



UNIVERSITÉ DE CAEN / BASSE-NORMANDIE

UFR Sciences

École doctorale « Structure, Information, Matière Et Matériaux »

## THÈSE

présentée par

**Florent LALLEMAND**

et soutenue

le 24 septembre 2009

en vue de l'obtention du

**DOCTORAT de l'UNIVERSITÉ de CAEN**

Spécialité : Électronique, Microélectronique et Nanoélectronique

Arrêté du 07 août 2006

---

**ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS  
THERMIQUES ÉLECTRIQUES ET MÉCANIQUES  
DES COUCHES MINCES DE POLYSILICIUM  
DOPÉES *in-situ* PHOSPHORE DÉPOSÉES PAR LPCVD  
SUR DES STRUCTURES À FORT RAPPORT D'ASPECT**

---

Anne BOUTEVILLE	Professeur Université d'Angers	Rapporteur
Michel SARRET	Professeur Université de Rennes 1	Rapporteur
Rosine COQ-GERMANICUS	Maître de Conférences Université de Caen	Examineur
Arnaud ETCHEBERRY	Directeur de Recherche CNRS Université de Versailles Saint Quentin en Yvelines	Examineur
Jean-Pierre LANDESMAN	Professeur Université de Nantes	Examineur
Michel PONS	Directeur de Recherche CNRS Université Joseph Fourier de Grenoble	Examineur
Catherine BUNEL	Responsable industriel IPDIA, Caen	Examineur
Hugues MURRAY	Professeur Émérite Université de Caen	Directeur de Thèse



Cette thèse CIFRE a été réalisée en collaboration avec

**NXP Semiconducteurs**

(Anciennement Philips Semiconducteurs, Caen)

et le

**LAMIPS**

(Laboratoire de microélectronique et de physique des semiconducteurs, Caen)

*À Géraldine*

# Remerciements

Cette thèse a été effectuée au sein de l'équipe *Operations Front-End Innovation* de NXP Caen. Elle s'inscrit dans le cadre d'une Convention Industrielle de Formation par la Recherche (CIFRE) entre l'Association Nationale de la Recherche et de la Technologie (ANRT), le laboratoire de microélectronique et de physique des semiconducteurs de Caen (LAMIPS) et NXP Semiconducteurs (anciennement Philips Semiconducteurs).

Une thèse en milieu industriel ne peut être réalisée seul, isolé des autres. Comme toute étude de cette envergure, c'est avant tout un travail collectif. Pour cette raison, je tiens à partager cette réussite avec toutes celles et ceux qui ont participé de près ou de loin à mes travaux.

Je tiens tout d'abord à remercier Madame Anne BOUTEVILLE et Monsieur Michel SARRRET de me faire l'honneur d'être les rapporteurs de cette thèse.

Je tiens à remercier vivement Monsieur Hugues MURRAY, mon directeur de thèse pour ses conseils avisés. J'associe pleinement à ces remerciements Madame Rosine COQ-GERMANICUS et Monsieur François LE CORNEC qui ont suivi, soutenu et co-encadré l'évolution de ces travaux. Ils furent pour moi des exemples à suivre dans bien des domaines et continuent de l'être aujourd'hui. J'aimerais aussi remercier Monsieur Philippe DESCAMPS, qui, en tant que directeur du laboratoire LAMIPS, m'y a accueilli.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Franck MURRAY et Madame Catherine BUNEL pour leur accueil chaleureux dans l'équipe *Operations Front-End-Innovation* de Caen et pour les nouvelles responsabilités qu'ils me confient aujourd'hui au sein d'IPDIA.

Mes très sincères remerciements aux membres du Jury pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail.

J'aimerais aussi remercier les membres de l'équipe de R&D, et tout particulièrement Monsieur François NEUILLY, *le Kniffer Fou*, seul membre de l'équipe à savoir comment tester la température de la bière, même en réunion. *Euh... François, t'es sûr que le câble est bien debranché ?!* J'en profite également pour remercier Karine, seule franglaise bilingue 3ième dan, Sophie de Bouzon-le-Vazeux mais aussi Arnaud (plus connu sous le pseudonyme de Fantômes de Cuir) ainsi que ce vieux loup de mer rocardien de Patrick. Une mention spéciale à mes collègues musiciens : NinjaFab, François Metheny, Guy Gallagher et John-René Fusciente.

Ce travail doit énormément à Christian THORIGNÉ, responsable du secteur Diffusion du site de Caen. Je lui témoigne toute ma gratitude pour la confiance qu'il m'a accordée. *Au fait Christian, tu ne me devrais pas une bouteille de Gewurztraminer par hasard ?* Je remercie par ailleurs tous les membres de son équipe : Pierre-Louis, Claudine, David, Laurent, Nelly mais aussi et surtout Annick BOTTET et Hervé TRAVERS pour leur support irréprochable au sein de l'atelier Diffusion. *Hervé décidemment, faut que je goûte à ta production personnelle de Jaja. Je compte sur toi pour en apporter une bouteille de 40 ans de fût le jour de la soutenance.* Je remercie également chaleureusement les techniciens du site sans qui toutes les machines resteraient en panne, et tout particulièrement Jérôme FILY, Patrick PAYET (*promis je te ferai suivre le numéro de ma belle-mère*) et Pascal DELAUNAY (le plus beau gosse de l'usine). J'aimerais aussi remercier Monsieur Erwann PICARD pour m'avoir transmis toutes ses connaissances sur le dépôt de polysilicium.

Je remercie également Monsieur Mathieu BRAULT, responsable de l'unité de Fabrication de Caen et accessoirement encyclopédie vivante du jazz. J'aimerais aussi remercier Monsieur Philippe LEDUC, responsable du secteur Dépôts, pour les fructueuses discussions que nous avons eues.

Je remercie par ailleurs Madame Bernadette DOMENGÈS pour les analyse MET, Monsieur Daniel CHATEIGNER pour les analyses DRX, Clara GRYGIEL et Charles SIMON pour les mesures par effet Hall et enfin Claude SIMON pour les analyses SIMS. J'aimerais aussi remercier les membres du LAMIPS pour le nombre incalculable d'analyses effectuées pendant ces travaux : Mireille, Christophe, Claude mais aussi Gérard et J2M, pour mes premiers fous rires au labo.

Un merci également à mes collègues de bureaux et aux doctorants du site : Elise (*oh nan, vise le ...*), Patbol, Cheng (*Free Tibet!*), Marc et tous les autres avec qui j'ai passé d'excellents moments. Je souhaite exprimer toute mon amitié à Monsieur Anand SUMMANWAR,

*The Deep Etching King*, sans doute le plus brillant d'entre nous. *Au fait Anand, tu la rends quand ta thèse ?!*

Je remercie enfin mes proches sans qui tout cela n'aurait pu être réalisé. Je pense bien sûr à mes parents, Thieu mon frère, mes oncles et tantes (*ton venimeux te remercie Tonton!*), mes cousins et cousines (spéciale dédicace à TomTom) mais aussi à mes grands-parents Mauricette et Claude, fournisseurs officiels de crêpes aux rhum pour tout le service. Je n'oublie pas Jeanne, mamie révolutionnaire (dans tous les sens du terme) et pense tendrement à Emmanuel que j'aurais voulu connaître. Je remercie par ailleurs mes amis pour leur fidélité : Spider-Man, Pierre (*oups, le cartable du frangin!*), Thomas (le seul banquier sexy de la planète), NicMah, Axel et tous les autres.

Je garde bien entendu la meilleure pour la fin. Je pense bien sûr à toi Géraldine, toi qui partage ma vie depuis maintenant dix ans. Je t'embrasse comme je t'aime : fort. Merci ma Belle. Merci pour tout.

J'ai enfin une pensée pour tous les licenciés économiques du site NXP Semiconducteurs de Caen.

*Parce que le millionnaire n'a pas récolté sans peine, il s' imagine avoir semé.*

Jean JAURÈS.

Aussi mes amis, n'oubliez pas :

*Ils ne sont grands que parce que nous sommes à genoux.*

Étienne DE LA BOÉTIE.



# Table des matières

REMERCIEMENTS	5
GLOSSAIRE	14
INTRODUCTION	18
I ÉTAT DE L'ART SUR LE DÉPÔT DE SILICIUM POLYCRISTALLIN	31
1 Généralités sur les dépôts CVD	32
1.1 Introduction	32
1.2 Bâti de dépôt : four horizontal LPCVD	34
1.3 Mécanismes de base des dépôts CVD	36
1.3.1 Couche limite et régimes de dépôt	37
1.3.2 Tableau récapitulatif	40
2 Le polysilicium déposé par LPCVD et dopé <i>in-situ</i>	43
2.1 Dépôt de polysilicium par LPCVD	43
2.1.1 Mécanismes des dépôts de silicium pur	44
2.1.2 Mécanismes des dépôts de silicium dopés <i>in-situ</i>	46
2.2 Paramètres influents les dépôts réalisés par LPCVD	51
2.2.1 Température de dépôt $T_{\text{dép}}$	51
2.2.2 Pression de dépôt $P_{\text{dép}}$	53
2.2.3 Quantité de phosphine $\gamma_{\text{PH}_3}$	54
2.2.4 Espacement interplaque $\delta$	55
2.2.5 Débit des gaz réactifs $\phi$	57
2.2.6 Tableau récapitulatif	57

<i>TABLE DES MATIÈRES</i>	10
<b>3 Cas de la phase cristalline déposée</b>	<b>60</b>
3.1 Introduction . . . . .	60
3.2 Nucléation et croissance cristalline . . . . .	62
3.3 Cristallisation lors du dépôt - Cas du silicium non dopé . . . . .	65
3.3.1 Effet de la température . . . . .	65
3.3.2 Effet de la pression . . . . .	69
3.3.3 Impact du couple température/pression . . . . .	70
3.4 Cas du silicium dopé <i>in-situ</i> phosphore . . . . .	71
3.5 Tableau récapitulatif . . . . .	73
<b>4 Propriétés électriques des films de polysilicium</b>	<b>76</b>
4.1 Concentration en porteurs de charge . . . . .	77
4.2 Mobilité des porteurs de charge . . . . .	78
4.3 Résistivité . . . . .	79
<b>5 L'étape de recristallisation</b>	<b>83</b>
5.1 Dépendance au dopage . . . . .	84
5.2 Impact du temps de recristallisation . . . . .	85
5.3 Effet de la température . . . . .	87
5.4 Importance des conditions de dépôt appliquées . . . . .	88
5.5 Effet sur les propriétés électriques du matériau . . . . .	91
5.6 Effet sur la contrainte résiduelle . . . . .	92
 <b>II ÉTUDE EXPÉRIMENTALE</b>	 <b>96</b>
<b>6 Outils et méthodes de caractérisation</b>	<b>97</b>
6.1 Mesures en ligne . . . . .	98
6.1.1 Épaisseur . . . . .	98
6.1.2 Résistance carrée . . . . .	99
6.2 Mesure de la quantité de dopants . . . . .	100
6.2.1 Spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS) . . . . .	100
6.2.2 Effet Hall . . . . .	101
6.3 Analyse nanostructurale . . . . .	102
6.3.1 Microscopie Électronique en Transmission (MET) . . . . .	102
6.3.2 Diffraction des Rayons X (DRX) . . . . .	102
6.4 Mesure des contraintes . . . . .	105

6.4.1	Méthode des courbures . . . . .	105
6.4.2	Évaluation des contraintes par DRX . . . . .	108
<b>7</b>	<b>Adaptation du processus de production</b>	<b>110</b>
7.1	Diversité des circuits PICS2 et surface développée . . . . .	110
7.2	Étude des conditions de dépôt initiales . . . . .	111
7.2.1	Uniformité de dépôt . . . . .	111
7.2.2	Vitesse de dépôt . . . . .	113
<b>8</b>	<b>Influence du triplet <math>\{ \mathbf{P}_{\text{dép}} ; \mathbf{T}_{\text{dép}} ; \gamma_{\text{PH3}} \}</math></b>	<b>117</b>
8.1	Introduction . . . . .	117
8.1.1	Objectif de l'étude . . . . .	117
8.1.2	Protocole expérimental . . . . .	117
8.2	Uniformité de l'épaisseur des films . . . . .	118
8.2.1	Effet de la température de dépôt . . . . .	119
8.2.2	Effet de la pression de dépôt . . . . .	120
8.2.3	Effet de la quantité de phosphine . . . . .	121
8.2.4	Conclusions . . . . .	123
8.3	Uniformité des résistances carrées . . . . .	124
8.3.1	Cas des films non recristallisés . . . . .	125
8.3.2	Cas des films recristallisés : effet de la température de recuit . . . . .	126
8.3.3	Cas des films recristallisés : effet des conditions de dépôt . . . . .	129
8.3.4	Conclusion . . . . .	132
8.4	Étude du phénomène de <i>warpage</i> sur plaques PICS2 . . . . .	132
8.4.1	Cas du substrat . . . . .	132
8.4.2	Protocole expérimental . . . . .	133
8.4.3	Déformation avant dépôt . . . . .	134
8.4.4	Déformation après dépôt . . . . .	134
8.4.5	Recristallisation et déformation des plaques PICS2 . . . . .	137
8.4.6	Caractérisation de la phase cristalline déposée . . . . .	142
8.4.7	Corrélation avec le stress résiduel . . . . .	145
8.5	Conclusion générale de l'étude sur le triplet $\{ \mathbf{P}_{\text{dép}} ; \mathbf{T}_{\text{dép}} ; \gamma_{\text{PH3}} \}$ . . . . .	151
<b>9</b>	<b>Évaluation de nouvelles conditions de production</b>	<b>155</b>
9.1	Uniformité de l'épaisseur déposée . . . . .	156
9.1.1	Étude sur une charge de 12 plaques PICS2 . . . . .	156

9.1.2	Étude sur une charge de 25 plaques PICS2 . . . . .	157
9.1.3	Étude sur une charge de 50 plaques PICS2 . . . . .	159
9.2	Uniformité de la résistance carrée . . . . .	161
9.2.1	Cas d'une charge de 12 plaques PICS2 . . . . .	161
9.2.2	Cas d'une charge de 25 plaques PICS2 . . . . .	162
9.2.3	Cas d'une charge de 50 plaques PICS2 . . . . .	163
9.3	Évolution de la courbure de plaques . . . . .	166
9.4	Conclusion générale sur l'évaluation des nouvelles conditions . . . . .	167
9.5	Tableau récapitulatif . . . . .	169
<b>10</b>	<b>Caractérisation physique des films déposés</b>	<b>171</b>
10.1	Introduction . . . . .	171
10.2	Étude sur le dopage du matériau . . . . .	172
10.2.1	Analyses SIMS . . . . .	172
10.2.2	Résistivité des films réalisés . . . . .	173
10.2.3	Mesures par effet Hall . . . . .	174
10.2.4	Conclusions . . . . .	176
10.3	Caractérisation nano-structurale des échantillons . . . . .	177
10.3.1	Étude par MET . . . . .	177
10.3.2	Les cristallites par DRX . . . . .	181
10.4	Conclusions sur la caractérisation physique des films déposés . . . . .	185
	<b>CONCLUSION GÉNÉRALE</b>	<b>189</b>
	<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>195</b>



# Glossaire

L'industrie de la microélectronique emploie de façon courante des termes anglais difficiles à traduire en français. C'est pourquoi certains mots techniques apparaissent sous cette forme dans le document.

