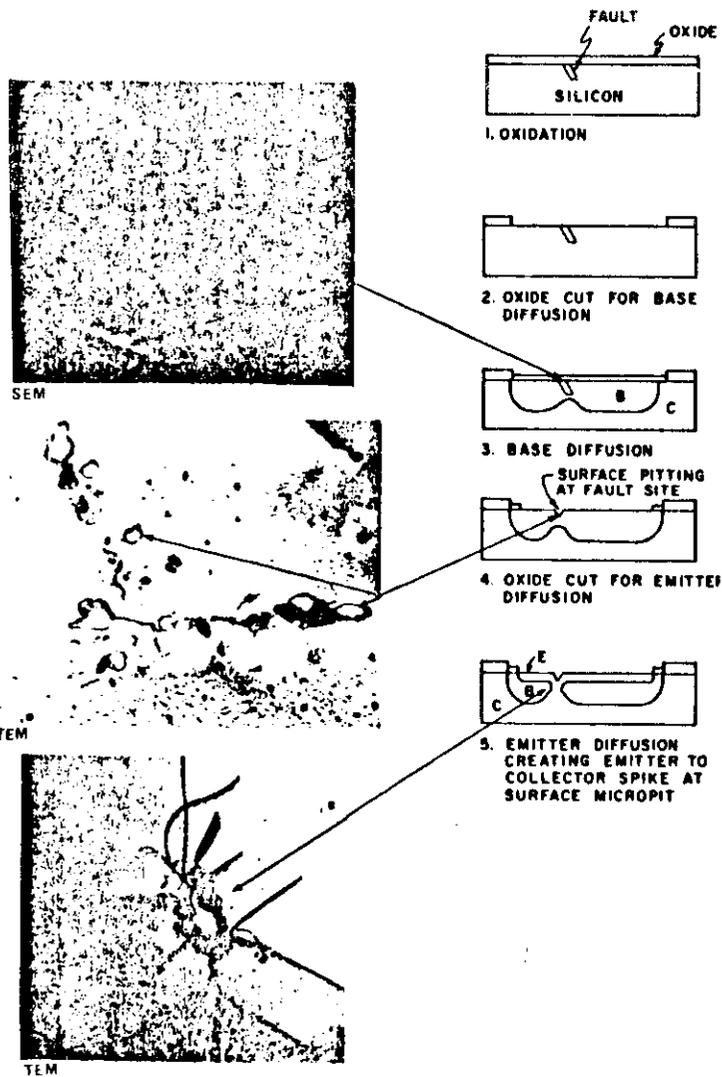


Figure 21 Schematic illustration of the mechanism of formation of emitter-collector pip. The EBIC micrograph and the transmission electron micrographs identify the defects form at various stages of the transistor fabrication process.

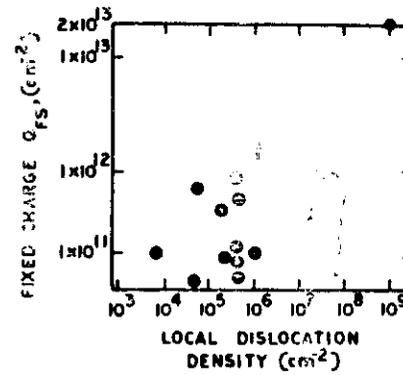


Figure 22a The fixed charge density at the oxide-silicon interface as a function of dislocation density. After McCaughan and Wonsiewicz.⁴³

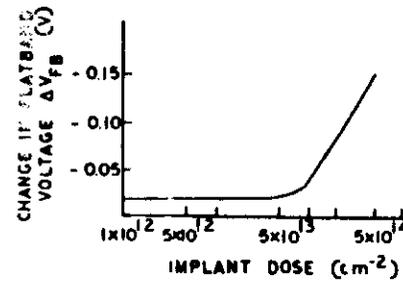


Figure 22b Change in flat band voltage as a function of the implant dose. After Prussin et al.⁴⁶

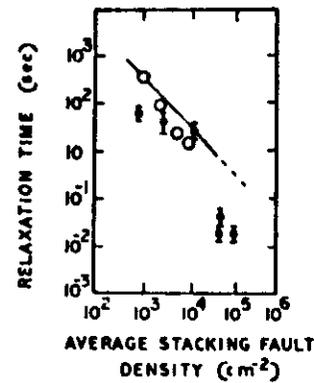


Figure 22c Relaxation time in an MOS capacitor plotted as a function of stacking fault density. After Tarikawa et al.⁴²

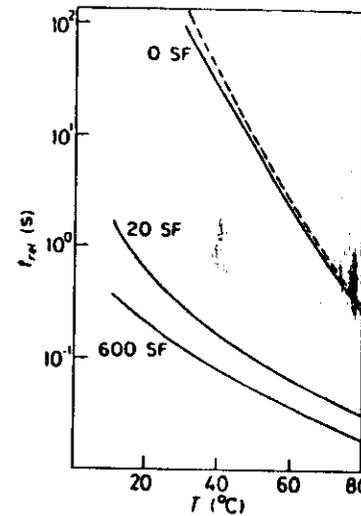


Fig. 22d Measured temperature dependence of the storage time t_{st} of MOS capacitors as a function of temperature for different numbers of stacking faults in a capacitor (solid lines). No SFs with additional phosphorus gettering at the wafer backside (dashed line). (After Strack *et al.* [24].)

Les fautes d'empilement sont
inactives par elles m[^].

ségregation d'impuretés

diffuseurs rapides ; oxygène

→ activation des dislocations
associées

(40 centres recombinants par μm)