- **APCVD** : *Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition*, dépôt chimique en phase gazeuse à pression atmosphérique.
- **Bull's Eye Effect** : Effet « oeil de taureau », défaut d'uniformité du dépôt de polysilicium dopé *in-situ* phosphore se traduisant par une irisation particulière du film.
- **Capping Layer** : couche d'arrêt visant à empêcher la diffusion des impuretés dopantes.
- **Chargement back to back** : Méthode de chargement particulière des plaques de silicium sur les nacelles qui met en regard les faces actives des substrats et maximise l'espace inter-plaque.
- **Composants SMD** : Notation américaine pour *Surface Mounted Devices*. Noté CMS en français pour « Composants Montés en Surface », il s'agit de composants soudés sur une carte électronique.
- **Dépôt dopé in-situ** : se dit d'un film dont les phases de dépôt et de dopage sont réalisées de manière simultanée.
- **LPCVD** : *Low Pressure Chemical Vapor Deposition*, dépôt chimique en phase gazeuse à basse pression.
- **Mesures CSP** : Contrôle Sous Pointes, mesure et test électrique des circuits sur plaques entières, avant assemblage.

- **Mesures PCM** : *Process Control Module*, Mesure en salle blanche des structures élémentaires de test sur plaque en cours de fabrication et en fin de procédé.
- **MFC** : *Mass Flow Controller*, débitmètre utilisé pour réguler l'injection des espèces gazeuses dans les fours LPCVD.
- **PECVD** : *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*, dépôt chimique en phase gazeuse assisté par plasma.
- **Plaque de silicium** : monocristal de silicium utilisé comme base pour la fabrication des semiconducteurs.
- **Plaque PICS2** : plaque de production embarquant des structures tridimensionnelles de type PICS2.
- **Plaque témoin** : plaque de silicium utilisée pour contrôler le bon déroulement de certaines étapes de dépôt LPCVD.
- **Régulation Profile** : Dans un four de diffusion, il s'agit de la régulation à partir des thermocouples disposés à l'intérieur du tube.
- **Régulation Spike** : Régulation à partir des thermocouples intégrés dans les enroulements chauffants.
- **RIE** : *Reactive Ion Etching*, méthode de gravure du silicium utilisée pour réaliser les structures à fort rapport d'aspect des procédés PICS.
- **Rods** : Éléments de la partie mobile du four servant de support aux nacelles de plaques de silicium.
- **sbsIP** : *silicon based System-In-Package*. Un sbsIP comprend l'assemblage et la connexion d'une puce dans un module. C'est la combinaison d'un ou de plusieurs dispositifs électroniques qui définissent un bloc fonctionnel quasiment sans boîtier. Ce concept global permet ainsi de combiner différentes technologies électroniques et d'éventuels composants passifs dans un package tout en assurant une miniaturisation poussée et des

performances accrues.

- **sccm** : *standard cube centimeter per minute*. Notation américaine utilisée dans le domaine du vide permettant d'exprimer un débit. Correspond à 1 cm<sup>3</sup>/min à 0 °C et pression atmosphérique standard.
- **Technologie PICS** : *Passive Integration Connective Substrate*, technologie innovante d'intégration sur silicium de composants électroniques passifs.
- **Wafer** : terme anglo-saxon permettant de désigner une plaque de silicium.
- **Warpage** : Déformation des plaques de silicium sous l'effet de contraintes (mécaniques, thermiques...).
- **WAS** : *Wafer Acceptance Specification*, cahier des charges d'un procédé au regard des spécifications sur plaque.



# Introduction

## La miniaturisation, un enjeu technologique

Depuis l'avènement des premiers circuits intégrés à la fin des années soixante, l'industrie du semiconducteur s'efforce sans cesse de miniaturiser la taille des composants. L'une des voies empruntées par certains fabricants afin de réduire la taille des produits est celle des *silicon based Systems-in-Package* (sbSiP) qui rassemblent au sein d'un unique boîtier plusieurs puces (actives ou passives) empilées les unes sur les autres et reliées entre elles par de nombreuses connexions.

En micro-électronique traditionnelle, les composants passifs (condensateurs, inductances, résistances) sont généralement montés tout autour des circuits intégrés. Ces composants de surface, ou SMD pour *Surface Mounted Devices* occupent par conséquent une surface importante du circuit global. L'utilisation de la technologie sbSiP permet de réduire fortement la place occupée par ces composants. L'espace gagné grâce à la combinaison de l'intégration sur silicium et de l'assemblage de plusieurs puces sur le même support peut être réservé à l'implémentation de nouvelles fonctionnalités. La Figure 1 montre comment l'intégration de ces composants passifs et les techniques d'assemblage permettent d'obtenir cette réduction de surface utile (Figure 1A) et donne un exemple concret d'application de cette technologie dans le milieu de la téléphonie mobile (Figure 1B).

La technologie SiP rend donc possible la miniaturisation exigée par les nouveaux dispositifs multimédias, notamment les applications de téléphonie mobile qui accroissent régulièrement leurs possibilités. Les systèmes *in-package* représentent une nouvelle approche de l'intégration car ils associent des puces issues de technologies maîtrisées, déjà fortement intégrées et par conséquent produites en grande quantité. C'est donc une approche répondant particulièrement aux attentes du marché : miniaturisation, performances, simplification d'usage (systèmes « tout en un ») et limitation des coûts.

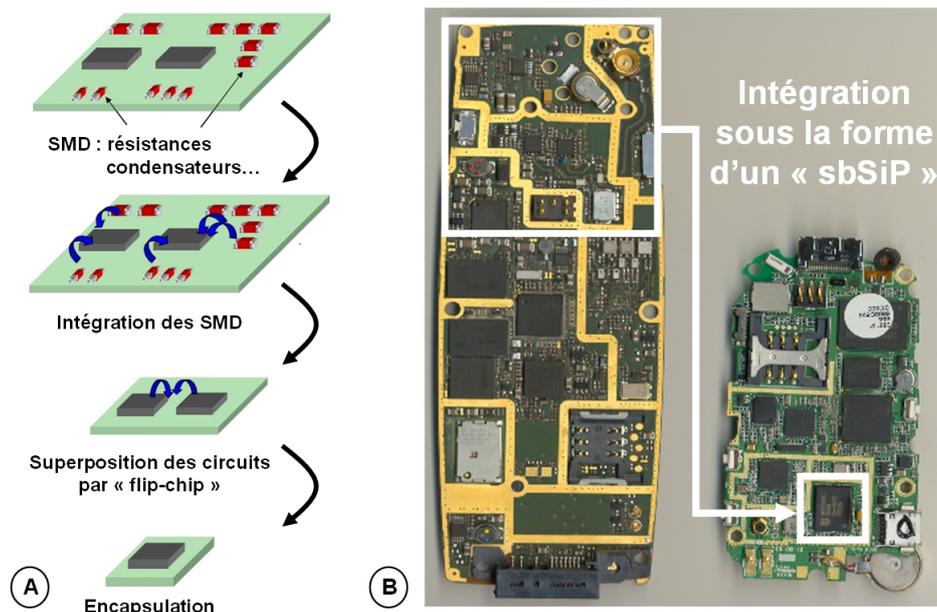


FIGURE 1 – (A) : Principe de la technologie SbSiP. (B) : Miniaturisation des composants utilisés dans un téléphone mobile grâce la technologie SbSiP.

## La technologie PICS

Le site NXP Semiconducteur de Caen s’est spécialisé dans l’intégration de composants passifs et notamment celle des condensateurs de forte valeur en développant puis en industrialisant le procédé de fabrication PICS (*Passive Integration Connective Substrate*) [1]. La grande originalité de ce procédé est l’utilisation de la troisième dimension du silicium qui permet d’augmenter la surface déployée par les électrodes des capacités. Associée à des couches diélectriques conventionnelles (oxyde et nitrure de silicium), cette technique offre la possibilité d’atteindre des densités de capacité comprises entre  $25 \text{ nF/mm}^2$  et  $250 \text{ nF/mm}^2$  selon la génération de PICS employée. Outre ces densités exceptionnellement élevées, des performances supérieures aux composants SMD standards ont également été démontrées [2]. Les principales étapes de ce procédé sont détaillées sur la Figure 2.

Le procédé consiste tout d’abord à graver les structures tridimensionnelles par RIE (*Reactive Ion Etching*) de rapport d’aspect allant de 1 : 17 à 1 : 50 (Figures 2A et 2B). Une fois les motifs obtenus, l’électrode inférieure des capacités est réalisée par dépôt d’un oxyde dopé au phosphore puis diffusion des atomes dopants dans la matrice de silicium jusqu’à environ  $1 \mu\text{m}$  de profondeur. L’oxyde chargé d’impuretés dopantes est retiré à l’aide d’une gravure humide de manière à nettoyer la surface du substrat (Figure 2C).

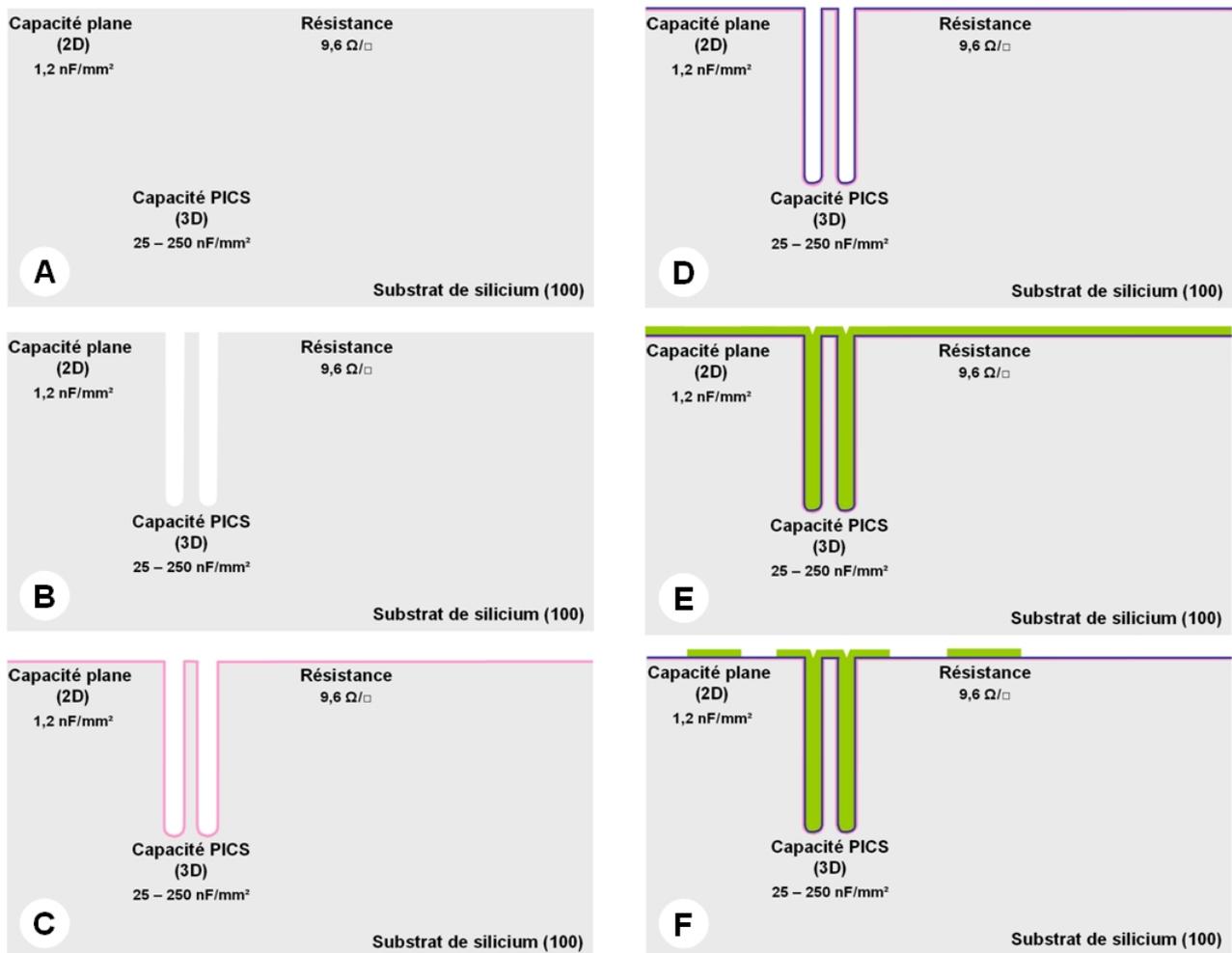


FIGURE 2 – Représentation schématique en coupe des étapes nécessaires à la fabrication des principaux composants passifs intégrés dans les procédés PICS : capacités planes, capacités tridimensionnelles et résistances. Les capacités sont constituées de trois couches superposées : l'électrode inférieure (C), le diélectrique (D), et l'électrode supérieure qui correspond au film de polysilicium (E).

Le diélectrique est ensuite déposé par LPCVD sur l'ensemble du substrat (Figure 2D). Les paramètres de dépôt de ce film dont l'épaisseur est faible (entre 15 nm et 35 nm) sont choisis de manière à réaliser un dépôt conforme sur toute la hauteur des structures (i.e. dont l'épaisseur est la même en surface comme au fond des structures 3D). Ceci permet d'améliorer les performances diélectriques du film, notamment au niveau de sa tension de claquage. L'électrode supérieure des capacités est ensuite réalisée par dépôt LPCVD de silicium polycristallin dopé *in-situ* phosphore sur la couche de diélectrique. Ce film d'environ 800 nm vient remplir intégralement les structures 3D précédemment réalisées (Figure 2E). Enfin, la couche de polysilicium est gravée à l'aide d'une chimie chlorée et permet la définition des zones de capacité plane, tridimensionnelle et de résistance. Le film est par conséquent employé en tant qu'électrode supérieure pour les capacités 2D et 3D mais également comme matériau de base pour la réalisation de résistances de précision (Figure 2F).

## La brique technologique polysilicium dans les procédés PICS

Le dépôt de la couche de polysilicium qui fait l'objet de la présente étude est l'une des étapes les plus délicates de la technologie PICS. Tout d'abord, le film doit intégralement remplir les structures tridimensionnelles, il faut donc que la couche présente d'excellentes propriétés de recouvrement de marche. La technique de dépôt LPCVD est donc l'une des voies à privilégier afin de satisfaire ce premier critère. Le film doit de plus être conducteur et présenter une résistivité uniforme sur toute la surface de la plaque mais également sur toute la profondeur des structures 3D. Pour cela, l'implantation ionique n'est pas utilisable car elle ne permet pas de doper intégralement le polysilicium des capacités tridimensionnelles. La satisfaction de cette exigence implique de réaliser le dépôt et le dopage du matériau de manière simultanée. La seule technique qui offre cette possibilité est le dépôt LPCVD dopé *in-situ*. Cependant, la fabrication concomitante de résistances de précision nécessite une parfaite maîtrise des propriétés électriques du matériau qui doit par conséquent présenter une épaisseur et un dopage particulièrement uniformes.

### Travaux réalisés sur le PICS1, première génération du procédé

Une première étude a été menée par M. Erwann Picard [3] sur la première génération de PICS qui s'appuie sur des structures tridimensionnelles de type pores cylindriques (Figure 3) dont le rapport d'aspect est de 1 : 17 (trous cylindriques de diamètre 1  $\mu\text{m}$  et de profondeur

17  $\mu\text{m}$ ). Combinées à un diélectrique de type ONO (Oxyde Nitrure Oxyde) dont l'épaisseur est de 35 nm, ces structures permettent d'atteindre une densité de capacité de l'ordre de 25 nF/mm<sup>2</sup>.

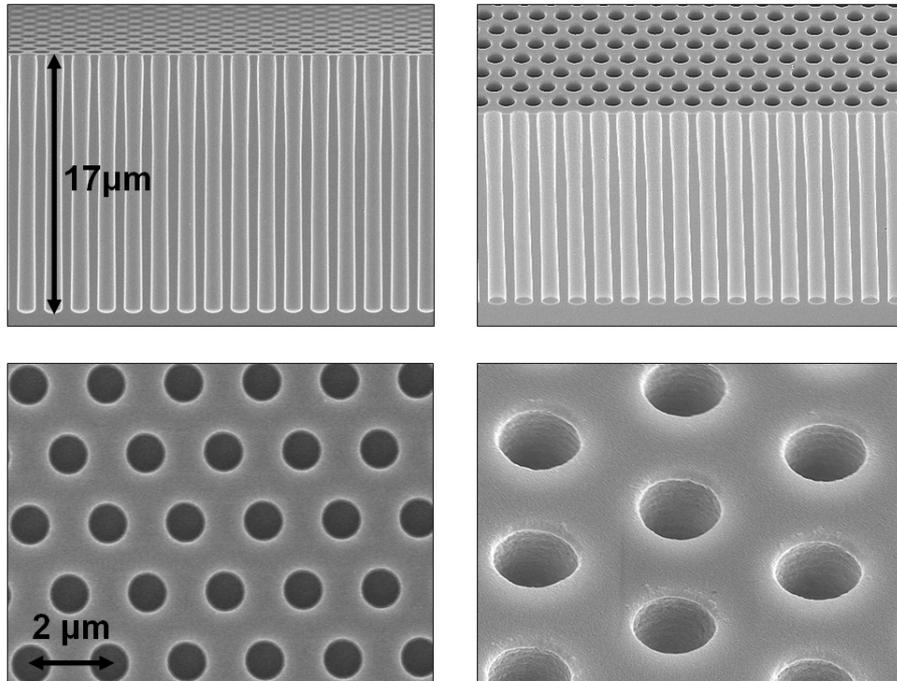


FIGURE 3 – Micrographies obtenues par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) des structures tridimensionnelles PICS1 utilisées dans le cadre des travaux de E. Picard.

Au regard du dépôt de polysilicium dopé *in-situ* phosphore, E. Picard met en évidence deux principales problématiques.

La première est liée à la présence des structures tridimensionnelles qui viennent perturber la phase de dépôt de polysilicium. Il remarque tout d'abord que l'utilisation de plaque PICS1 entraîne un effet de « charge » en ce sens que la vitesse de dépôt n'est pas la même si la quantité de plaques PICS1 dans le tube varie. Par ailleurs, son étude met également en évidence que la présence de structures 3D sur les plaques PICS vient considérablement augmenter les non-uniformités radiales (intra-plaque) et horizontales (inter-plaque). Ceci se traduit par des films peu uniformes (en épaisseur et en dopage) dégradant ainsi la précision sur les valeurs de résistances fabriquées à base de polysilicium.

La seconde problématique est liée au remplissage de ces structures tridimensionnelles. Après la phase de dépôt, le film de silicium polycristallin est soumis à un traitement ther-

mique à haute température dont le but est d'uniformiser les atomes dopants au sein de la couche. Ce traitement thermique a pour conséquence d'induire des modifications importantes dans la structure du polysilicium (morphologie, texture, etc...). Ces modifications ont un impact considérable sur le stress du matériau qui va alors répercuter cette nouvelle contrainte dans l'ensemble du substrat. Ainsi, à l'issue des étapes à fort budget thermique, la courbure des plaques PICS évolue et la déformation du substrat (aussi appelée *warpage*) peut devenir très importante. Dès lors, le traitement des plaques sur les équipements de production n'est plus possible : la courbure des plaques est telle qu'elle empêche toute manipulation de ces dernières à l'aide des systèmes de préhension par vide qui équipent la majeure partie des appareils de salle blanche. Cette dernière problématique est incompatible avec un procédé industriel car elle conduit à un rebut des plaques excessivement élevé.

E. Picard résoud en partie ces problèmes par la mise au point d'une recette de dépôt de silicium en phase amorphe dont le régime est fortement limité par les réactions de surface. Cette recette optimisée permet de s'affranchir de l'effet de charge évoqué plus haut et autorise par conséquent la réalisation du dépôt de polysilicium dopé *in-situ* sur un nombre élevé de substrats sans dégradation des uniformités d'épaisseur et de résistivité. Cette recette a permis d'améliorer de manière considérable les « performances » de l'étape de dépôt et a ainsi donné lieu à la fabrication de plusieurs millions de puces PICS de première génération.

## Problématiques du PICS2, procédé de seconde génération

Dans le cadre du développement de la seconde génération du procédé (PICS2), les ingénieurs R&D ont été confrontés à deux problèmes. Le premier est que la gravure de pores cylindriques dont le rapport d'aspect excède les 1 : 20 conduit à des temps de gravure extrêmement longs car cette géométrie est déformable à la circulation des espèces chimiques gravantes. La seconde est qu'à partir de 25  $\mu\text{m}$  de profondeur, le dépôt puis la recristallisation du film de polysilicium déposé dans de telles structures conduisent à une déformation des plaques si importante qu'elle les condamne au rebut. Afin d'augmenter le rapport d'aspect des structures 3D, l'équipe de R&D a mis au point de nouveaux motifs tridimensionnelles qui permettent d'améliorer la circulation des espèces chimiques. Cette seconde génération de capacités s'appuie ainsi sur des structures 3D innovantes [4] dont la forme s'apparente à celle de « tripodes » (Figure 4). Un rapport d'aspect de l'ordre de 1 : 32 combiné à un diélectrique optimisé [5] permet de fabriquer des capacités dont la densité atteint les 80 nF/mm<sup>2</sup>. Du point de vue de l'étape de dépôt de polysilicium, il ne s'agit plus de remplir des pores cylindriques mais de combler des tranchées.

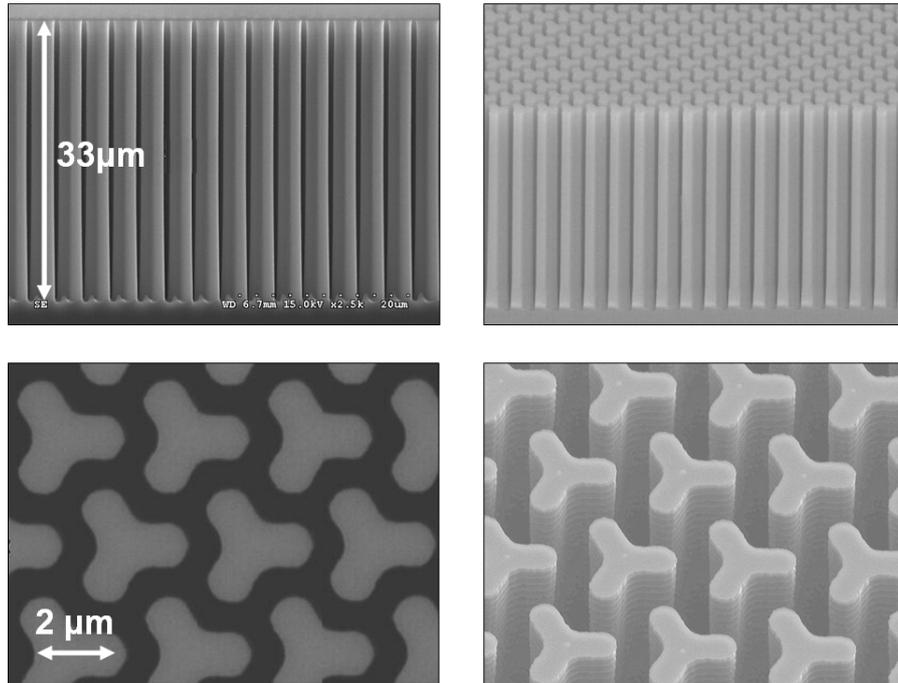


FIGURE 4 – Micrographies MEB des structures tridimensionnelles PICS2 appelées « tripodes » utilisées dans le cadre de nos travaux.

Les premiers essais sur plaques PICS2 ont mis en évidence que la recette de dépôt mise au point par E. Picard pour le procédé PICS1 n'est pas utilisable. Tout d'abord, il apparaît que le matériau déposé avec cette recette conduit à une déformation des plaques PICS2 proportionnelle à l'épaisseur du film. Ainsi, une fois les structures 3D intégralement remplies, les plaques ne sont plus manipulables. Pour quantifier cette déformation, nous avons mesuré le rayon de courbure des plaques et nous avons représenté graphiquement les données acquises en utilisant l'inverse du rayon de courbure, exprimé en  $m^{-1}$ , dont le signe dépend du sens de déformation des plaques (cf Figure 5).

De plus, même dans le cas de structures partiellement remplies (i.e. pour  $4500 \text{ \AA}$  de silicium déposé), l'application d'une étape de recristallisation conduit à la destruction des zones de capacités : la plaque se vrille fortement, la couche de silicium recristallisé se décolle du substrat sous forme de paillettes, détruit toutes les structures tripodes et pollue par la même les équipements de recuit (Figure 6). Ces premiers essais soulignent l'importance du motif tridimensionnel sur la tenue mécanique du film après recristallisation ainsi que la profondeur des structures sur la déformation des plaques.

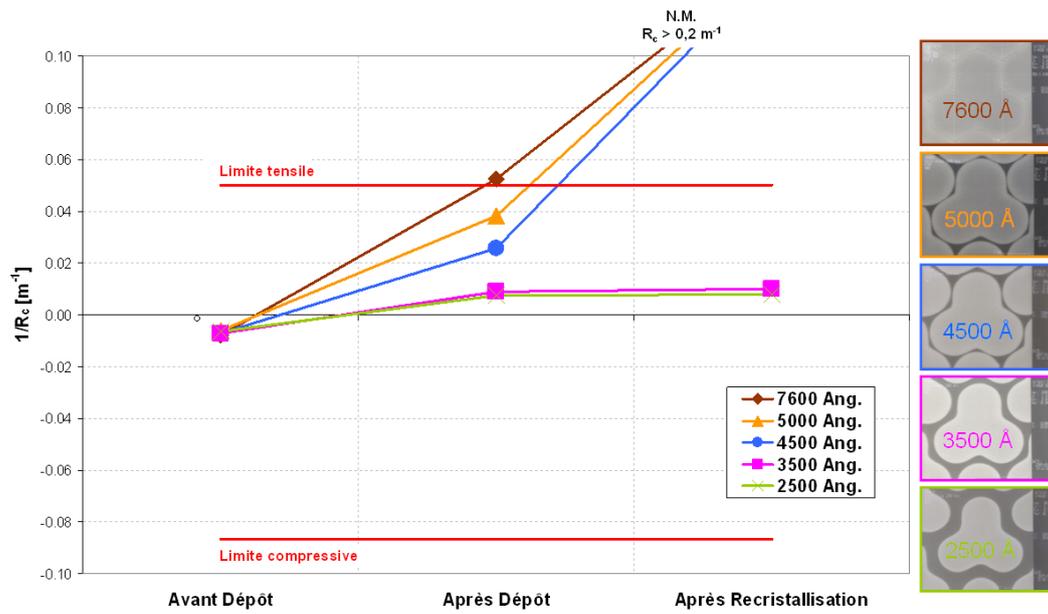


FIGURE 5 – Évolution de la déformation des plaques PICS2 en fonction de l'épaisseur des films de polysilicium. Cas des dépôts réalisés avec la « recette PICS1 » mise au point par E. Picard. Les déformations des plaques avant dépôt et après recristallisation sont également indiquées. Variable : épaisseur du film, de 2500 Å à 7600 Å. Les micrographies MEB illustrent le « taux de remplissage » de l'espace inter-tripodes à l'épaisseur correspondante. Les limites pour lesquelles les plaques ne sont plus acceptées par les équipements de production sont symbolisées par les deux lignes rouges.

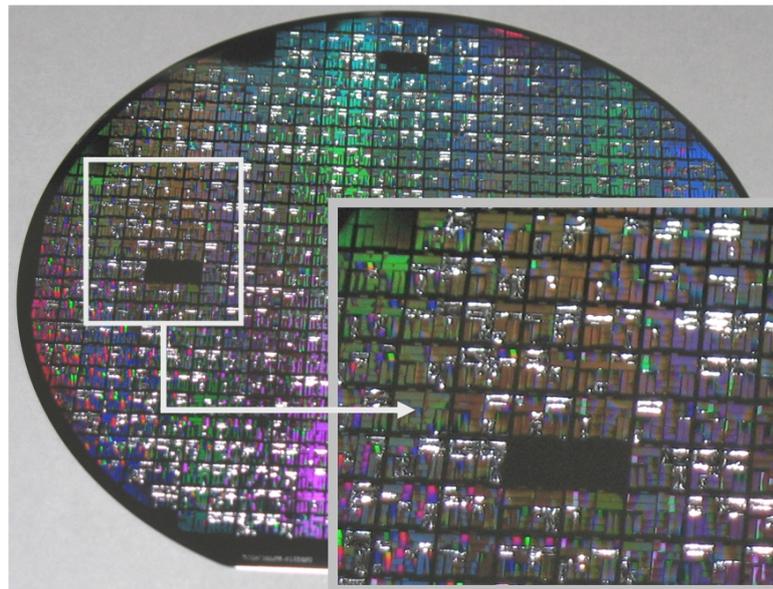


FIGURE 6 – Photographies d'une plaque PICS2 après recristallisation de la couche de silicium déposée selon la recette développée par Picard pour le PICS1. En médaillon : focus sur les zones de capacités détruites et mise en évidence des morceaux de silicium manquants.

Les fruits des trois années de recherche de E. Picard étant inapplicables dans le cadre du PICS2, la brique technologique « polysilicium » devait donc être intégralement redéveloppée pour s'adapter aux exigences de cette nouvelle génération du procédé.

Pour mener à bien le développement complet du procédé PICS2, l'équipe de l'atelier Diffusion a dans un premier temps appliqué l'ancienne recette de dépôt utilisée en PICS1, bien avant que E. Picard ne débute ses travaux sur le dépôt de silicium amorphe.

### Uniformités des dépôts réalisés avec les conditions initiales

Ces conditions de dépôt non optimisées pour les structures PICS2 permettent de réaliser un film de silicium qui possède l'avantage de ne pas détruire les structures 3D mais qui présente en revanche de fortes non-uniformités tant en termes d'épaisseur que de résistance carrée. Le paramètre de résistance carrée est une donnée électrique importante mesurée en cours de procédé dont la valeur est encadrée par des spécifications très précises afin de garantir les valeurs de résistances sur les circuits fabriqués. Avec la recette de dépôt initiale, de nombreuses puces PICS2 - bien que fonctionnelles - étaient considérées comme non conformes car hors des spécifications WAS (*Wafer Acceptance Specifications*) sur les résistances carrées définies par le cahier des charges du procédé (Table 1).

<b>Cahier des Charges</b>	Résistance carrée [ $\Omega/\square$ ]	Tolérance [%]
	9,6	$\pm 15$
<b>Spécifications du dépôt</b>	Épaisseur [Å]	Tolérance [%]
	8200	$\pm 3,5$
<b>Capabilité pour 1 lot de 25 plaques PICS2</b>	Épaisseur [Å]	Résistance carrée [ $\Omega/\square$ ]
	$\pm 4 \%$	$\pm 18 \%$

TABLE 1 – Cahier des charges sur le paramètre de résistance carrée afin que les résistances fabriquées en polysilicium sur plaques PICS2 soient considérées comme « acceptables ». Correspondance avec l'épaisseur de polysilicium nécessaire et de la tolérance à respecter. Présentation de la capabilité sur l'épaisseur et la résistance carrée avec la recette initiale. Mesures réalisées sur un lot de 25 plaques PICS2.

## Déformation des plaques avec la recette originale

De plus, une étude systématique de la déformation des plaques menée sur l'ensemble des lots PICS2 à toutes les étapes « clés » du procédé (gravure des structures 3D, dépôt du polysilicium, étapes particulières telles que recristallisation du polysilicium et étape de diffusion ultérieure, dépôt de couche métallique etc...) nous a révélé que l'utilisation de cette recette sur plaques PICS2 conduit à une déformation importante des substrats (Figure 7).

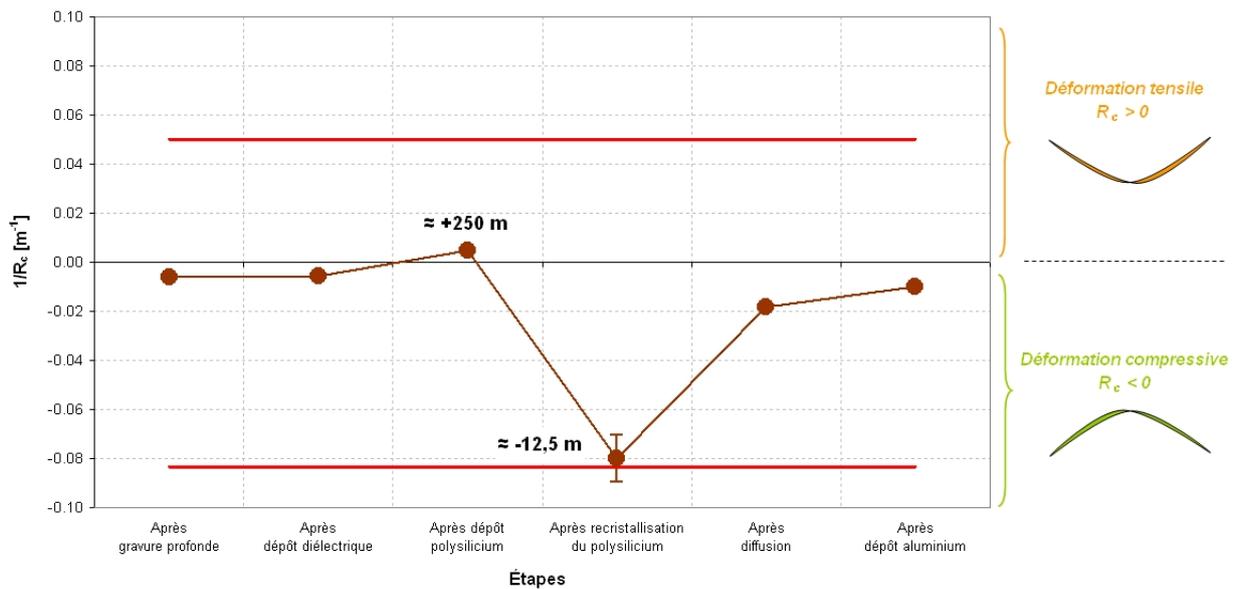


FIGURE 7 – Évolution typique du rayon de courbure inverse des plaques PICS2 pendant le procédé. Les valeurs de rayon de courbure correspondantes sont indiquées en mètres. La forme des plaques en fonction du signe du rayon de courbure est schématisée sur la droite du graphique.

La Figure 7 met en évidence que l'étape de plus forte contribution à la déformation des plaques PICS2 est celle de la recristallisation du polysilicium qui conduit à une déformation fortement compressive. À l'issue de cette opération, certaines plaques présentent un rayon de courbure dépassant les limites d'acceptabilité des équipements de production. Ces plaques, trop déformées pour poursuivre le procédé, ne sont plus utilisables et sont par conséquent mises au rebut.

## Objectifs de la thèse et organisation du manuscrit

Le procédé PICS2 permet d'intégrer des composants passifs sur silicium et notamment des capacités haute densité par la gravure de structures tridimensionnelles à fort rapport d'aspect. L'une des étapes les plus critiques de ce procédé consiste à déposer un film de polysilicium dopé *in-situ* phosphore sur ces structures 3D tout en réalisant, avec le même matériau, des résistances de précision. La fabrication simultanée de condensateurs et de résistances nécessite par conséquent une parfaite maîtrise de l'étape de dépôt. Cependant, la présence de structures 3D dégrade l'uniformité des films déposés (tant en termes d'épaisseur que de dopage) et conduit à des valeurs de résistances très dispersées. Par ailleurs, la recristallisation de la couche de polysilicium pratiquée pour en améliorer les propriétés de conduction entraîne une déformation des substrats qui peut mener à leur destruction. Les travaux présentés dans cette thèse tentent ainsi de répondre aux deux problématiques du dépôt de polysilicium sur plaques PICS2 que sont :

- l'uniformité des films déposés (au regard des valeurs d'épaisseur et de résistance carrée)
- la déformation des plaques pendant le procédé (notamment induite par la recristallisation du matériau)

Pour ce faire, nous avons tout d'abord réalisé un état de l'art sur le dépôt de silicium dopé *in-situ* phosphore par LPCVD (Partie 1). Après quelques généralités sur les dépôts CVD (Chapitre 1), nous nous sommes intéressés aux mécanismes physico-chimiques du dépôt en insistant notamment sur les paramètres ayant un impact significatif sur la vitesse du dépôt ainsi que sur l'uniformité des films réalisés (Chapitre 2). Nous avons par ailleurs étudié l'influence des conditions de procédé sur la phase cristalline déposée, et plus particulièrement l'ajout de phosphine pendant le dépôt (Chapitre 3). Nous nous sommes par la suite attachés à présenter les propriétés électriques particulières des couches minces de silicium polycristallin (Chapitre 4). Ces recherches nous ont également amené à étudier l'étape de recristallisation et notamment ses effets sur la taille de grain, la texture des films ainsi que sur la contrainte résiduelle du matériau déposé (Chapitre 5).

Une fois cette étude réalisée, nous nous sommes focalisés sur le dépôt de polysilicium dopé *in-situ* phosphore sur des structures à fort rapport d'aspect de type PICS2 (Partie 2). Nous présentons tout d'abord l'intégralité des outils utilisés afin de caractériser les films de polysilicium (Chapitre 6) puis nous décrivons les méthodes mises en place afin d'adapter le processus de production à la diversité des puces PICS2 (Chapitre 7). En raison des faibles

performances de la recette de dépôt initiale, nous avons par la suite cherché à redévelopper intégralement la brique technologique « polysilicium » pour l'adapter au cahier des charges du procédé PICS2. Nous avons donc étudié les variations de l'uniformité de dépôt, de l'uniformité des résistances carrées ainsi que de la déformation des plaques PICS2 en fonction des conditions de dépôt et de recristallisation (Chapitre 8). Cette étude globale nous a permis de définir un fenêtre de procédé et ainsi d'élaborer de nouvelles conditions de dépôt et de recuit que nous avons par ailleurs évaluées en production (Chapitre 9). Nous nous sommes enfin attachés à la compréhension du phénomène d'accroissement des propriétés de conduction du matériau sous l'effet de la recristallisation en axant nos recherches sur la caractérisation du dopage et de la microstructure des films de polysilicium (Chapitre 10).

Avant d'aborder plus en détails les résultats expérimentaux obtenus lors de mes recherches, il m'a semblé important de rappeler les principes de la décomposition chimique en phase vapeur et notamment ceux relatifs au dépôt de polysilicium dopé *in-situ* phosphore.



## Première partie

# ÉTAT DE L'ART SUR LE DÉPÔT DE SILICIUM POLYCRISTALLIN

# Chapitre 1

## Généralités sur les dépôts CVD

### 1.1 Introduction

Le silicium polycristallin est généralement élaboré par dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD pour *Chemical Vapor Deposition*). Dans la pratique, le dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse consiste à introduire dans une enceinte de dépôt un mélange de composés gazeux, précurseurs du matériau à déposer, qui vont réagir sur un substrat tel qu'une plaque de silicium. Le résultat de ces réactions chimiques est le dépôt d'une phase solide à la surface du substrat et la production de résidus gazeux, qui sont évacués hors de l'enceinte par un système de pompage. La décomposition des gaz réactifs peut être obtenue soit par voie thermique, soit par formation d'un plasma. Le terme générique CVD englobe ainsi une quantité importantes de techniques résumées sur la Figure 1.1.

Tout d'abord, les techniques se différencient par leur pression de fonctionnement : on départage ainsi les dépôts à pression atmosphérique APCVD (pour *Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition*) des dépôts à basse pression LPCVD (*Low Pressure Chemical Vapor Deposition*). Les techniques de dépôt APCVD ont pour la plupart été remplacées par les techniques LPCVD, ces dernières présentant de bien meilleures performances. Au sein de ces deux grandes familles de dépôt, les sous-familles se distinguent notamment par le mode de chauffage utilisé à l'intérieur du bâti afin de provoquer la décomposition thermique des espèces gazeuses.

Dans le cas d'équipements dits à « parois froides », c'est le substrat qui est chauffé par l'intermédiaire d'un support chauffant, appelé *chuck* ou à l'aide de lampes infra-rouge positionnées au dessus du substrat. Ce type d'équipement, qui ne traite généralement qu'une seule plaque à la fois, est particulièrement employé pour réaliser des croissances de type épi-

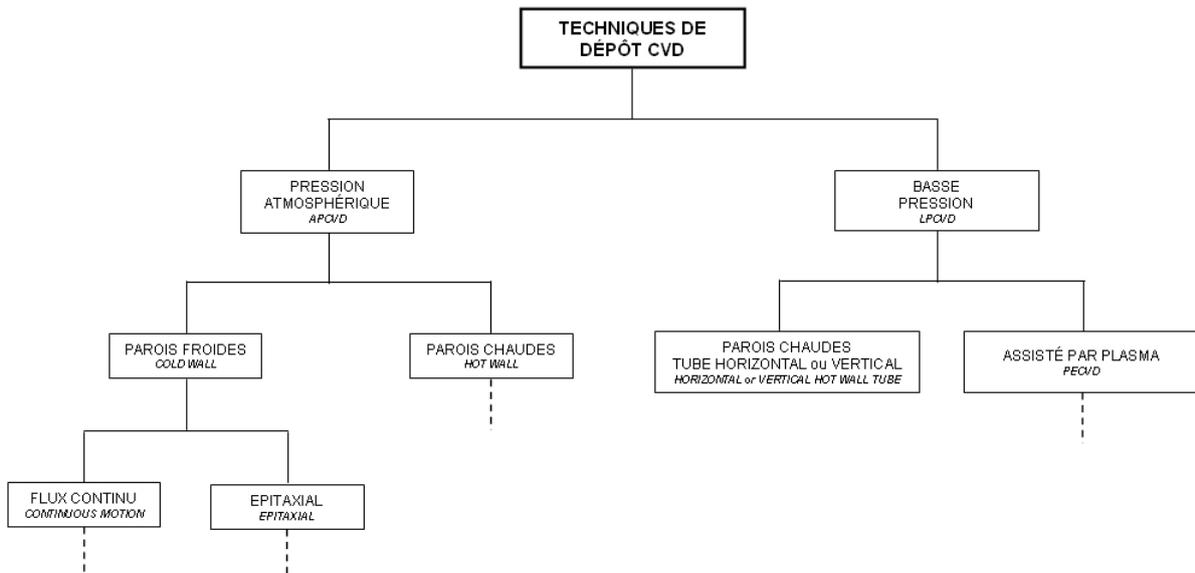


FIGURE 1.1 – Présentation schématique des deux grandes familles de procédés CVD ainsi que leurs sous-familles respectives

taxiales ou afin de traiter des plaques de fort diamètre (300 mm). Par opposition aux fours à parois froides, les équipements « à parois chaudes » s'appuient sur des résistances chauffantes qui « ceignent » l'intégralité de l'enceinte de dépôt (communément appelée « tube ») afin d'y maintenir une température suffisante pour que la pyrolyse du gaz réactif puisse y avoir lieu. Typique des dépôts LPCVD, ce mode de chauffage est applicable sur des tubes de grande envergure permettant de traiter un nombre de plaques important en une seule étape de dépôt. Ce type de chauffage s'adapte indifféremment à la géométrie du réacteur qui peut être horizontale (le tube est parallèle au sol) ou verticale (le tube est perpendiculaire au sol), cette dernière géométrie étant la plus récente.

Enfin, une dernière technique CVD consiste à réaliser des dépôts assistés par plasma (ou PECVD pour *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) en ionisant les composés du gaz sous l'effet d'un fort champ électrique dans un bâti réglé à basse pression. Cette technique de dépôt est généralement mise en œuvre lorsque les températures de dépôt LPCVD sont trop élevées au regard du substrat employé. Du fait de la faible température de fonctionnement (environ 300°C), les gaz réactifs ne se dissocient pas totalement. Dans le cas du dépôt de silicium à partir de silane ( $\text{SiH}_4$ ), il est ainsi usuel d'intégrer des molécules d'hydrogène au sein du film déposé. Par ailleurs, toujours en raison de la faible température de dépôt, la structure du film de silicium déposé est généralement amorphe.

## 1.2 Bâti de dépôt : four horizontal LPCVD

L'équipement utilisé dans le cadre de ces travaux de thèse afin de préparer les films de polysilicium dopé *in-situ* est un four horizontal de dépôt LPCVD à parois chaudes. De manière simplifiée, cet équipement se compose de trois parties dont une illustration est donnée sur la Figure 1.2 :

- Une console de commande qui permet de programmer tous les paramètres de dépôt
- Une station de chargement sur laquelle reposent les plaques devant recevoir le dépôt. Les plaques ou *wafers* sont positionnées sur des nacelles à raison de 25 plaques par nacelle et de 6 nacelles par four soient 150 plaques au total. Ces nacelles reposent elles mêmes sur deux barreaux de carbure de silicium, couramment appelés *rods*. La station de chargement correspond à la partie mobile du four.
- Le tube : lors de la phase de dépôt, la station de chargement est insérée dans le tube. L'enceinte constituée par ces deux parties est ensuite placée sous un vide de l'ordre de la centaine de milli Torr.

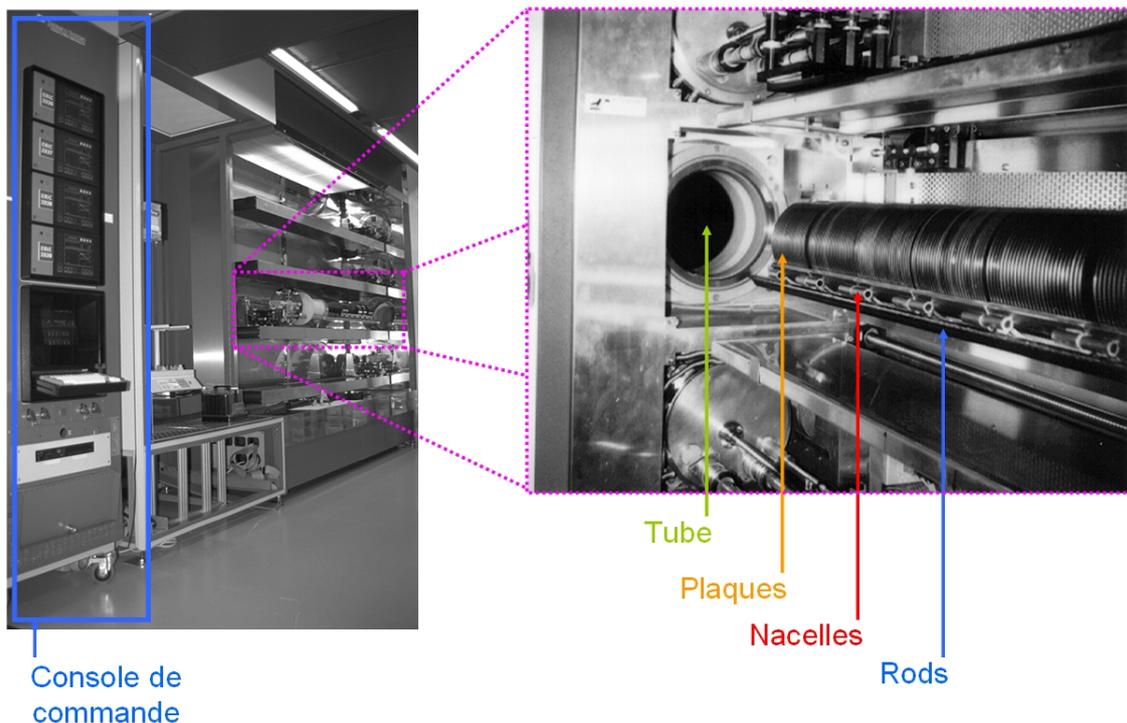


FIGURE 1.2 – Éléments principaux du bâti industriel de dépôt LPCVD : console de commande, tube et station de chargement comprenant les plaques, les nacelles et les *rods*.

La pression totale au sein du bâti est régulée par le biais d'une électrovanne de type papillon qui permet un dépôt à pression constante pendant toute la durée du cycle. L'arrivée des gaz s'effectue à l'aide d'injecteurs par l'avant. Les flux respectifs des gaz injectés sont contrôlés par des débitmètres plus couramment appelés MFC pour *Mass Flow Controller*. Afin d'éviter tout risque d'injection trop importante, une tolérance de sécurité de l'ordre de  $\pm 10\%$  leur est appliquée.

Dans le cadre de nos essais, seule la nacelle N°3 est occupée par des plaques présentant des structures à fort rapport d'aspect. Les autres nacelles sont chargées avec des plaques dites « postiches » dont le seul but est d'uniformiser le flux tout au long du tube (Figure 1.3).

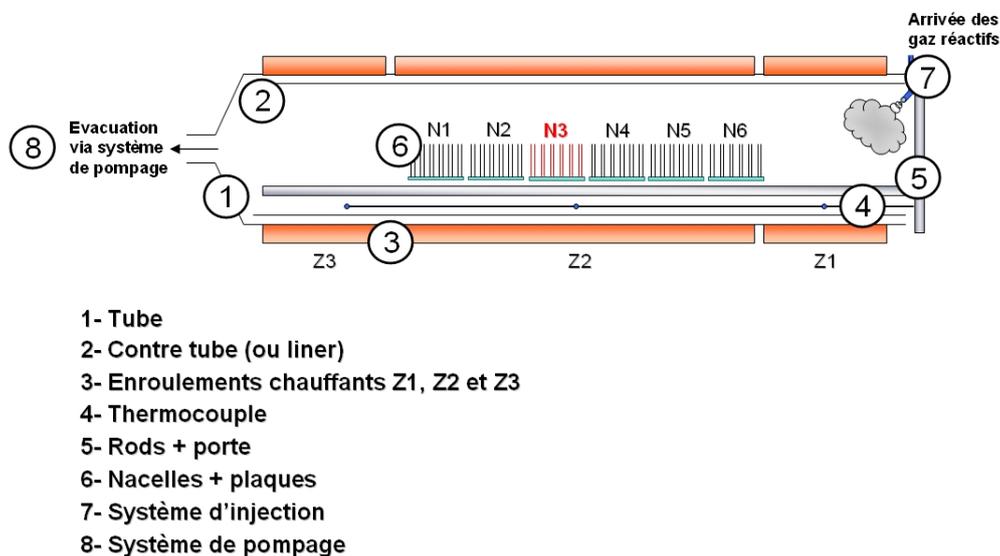


FIGURE 1.3 – Coupe schématique de l'équipement de dépôt LPCVD utilisé dans le cadre de ces travaux.

Le chauffage de l'enceinte de dépôt est assuré par un enroulement chauffant (Figure 1.3 : (3)) qui se divise en trois zones de chauffes indépendantes. La régulation de la température est effectuée à l'aide de deux thermocouples multizones. Le premier est situé à l'intérieur même du tube alors que le second est inclu au sein des enroulements chauffants, à l'extérieur de l'enceinte de dépôt. Lorsque la régulation de température ne s'appuie que sur le thermocouple positionné à l'intérieur du tube, on parle de régulation sur le « profil ». À l'inverse, si c'est uniquement le thermocouple noyé dans les enroulements chauffants qui est utilisé, on parle de régulation sur « *spikes* ». En pratique, la régulation de température se fait à 80% sur le profil et à 20% sur *spikes*. Ceci permet de prendre en compte les phénomènes d'inertie de chauffe et par la même de s'affranchir d'éventuelles fluctuations de température, offrant

ainsi une meilleure régulation. Le cycle de dépôt se déroule en différentes étapes décrites par un programme industriel spécifique à l'opération appelé « recette ». Les paramètres de dépôt sont aisément ajustables par le biais d'une simple modification du programme original.

Après avoir présenté le bâti de dépôt utilisé pour ces expériences, nous nous proposons d'aborder maintenant les mécanismes de base régissant les dépôts de polysilicium obtenus par LPCVD.

### 1.3 Mécanismes de base des dépôts CVD

L'ensemble des étapes élémentaires qui peuvent intervenir lors d'un dépôt chimique en phase vapeur est schématisé sur la figure suivante :

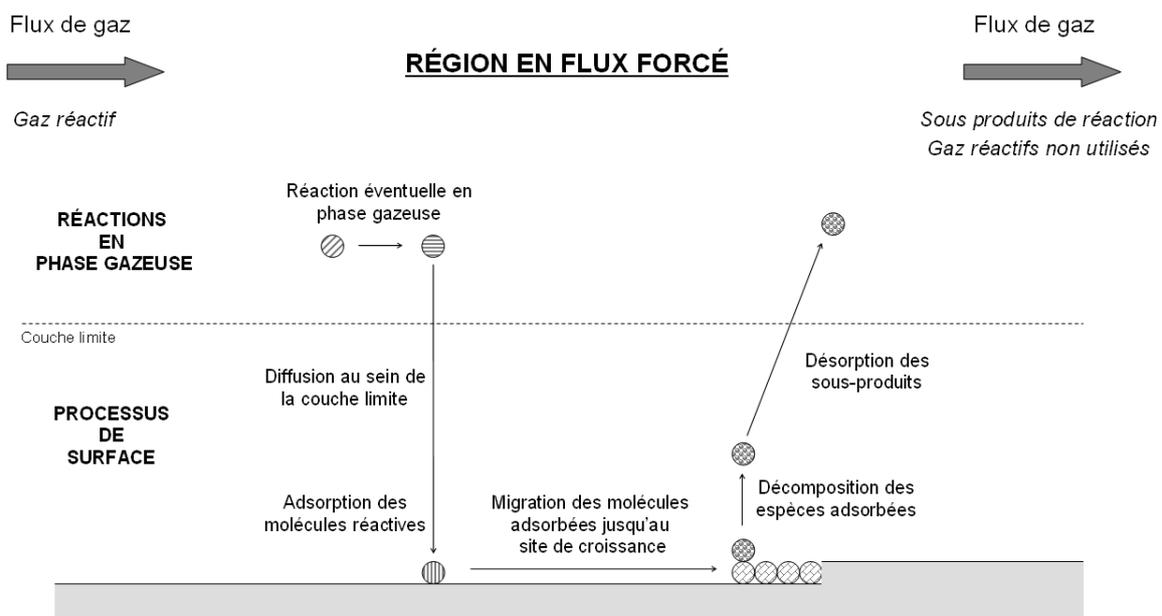


FIGURE 1.4 – Représentation schématique des étapes élémentaires d'un dépôt CVD.

Tout d'abord, les molécules de gaz réactif sont injectées sous flux forcé dans le bâti et sont ainsi transportées depuis l'entrée du réacteur jusqu'à proximité du substrat. Durant cette première phase de transport, certaines molécules peuvent réagir en phase gazeuse et former de nouvelles espèces. Les molécules diffusent ensuite au travers de la couche limite et s'adsorbent sur la surface du substrat. Celles-ci migrent jusqu'au site de croissance et s'y décomposent. On observe alors l'incorporation du ou des constituants dans le film en croissance

puis la désorption des sous-produits de réaction. Les espèces désorbées sont enfin évacuées de la surface depuis le substrat jusqu'au système de pompage.

### 1.3.1 Couche limite et régimes de dépôt

En raison de la viscosité des gaz, la présence d'une surface (parois du réacteur, nacelles, plaques etc...) provoque une perturbation locale de l'écoulement du flux gazeux. Cette perturbation se traduit par une diminution de la vitesse d'écoulement des espèces d'autant plus importante que l'on se rapproche de la surface. Le terme de couche limite (également appelée *boundary layer*) a ainsi été introduit de manière à définir la frontière entre le milieu libre et la zone où l'écoulement est perturbé. Afin de se rapprocher au plus près du substrat, les molécules gazeuses vont ainsi devoir diffuser au travers de la couche limite. L'épaisseur de la couche limite peut être formalisée mathématiquement de la manière suivante [6] :

$$\delta(x) = K_{\text{BL}} \sqrt{\frac{\eta x}{\rho(P) v(\phi)}} \quad (1.1)$$

où :  $\delta$  : épaisseur de la couche limite

$K_{\text{BL}}$  : coefficient du premier ordre

$\eta$  : viscosité du gaz

$\rho$  : densité du gaz (dépend de la pression de dépôt  $P$ )

$v$  : vitesse du gaz (dépend du flux gazeux  $\phi$ )

En fonction des conditions de procédé et suivant la nature des gaz employés, il existe plusieurs régimes de dépôt. Une méthode simple pour déterminer la nature de celui-ci consiste à utiliser le modèle de la couche stagnante (Figure 1.5), cas particulier de la couche limite évoquée plus haut. Selon une démarche simplificatrice, on considère que la vitesse d'écoulement des gaz est nulle au sein de la couche stagnante et que le transport des espèces gazeuses ne s'effectue au travers de celle-ci qu'au moyen de mécanismes de diffusion en phase gazeuse.

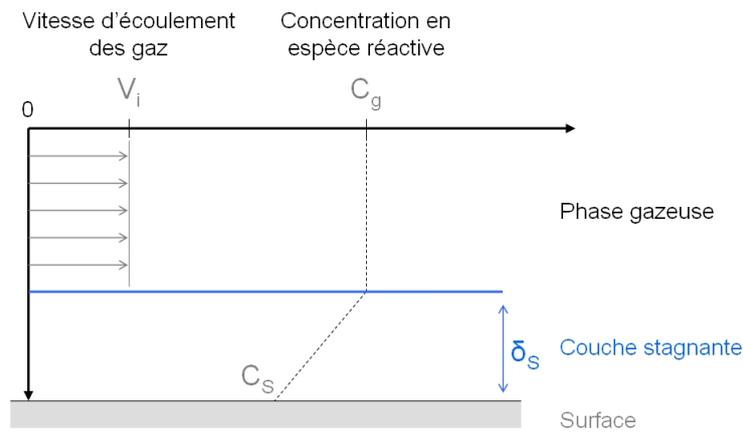


FIGURE 1.5 – Évolution de la concentration des molécules réactives et de la vitesse d'écoulement des gaz dans le modèle de la couche stagnante.

Au dessus de la couche  $\delta_S$ , la concentration et la vitesse d'écoulement des gaz sont considérées comme constantes et respectivement égales à  $C_g$  et  $V_i$  (Figure 1.5). Le flux des espèces diffusant au sein de la couche stagnante  $F_\delta$  est défini par :

$$F_\delta = \frac{D_g}{\delta_S} (C_g - C_S) \quad (1.2)$$

où :  $C_g$  : concentration de l'espèce en phase gazeuse

$C_S$  : concentration de l'espèce en surface

$D_g$  : coefficient de diffusion en phase gazeuse (dépend de la température de dépôt  $T$ )

$\delta_S$  : épaisseur de la couche stagnante

La quantité d'espèces adsorbées en provenance de la couche stagnante peut être exprimée sous forme de flux :

$$F_S = k_S (C_S - C_{eq}) \quad (1.3)$$

avec

$$k_S = k_0 e^{\left(-\frac{E_a}{kT}\right)} \quad (1.4)$$

où :  $C_{eq}$  : concentration d'équilibre entre gaz et solide

$k_0$  : constante de réaction en surface

$E_a$  : énergie d'activation des réactions de surface (typiquement de l'ordre de 1,6 à 2,0 eV pour le dépôt de silicium)

En régime permanent, il y a autant d'espèces diffusant dans la couche de stagnation que d'espèces adsorbées en surface. Ainsi :

$$F_\delta = F_S \quad (1.5)$$

Par conséquent :

$$\frac{D_g}{\delta_S} (C_g - C_S) = k_S (C_S - C_{eq}) \quad (1.6a)$$

$$\frac{(C_g - C_S)}{(C_S - C_{eq})} = k_S \frac{\delta_S}{D_g} = S_h \quad (1.6b)$$

On définit alors le coefficient  $S_h$ , appelé indice de Sherwood. Cet indice permet de distinguer deux domaines de régimes de dépôt.

### 1.3.1.1 Domaine Limité par les Réactions de Surface (LRS)

Pour  $S_h \ll 1$

C'est le cas où la quantité d'espèces alimentant la surface est bien plus importante que sa capacité à les adsorber. Dans ce domaine, la vitesse de réaction est par conséquent principalement limitée par les réactions de surface. On parle ainsi de régime de dépôt Limité par les Réactions de Surface (LRS). La recette mise au point par E. Picard lors de son étude sur plaques PICS de première génération fonctionne dans ce régime [3]. Elle permet la réalisation de films dont les uniformités en termes d'épaisseur et de résistances carrées sont excellentes.

### 1.3.1.2 Domaine Limité par le Transport de Masse (LTM)

Pour  $S_h \gg 1$

Ceci correspond à la situation inverse : l'apport d'espèces alimentant la surface ne compense pas le déficit d'espèces ayant réagi à la surface du substrat. La vitesse de réaction est par conséquent principalement régi par le transport de masse d'où l'appellation de régime Limité par le Transport de Masse (LTM). La recette non optimisée utilisée pour les premiers lots PICS2 se situe dans ce régime. Les films réalisés dans ces conditions présentent des non-uniformités importantes.

## 1.3.2 Tableau récapitulatif

D'après les Équations (1.2), (1.4) et (1.6b), les coefficients  $D_g$ ,  $k_s$  et  $\delta_s$  sont proportionnels à la température  $T$ , la pression de dépôt  $P$  ainsi qu'au flux de gaz  $\phi$ . Il est donc possible de faire varier le régime de dépôt en agissant sur ces trois paramètres clés. Le Tableau 1.1 récapitule la manière dont est modifié le régime de dépôt en fonction des variations de chacun des paramètres énoncés. Celui-ci est présenté sur la page suivante.

UNE AUGMENTATION DE ... MODIFIÉ ...	Température de dépôt $T_{\text{dép}}$	Pression de dépôt $P_{\text{dép}}$	Flux gazeux $\phi$
$k_S \propto e^{\frac{-1}{T}}$	$\uparrow\uparrow$	$\leftrightarrow$	$\leftrightarrow$
$D_g \propto T^2$ et $\frac{1}{P}$	$\uparrow\uparrow$	$\Downarrow\Downarrow$	$\leftrightarrow$
$\delta_S \propto \frac{1}{\sqrt{P}}$ et $\frac{1}{\sqrt{\phi}}$	$\leftrightarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$
$S_h$	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow$	$\downarrow$
Type de régime de dépôt	LTM	LTM	LRS

TABLE 1.1 – Tableau récapitulatif de l'influence des différents paramètres inhérents aux dépôts LPCVD sur le régime de dépôt. Légende :  $\uparrow\uparrow$  = Augmente fortement,  $\uparrow$  = Augmente,  $\leftrightarrow$  = Peu ou pas d'impact,  $\downarrow$  = Diminue,  $\Downarrow\Downarrow$  = Diminue fortement, LTM = Limité par le Transport de Masse, LRS = Limité par les Réactions de Surface. Mise en évidence de la nécessité de travailler à faible pression, faible température et fort flux afin de déplacer le dépôt vers un régime Limité par les Réactions de Surface (LRS).



# Chapitre 2

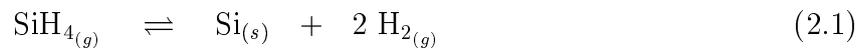
## Le polysilicium déposé par LPCVD et dopé *in-situ*

### 2.1 Dépôt de polysilicium par LPCVD

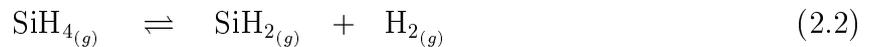
Parmi les nombreuses techniques de dépôt en couches minces de silicium, nous avons donc porté notre choix sur le dépôt LPCVD. En microélectronique, les deux grandes familles de gaz employées pour le dépôt de silicium via cette technique sont les silanes (monosilane  $\text{SiH}_4$ , disilane  $\text{Si}_2\text{H}_6$ , etc...), et les chlorosilanes (monochlorosilane  $\text{SiH}_3\text{Cl}$ , dichlorosilane  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ , etc...). Le choix du type de gaz dépend en grande partie des conditions de dépôt et des structures cristallines recherchées, mais aussi du contexte industriel (coût, stockage, sécurité). Pour ces raisons, dans les procédés nécessitant de faibles budgets thermiques, le silane et le disilane sont préférés aux sources chlorées pour leur basse température de décomposition mais aussi en raison de l'absence d'acide chlorhydrique, sous-produit de la réaction de décomposition dont l'action corrosive est à même d'endommager le réacteur. Par ailleurs, les chlorosilanes sont réputés pour limiter fortement le phénomène de nucléation en raison des molécules de dichlore libérées. Ils sont ainsi utilisés dans des cas spécifiques où cette particularité est recherchée [6]. De manière générale, le dépôt se réalise à des températures comprises entre  $500^\circ\text{C}$  et  $650^\circ\text{C}$  et dans la gamme de pressions comprises entre 0,1 Torr à 1,0 Torr. Pour l'intégralité de ces travaux, la source gazeuse utilisée fut le monosilane  $\text{SiH}_4$  que l'on appellera par simplicité silane. Avant d'aborder le cas du dépôt de polysilicium dopé *in-situ*, il nous a semblé important de rappeler tout d'abord les mécanismes de base qui régissent le dépôt de polysilicium pur.

### 2.1.1 Mécanismes des dépôts de silicium pur

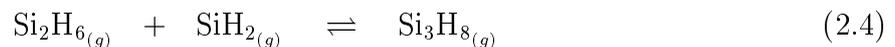
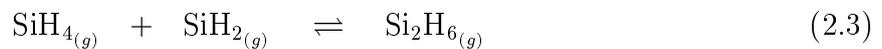
Les réactions chimiques prenant place au sein du réacteur de dépôt peuvent être classées en deux catégories. La première rassemble les réactions dites homogènes (ou en phase homogène), qui ne font intervenir que des espèces gazeuses (g). La seconde catégorie englobe quant à elle les réactions dites hétérogènes (ou en phase hétérogène), qui elles, ont lieu à la surface du substrat et font intervenir des espèces gazeuses (g), adsorbées (a) ou solides (s). La réaction globale de dépôt de silicium polycristallin à partir de silane a lieu selon le mécanisme suivant [7] :



Cependant, le silane n'est pas un gaz inerte. Ainsi, lorsqu'il est porté à température suffisante, il va initier des réactions en chaîne et ainsi former des silanes d'ordre supérieure [8]. L'étape initiale de cette succession de pyrolyse est la formation du radical silylène  $\text{SiH}_2$ , extrêmement réactif :



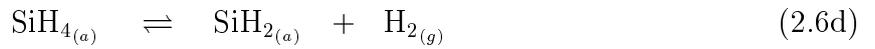
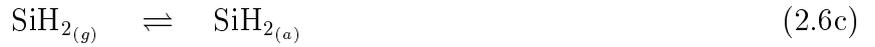
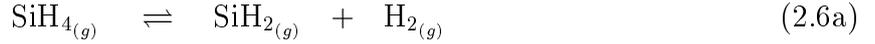
Le silylène induit à son tour une série infinie de réactions d'insertion qui vont conduire aux silanes d'ordres supérieurs :



Ce qui peut se généraliser sous la forme :



D'après Coltrin *et al* [9], la concentration des silanes supérieurs diminue fortement au fur et à mesure que leur ordre augmente. Aussi, de nombreux auteurs ne prennent en compte que la première réaction de cette série. D'un point de vue cinétique, la réaction globale se décompose en cinq sous-réactions [7][10] :



Si la température au sein du bâti est suffisante, la molécule de silane se décompose en phase gazeuse pour donner naissance à la molécule de silylène (Équation (2.6a)). Les molécules de silane et silylène sont ensuite adsorbées à la surface du substrat (Équations (2.6b) et (2.6c)). À ce stade, les deux molécules sont en compétition pour les sites d'adsorption présents en surface du substrat. Une fois adsorbées, ces molécules se décomposent : le silane se scinde en silylène adsorbé  $\text{SiH}_{2(a)}$  et en dihydrogène gazeux  $\text{H}_{2(g)}$ , évacué par le système de pompage (Équation (2.6d)). Enfin, la molécule de silylène adsorbée se décompose à son tour : l'atome de silicium qui la compose reste en surface et permet ainsi la croissance du film tandis que le reste de la molécule est évacué sous forme de dihydrogène gazeux  $\text{H}_{2(g)}$  (Équation (2.6e)). Comme nous venons de le préciser, la présence, et par conséquent la participation de la molécule de silylène au dépôt est intimement liée aux conditions de température appliquées. Coltrin *et al* [9] ont mis en évidence l'importance de la température de dépôt vis à vis de cette contribution relative du silylène. Leur étude démontre également l'importance du gaz vecteur, utilisé comme diluant du silane (Figure 2.1).

La cinétique de dépôt à partir de silane est reconnue comme étant une équation de type Langmuir-Hinshelwood, établie sur le principe de l'adsorption dissociative [10][11][12]. De son côté, le silylène, radical extrêmement réactif, est généralement décrit par une loi cinétique du premier ordre [9] :

$$V_{\text{SiH}_4} = \frac{k P_{\text{SiH}_4}}{1 + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{SiH}_4} P_{\text{SiH}_4}} \quad (2.7)$$

$$V_{\text{SiH}_2} = K_{\text{SiH}_2} P_{\text{SiH}_2} \quad (2.8)$$

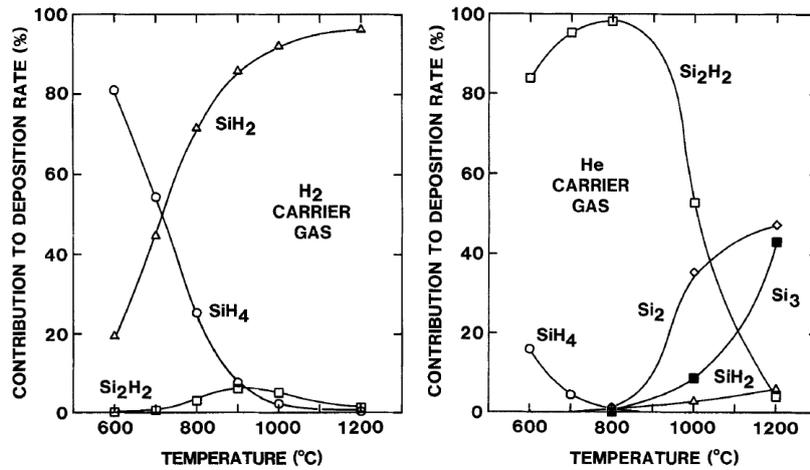


FIGURE 2.1 – Contribution relative à la vitesse de dépôt, exprimée en pourcentage, des diverses espèces chimiques en présence pour une source de type silane dilué dans H<sub>2</sub> (à gauche) et silane dilué dans He (à droite). D’après [9].

L’excellente uniformité en épaisseur des films de polysilicium pur est une des caractéristiques des dépôts CVD à basse pression. Cette bonne uniformité est rendue possible par le fait que le régime de dépôt est dit Limité par les Réactions de Surface (LRS) [7]. Cela signifie que dans le cas de dépôt de polysilicium pur, la quantité d’espèce alimentant la surface dépasse largement la capacité d’adsorption de celle-ci.

### 2.1.2 Mécanismes des dépôts de silicium dopés *in-situ*

La méthode de dopage *in-situ* consiste à injecter pendant le dépôt le gaz dopant et le gaz réactif de manière simultanée. La nature du gaz dopant employé dépend des propriétés électriques attendues pour le film. L’augmentation de la conductivité se fait en effet, soit par l’apport de trous - comme avec le bore présent dans le diborane B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, on parle alors de dopage de type P (Positif) - soit par l’apport d’électrons par ajout d’atomes de phosphore ou d’arsenic que l’on retrouve respectivement dans la phosphine PH<sub>3</sub> ou l’arsine AsH<sub>3</sub>, entraînant un dopage de type N (Négatif).

L’ajout de gaz dopant vient considérablement modifier les mécanismes réactionnels régissant la phase de dépôt. Ainsi, les études de nombreux chercheurs ont mis en évidence que les gaz dérivés du bore (diborane B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, trichlorure de bore BCl<sub>3</sub> etc...) entraînent - par rapport au dépôt non dopé - une exaltation de la vitesse de dépôt (typiquement multipliée par 2 ou

3) [10][13] alors que l'utilisation de gaz tels que la phosphine  $\text{PH}_3$  ou l'arsine  $\text{AsH}_3$  provoque au contraire une inhibition de celle-ci (selon un facteur pouvant aller d'environ 2 à 20 selon la concentration) [13][14][15].

Chang [16], explique ce phénomène par le biais d'interactions électrostatiques entre les différentes molécules mises en jeu. Pour ce faire, il fait appel à l'électronégativité (au sens de Pauling), grandeur sans unité, notée  $EN$ , qui caractérise l'aptitude d'un élément à attirer les électrons lors d'une mise en liaison avec un atome de nature différente. L'atome de bore ( $EN_B = 2,0$ ) présente une électronégativité inférieure à celle du silicium ( $EN_{Si} = 2,5$ ). Par conséquent, il est ainsi susceptible de diminuer localement la densité d'électrons sur les atomes de silicium en surface autour du site d'adsorption. Cette polarisation localement positive de la surface attire les molécules présentant une polarisation inverse. Au sens de Pauling, il s'avère que la molécule de silane  $\text{SiH}_4$  présente une polarisation négative. Cette différence de potentiel locale entre la surface recouverte de bore et la molécule de silane explique l'augmentation de la vitesse de dépôt. D'après Eversteyn [13], comparé à un dépôt de polysilicium pur réalisé dans les mêmes conditions, l'utilisation de bore pour réaliser un dopage *in-situ* permet de multiplier la vitesse de dépôt par deux. Ses résultats sont présentés sur la Figure 2.2 :

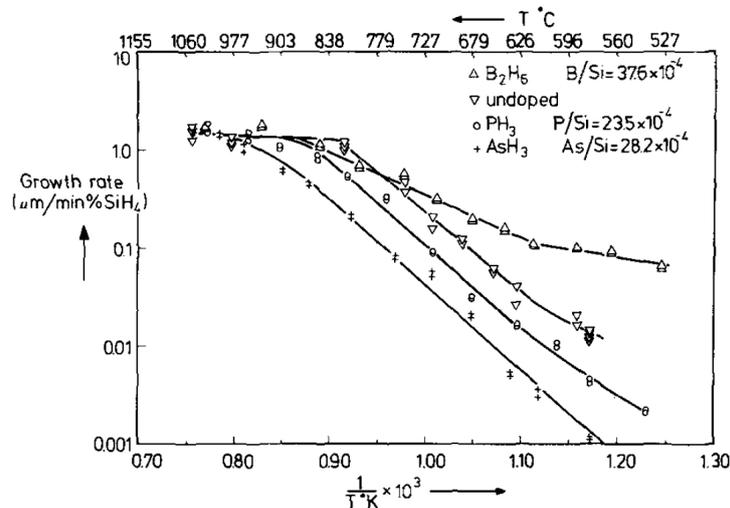
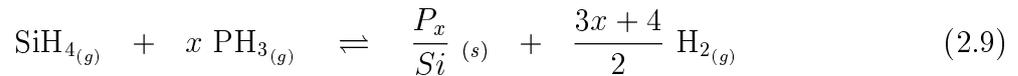


FIGURE 2.2 – Influence de la température de dépôt sur la vitesse de croissance des films de silicium polycristallins. Cas des dépôts non dopés ( $\nabla$ ) et dopés *in-situ* à l'arsine  $\text{AsH}_3$  (+), phosphine  $\text{PH}_3$  ( $\circ$ ) et diborane  $\text{B}_2\text{H}_6$  ( $\Delta$ ). D'après [13].

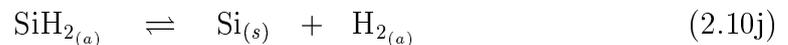
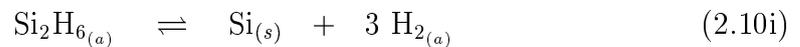
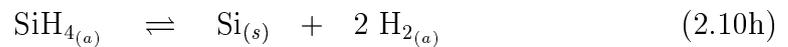
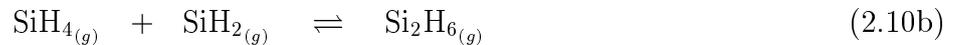
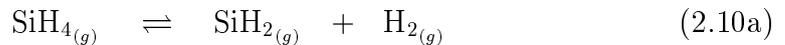
Selon la même logique, le modèle proposé par Chang [16] permet également d'expliquer l'inhibition de la vitesse de dépôt lorsque des sources gazeuses telles que la phosphine ou

l'arsine sont employées. Néanmoins, de nombreuses études ultérieures montrent que l'électro-négativité des molécules n'est pas le seul paramètre à prendre en considération.

Tout comme pour le dépôt de polysilicium pur, les réactions chimiques prenant place au sein du réacteur de dépôt lors d'un dépôt dopé *in-situ* ont lieu en phase homogène et hétérogène. La réaction globale de dépôt de silicium polycristallin à partir de silane et dopé *in-situ* par ajout de phosphine est la suivante [17] :



De manière assez analogue au dépôt de silicium non dopé, la réaction globale reflète mal la complexité du dépôt dopé *in-situ* phosphine. La prise en considération des réactions homogènes et hétérogènes a conduit Hitchman [7] à proposer le mécanisme réactionnel suivant :



On reconnaîtra ici dans les Équations (2.10a), (2.10c), (2.10d), (2.10g), (2.10h) et (2.10j) les mêmes équilibres que ceux rencontrés lors des dépôts de polysilicium pur. La phosphine, comme l'a expliqué Chang [16], interagit fortement avec la surface. Les études de Meyerson *et al* [18][19] ont par ailleurs mis en évidence le rôle majeur de la phosphine dans le mécanisme de dépôt. Leurs expériences démontrent que dès 25°C, la phosphine présente un coefficient

de collage proche de 1, c'est à dire une capacité extrêmement élevée à s'adsorber sur une surface. Ainsi, la molécule de phosphine agit tel un poison qui va accaparer tous les sites d'adsorption potentiellement disponibles pour le dépôt. C'est la raison pour laquelle le silane, avec un coefficient de collage calculé à 0,025 ne peut s'adsorber à la surface. Le dépôt n'est pour autant pas impossible comme le montrent les Équations (2.10a), (2.10d) et (2.10f). Néanmoins, ce n'est plus le silane mais la molécule de silylène, extrêmement réactive elle aussi en raison de ses électrons non appairés, qui va entrer en compétition avec la phosphine pour les sites d'adsorption. Blazejowski et Lampe [20] démontrent par ailleurs que la phosphine est à même de se combiner avec le silylène en phase gazeuse selon la réaction :



D'après leur étude, la molécule de monosilylphosphine ainsi formée serait aussi réactive que la phosphine, avec un coefficient de collage également proche de l'unité. Un schéma de synthèse de la réaction, proposé par Hitchman, est présenté sur la Figure 2.3 :

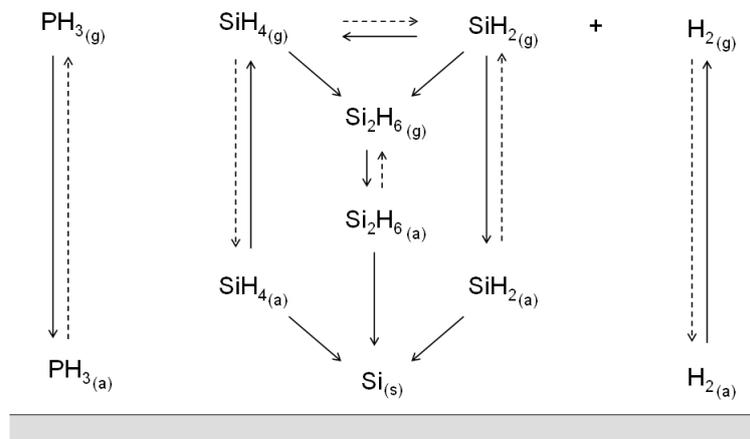


FIGURE 2.3 – Schéma réactionnel du dépôt de polysilicium à partir de silane et dopé *in-situ* par l'intermédiaire de phosphine. D'après [7].

Une des conséquences de l'action inhibitrice de la phosphine sur la vitesse de dépôt d'une part, et de la compétition entre phosphine et silylène pour les sites d'adsorption d'autre part, est l'apparition de variations radiales importantes de la vitesse de dépôt mesurée sur plaque de silicium [18] (Figure 2.4).

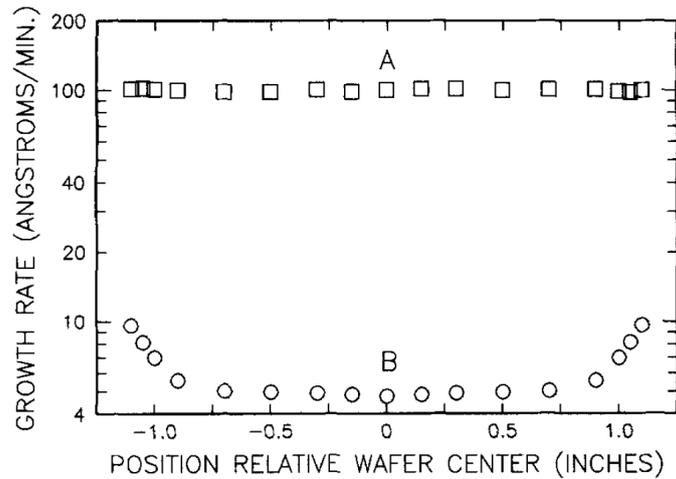


FIGURE 2.4 – Profil de la vitesse de dépôt le long d'un diamètre de plaque dans le cas de polysilicium non dopé (A) et dopé *in-situ* phosphore (B). D'après [18].

D'un point de vue macroscopique, ce phénomène se caractérise par la présence de franges colorées (irisation) sur les bords de la plaque correspondant au gradient d'épaisseur déposé. Ce phénomène, qui peut s'étendre à plus de 10 mm du bord est parfois appelé *Bull's Eye Effect*, en raison de l'irisation qui rappelle celle d'un oeil de taureau (Figure 2.5).

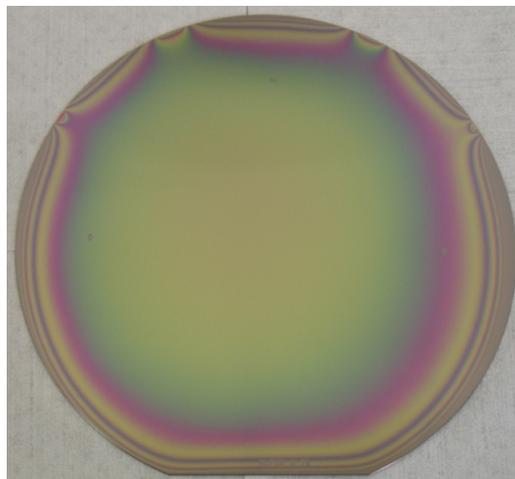


FIGURE 2.5 – Plaque témoin (150 mm) après dépôt d'un film de polysilicium dopé *in-situ* phosphine d'environ 8000 Å réalisé chez NXP. Mise en évidence du *Bull's Eye Effect* sur le bord de plaque. Température de dépôt  $T_{\text{dép}} = 635$  °C.

Selon Meyerson, outre de modifier drastiquement la vitesse de croissance, l'ajout de phosphine modifie également le régime de dépôt. Ainsi, contrairement au polysilicium pur où

l'espèce réactive est le silane, le dépôt dopé *in-situ* phosphore est principalement basé sur l'adsorption de silylène, radical extrêmement réactif. En étudiant les constantes de vitesse des réactions d'insertion de silicium via le silane et via le silylène, Hitchman [7] et Meyerson [18] démontrent que la croissance cristalline par l'intermédiaire du silylène est  $10^4$  fois plus élevée qu'avec le silane. Ils concluent ainsi que le dépôt par le silylène est dominé par le transport de masse plutôt que par la cinétique de réaction. Par conséquent, en introduisant du phosphore pendant le dépôt de polysilicium, le régime de dépôt passe de Limité par les Réactions de Surface (LRS) à Limité par le Transport de Masse (LTM). Ce changement de régime explique le gradient d'épaisseur radial recensé dans la littérature. De nombreux paramètres sont à même de modifier les dépôts CVD en agissant sur la vitesse de dépôt, la vitesse de cristallisation ou encore la résistivité du matériau déposé. Les paramètres clés sont recensés dans le paragraphe suivant.

## 2.2 Paramètres influents les dépôts réalisés par LPCVD

Au sein de cette partie, l'influence des principaux paramètres propres aux techniques CVD sur la vitesse de croissance des films de polysilicium est présentée. Cette étude aborde également l'impact de ces différents paramètres sur l'uniformité des dépôts.

### 2.2.1 Température de dépôt $T_{\text{dép}}$

#### 2.2.1.1 Impact sur la vitesse de dépôt $V_{\text{dép}}$

Comme nous l'avons déjà précisé sur la Figure 2.2, la vitesse de dépôt du polysilicium déposé par LPCVD, qu'il soit dopé ou non, dépend fortement de la température. D'une manière générale, celle-ci peut être décrite par une loi de type Arrhénius telle que :

$$V_{\text{dep}} = V_0 e^{(-\frac{E_a}{kT})} \quad (2.12)$$

La véracité de ce formalisme a été démontrée par les travaux de nombreux chercheurs, tels que Eversteyn [13] ou Temple-Boyer [21], qu'il s'agisse de dépôts dopés ou non. Ainsi, une faible augmentation de la température se traduit par une forte augmentation de la vitesse de dépôt.

### 2.2.1.2 Impact sur l'uniformité du dépôt

La température de dépôt a également une forte influence sur l'uniformité du dépôt. Alors que l'impact est négligeable pour les films de polysilicium pur, celui-ci devient significatif dans le cas des dépôts dopés *in-situ* phosphore. Selon Ahmed *et al*, il apparaît ainsi que l'importance des non-uniformités radiales (i.e. l'étendue du *Bull's Eye Effect*) est proportionnelle à une augmentation de température (Figure 2.6). Les raisons de ce phénomène inhérent au régime de dépôt ont été abordées au paragraphe 2.1.2.

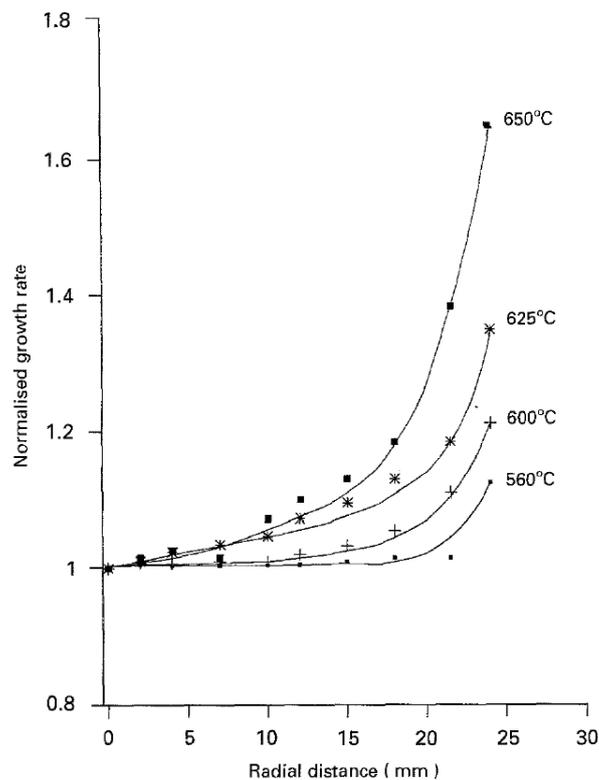


FIGURE 2.6 – Effet de la température de dépôt sur l'uniformité radiale en épaisseur pour quatre températures de dépôt : (■) 650°C, (\*) 625°C, (+) 600°C et (·) 560°C. Conditions de dépôt appliquées :  $T_{\text{dép}} = 650\text{ °C}$ ,  $P_{\text{dép}} = 19.8\text{ Pa}$  (soit  $\approx 150\text{ mTorr}$ ), rapport « Débit phosphine/Débit silane »  $\gamma_{\text{PH}_3} = 4.10^{-3}$ . D'après [17].

La température appliquée pendant le dépôt impacte également l'uniformité horizontale (i.e. le long de la charge). En effet, une trop forte température de fonctionnement, synonyme de forte vitesse de dépôt entraîne un appauvrissement des gaz le long du tube (Figure 2.7). Ce gradient de concentration est généralement compensé par l'application d'un gradient de température le long de la charge.

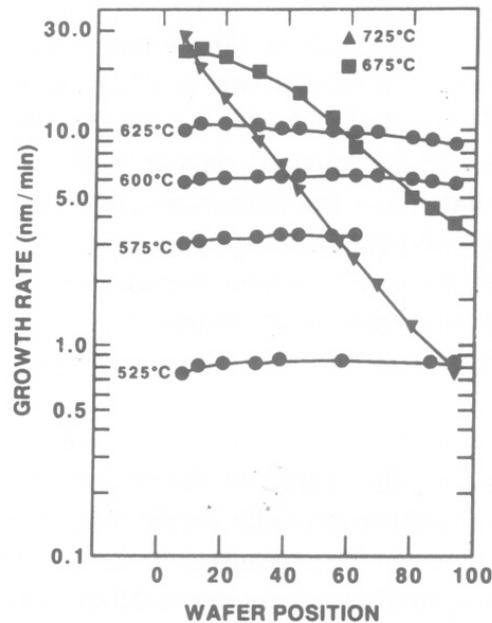


FIGURE 2.7 – Évolution de la vitesse de dépôt le long d'un réacteur LPCVD en fonction de la température : mise en évidence du phénomène de déplétion en gaz réactif le long de la charge à température élevée. D'après [6].

## 2.2.2 Pression de dépôt $P_{\text{dép}}$

### 2.2.2.1 Impact sur la vitesse de dépôt $V_{\text{dép}}$

L'effet de la pression sur la vitesse de dépôt dans le cas des films non dopés *in-situ* est souvent décrite par l'équation de Langmuir-Hinshelwood (Équation 2.7) pour le silane et par l'équation du premier ordre (Équation 2.8) pour le silylène présentées au paragraphe 2.1.1. Ainsi, selon Briand [22], si l'on néglige les termes tenant compte de l'hydrogène et du silylène et si l'on considère que les constantes cinétiques n'évoluent pas avec la pression, cette loi devrait conduire à une saturation de la vitesse de dépôt quand la pression augmente comme exposée sur la Figure 2.8.

Il apparaît cependant que cette corrélation n'est valable que pour des pressions inférieures à 50 Pa (soit  $\approx 375$  mTorr). Briand attribue cette évolution singulière à la non prise en considération du silylène dans sa simulation. Ses travaux tendent ainsi à montrer que la formation du radical serait favorisée lorsque la pression augmente, ce qui expliquerait les deux régimes différents constatés à basse et haute pression.

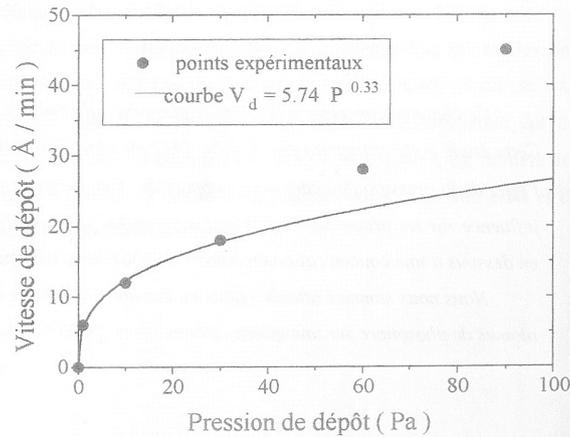


FIGURE 2.8 – Évolution de la vitesse de dépôt avec la pression dans le cas d'un dépôt de polysilicium pur : (●) = points expérimentaux, (—) = simulation en  $Y = AX^B$  où  $A = 5,74$  et  $B = 0,33$ . D'après [22].

### 2.2.2.2 Impact sur l'uniformité du dépôt

L'influence de la pression de dépôt sur l'uniformité de la couche est intimement liée au régime de dépôt appliqué (cf paragraphe 1.3.1, page 37). Ainsi, et cela est d'autant plus vrai pour les dépôts dopés *in-situ*, une augmentation de la pression décale le régime de dépôt vers un régime limité par le transport de masse (LTM) ce qui conduit par conséquent à une augmentation des non-uniformités. À l'opposé, une diminution de la pression déplace le régime vers un régime limité par les réactions de surface (LRS) qui permet d'obtenir des films particulièrement uniformes.

## 2.2.3 Quantité de phosphine $\gamma_{\text{PH}_3}$

### 2.2.3.1 Impact sur la vitesse de dépôt $V_{\text{dép}}$

Comme nous l'avons expliqué précédemment, l'ajout de phosphine vient diminuer la vitesse de dépôt et ce de manière d'autant plus importante que la concentration en phosphine est élevée (Figure 2.9).

### 2.2.3.2 Impact sur l'uniformité du dépôt

L'influence de la quantité de phosphine injectée sur l'uniformité des dépôts de polysilicium dopés *in-situ* est également un phénomène dont on peut prédire l'influence en étudiant le régime de dépôt. Ainsi, de manière assez analogue à la pression, une augmentation de la

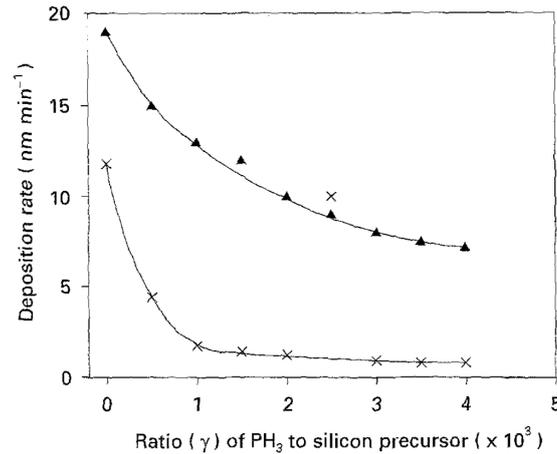


FIGURE 2.9 – Évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la quantité de phosphine introduite, exprimée sous la forme du rapport « Débit phosphine/Débit silane »  $\gamma$ . Cas des filières silane  $\text{SiH}_4$  ( $\times$ ) et disilane  $\text{Si}_2\text{H}_6$  ( $\blacktriangle$ ). Conditions de dépôt appliquées :  $T_{\text{dép}} = 630^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{dép}} = 18.5 \text{ Pa}$  (soit  $\approx 139 \text{ mTorr}$ ), espacement interplaque  $\delta = 5 \text{ mm}$ . D'après [17].

concentration en phosphine dans le réacteur décale le régime de dépôt vers un régime limité par le transport de masse (LTM) ce qui conduit par conséquent à une augmentation des non-uniformités. Afin de réaliser des films dopés *in-situ* les plus uniformes possible, on veillera ainsi à grandement limiter la quantité de phosphine introduite. Ceci permettra par ailleurs d'obtenir une vitesse de dépôt d'autant plus élevée. Cependant, les contraintes en matière de résistivité sur le matériau désiré limite le champ des possibilités ; la conductivité des films de polysilicium dopés *in-situ* étant, nous le verrons au Chapitre 4, proportionnelle à la quantité de phosphine injectée.

## 2.2.4 Espacement interplaque $\delta$

### 2.2.4.1 Impact sur la vitesse de dépôt $V_{\text{dép}}$

Les travaux de Ahmed *et al* [17] mettent en évidence que la distance entre les plaques modifie la vitesse de dépôt de manière importante, comme en témoigne la Figure 2.10.

Il apparaît ainsi qu'un accroissement de la distance interplaque permet une augmentation significative de la vitesse de dépôt. D'après ces expériences, cette augmentation atteint une valeur limite pour un espace interplaque de l'ordre de  $\delta \approx 25 \text{ mm}$ . Une réduction de l'espace inter-plaque empêche une bonne circulation des espèces chimiques et déplace donc le régime de dépôt vers un régime limité par le transport de masse.

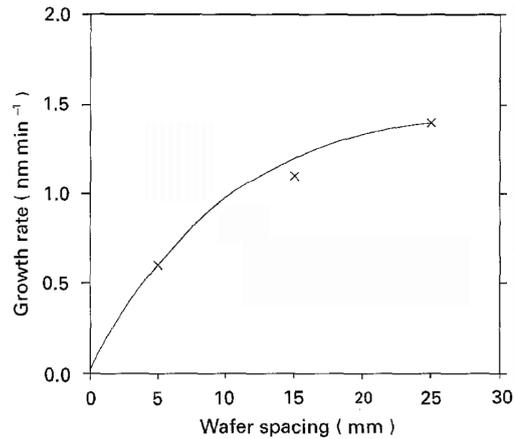


FIGURE 2.10 – Impact de la distance interplaque sur la vitesse de dépôt ( $\times$ ). Conditions de dépôt appliquées :  $T_{\text{dép}} = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{dép}} = 19.8 \text{ Pa}$  (soit  $\approx 150 \text{ mTorr}$ ), rapport « Débit phosphine/Débit silane »  $\gamma = 4.10^{-3}$ . D'après [17].

#### 2.2.4.2 Impact sur l'uniformité du dépôt

L'étude réalisée par Ahmed *et al* démontre également que les dépôts dopés *in-situ* phosphore présentent des non-uniformités d'autant plus importantes que l'écart entre les plaques est réduit (Figure 2.11).

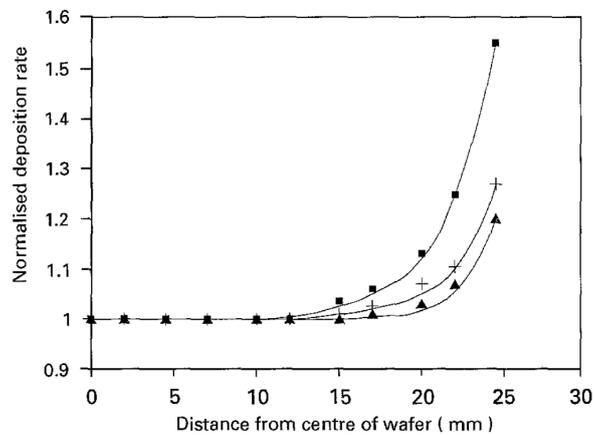


FIGURE 2.11 – Évolution de la vitesse de dépôt normalisée en fonction de l'espace interplaque : (■) = 5 mm, (+) = 15 mm et (▲) = 25 mm. Conditions de dépôt appliquées :  $T_{\text{dép}} = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{dép}} = 19.8 \text{ Pa}$  (soit  $\approx 150 \text{ mTorr}$ ), rapport « Débit phosphine/Débit silane »  $\gamma = 4.10^{-3}$ . D'après [17].

Ces résultats soulignent que les conditions de travail utilisées par Ahmed et son équipe imposent un régime de dépôt limité par le transport de masse. En effet, s'il n'y avait pas limitation du transport de matière, ni la vitesse de dépôt, ni les non-uniformités ne seraient impactées par l'écart interplaque [17]. En production, plusieurs modes de chargement peuvent

être appliqués. Tout d'abord, les plaques peuvent être positionnées soit « face avant *vs* face arrière », chargement dit *front to back*, soit « face avant *vs* face avant » plus couramment appelé chargement *back to back*. En production, les nacelles sont généralement chargées de 25 plaques. Par conséquent, dans le cas d'un chargement de type « face avant *vs* face arrière », l'espacement maximum est de  $\delta_1 = 4,6$  mm alors qu'il est de  $\delta_2 = 7,1$  mm dans le cas d'un chargement « face avant *vs* face avant ». Ce dernier mode de chargement est celui utilisé pour le dépôt de polysilicium.

## 2.2.5 Débit des gaz réactifs $\phi$

### 2.2.5.1 Impact sur la vitesse de dépôt $V_{\text{dép}}$

L'impact du flux  $\phi$  en espèces réactives sur la vitesse de dépôt a été étudié par Hitchman *et al* [23] dans le cas des films de polysilicium non dopés. Leurs travaux mettent en évidence qu'à faible flux, une augmentation de la quantité de silane injectée conduit à une augmentation linéaire de la vitesse de dépôt. En revanche, pour les débits dépassant les  $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , un phénomène de saturation est observable. Au delà des  $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , le phénomène de saturation est total et la vitesse de dépôt ne dépend alors plus de la quantité de matière injectée dans le tube.

Hitchman et son équipe expliquent ce phénomène par le fait qu'à faible flux, les sites d'adsorption ne sont pas tous occupés par des molécules de gaz réactif adsorbées. Ainsi, une augmentation de la quantité de silane injectée entraîne une taux de couverture plus important qui explique l'augmentation de la vitesse de dépôt. Lorsque tous les sites d'adsorption sont occupés pour un flux donné, un apport supérieur de matière ne peut conduire à l'adsorption d'espèces supplémentaires, et la vitesse de dépôt devient indépendante du débit des gaz.

### 2.2.5.2 Impact sur l'uniformité du dépôt

Les considérations de Hitchmann reportées précédemment montre qu'une augmentation du flux permet de déplacer le dépôt vers un régime limité par les réactions de surface. Ainsi, afin d'éviter tout phénomène de déplétion en gaz réactifs qui se traduirait par des non-uniformités importantes, il convient d'utiliser des débits suffisants.

## 2.2.6 Tableau récapitulatif

Un tableau récapitulatif recensant l'ensemble des variations induites par une modification des paramètres de dépôt est présenté sur la page suivante (Tableau 2.1).

UNE AUGMENTATION DE ... MODIFIE ...	Température de dépôt $T_{\text{dép}}$	Pression de dépôt $P_{\text{dép}}$	Quantité de phosphine $\Gamma$	Flux gazeux $\phi$	Distance inter-plaque $\delta$
Vitesse de dépôt $V_{\text{dép}}$	↑↑	↑↑	↓↓	↑ puis ↔	↑ puis ↔
Uniformité du dépôt $U_{\text{dép}}$	↓	↓	↓↓	↑ puis ↔	↑

TABLE 2.1 – Tableau récapitulatif de l'influence des différents paramètres inhérents aux dépôts LPCVD sur la vitesse et l'uniformité des dépôts. Légende : ↑↑ = Augmente/Améliore fortement, ↑ = Augmente/Améliore, ↔ = Peu ou pas d'impact, ↓ = Diminue/Dégrade, ↓↓ = Diminue/Dégrade fortement.



# Chapitre 3

## Cas de la phase cristalline déposée

### 3.1 Introduction

En fonction des conditions de dépôt, l'agencement dans l'espace des atomes de silicium les uns par rapport aux autres peut varier et suivre ou non un ordre particulier. Cet ordre, s'il existe, permet de définir si le matériau est déposé en phase amorphe, mixte ou cristalline. Pour bien comprendre cette idée, il faut rappeler que le silicium est un matériau cristallisé. Ce qui fait la spécificité des cristaux par rapports aux autres états de la matière solide (amorphes, verres), c'est l'ordre à longue distance de l'arrangement atomique. Un cristal peut être considéré comme l'empilement tridimensionnel périodique de « briques » identiques également appelées mailles élémentaires. Chaque maille est constituée d'un ensemble d'atomes. De ce point de vue structural, le silicium possède par exemple une maille élémentaire dite cubique, d'arête  $a$  ( $a = 5,43072 \text{ \AA}$ ) et de type diamant (symétrie Fd3m).

La description de l'arrangement des atomes au sein d'une seule maille, ainsi que les propriétés géométriques de cette maille et de l'empilement des mailles dans l'espace, fournit une description atomique complète de l'ensemble du cristal. À partir de la connaissance des positions atomiques dans le cristal, on peut envisager de comprendre les propriétés physico-chimiques du matériau.

Comme nous venons de le préciser, les atomes de silicium déposés par LPCVD peuvent être organisés ou non en réseau. Lorsqu'il n'existe aucun ordre à courte distance ( $\leq 10 \text{ \AA}$ ) entre les différents atomes de ce réseau, le matériau est dit amorphe. Lorsque l'ordre n'est valable que pour de courtes distances (au sein de domaines de l'ordre de  $\approx 100 \text{ \AA}$  par exemple), le matériau est dit polycristallin. Enfin, lorsque l'ordre est parfait dans tout le volume de matériau, on parle de cristal parfait, également appelé monocristal.

Un matériau polycristallin est donc un assemblage complexe de grains eux-mêmes composés d'une multitude de monocristaux élémentaires appelés cristallites. La taille d'un cristallite peut varier de quelques nanomètres à plusieurs millimètres. Par ailleurs, au sein d'un matériau cristallisé, un grain peut être constitué soit d'une multitude de cristallites - le grain constitue alors un polycristal - soit d'un seul et unique cristallite, le grain en question est alors un monocristal. Ces notions sont schématisées sur la Figure 3.1. En métallurgie, on parle souvent de grains ; ainsi, la frontière entre deux cristallites est un joint de grain, la rupture est qualifiée de rupture intergranulaire ou bien transgranulaire. Attention, on ne parle pas de joint de cristallite mais bien de joint de grain (*grain boundary* en anglais).

L'état monocristallin est relativement rare car il n'est atteint que pour des conditions de travail très particulières. Celles-ci sont par exemple mises en œuvre pour tirer les lingots de silicium dans l'industrie de la microélectronique. Le substrat (i.e. les plaques de silicium) utilisées au sein de ces travaux de thèse sont donc des « tranches » de monocristaux de silicium.

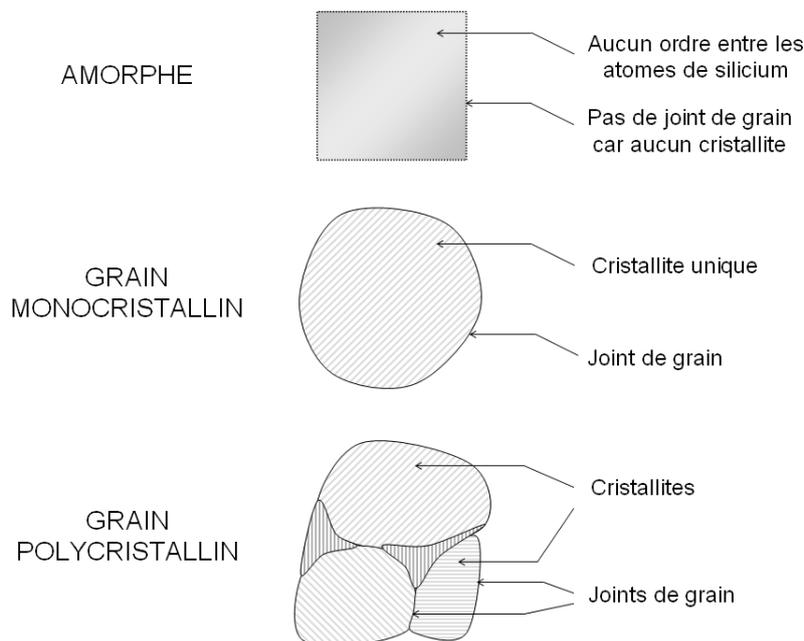


FIGURE 3.1 – Illustration des états amorphe, monocristallin et polycristallin

Dans le cas des films de silicium obtenus par LPCVD à l'aide de l'équipement qui est le nôtre, la phase monocristalline n'est pratiquement pas accessible. Néanmoins, une quantité importante de phases peuvent être obtenues pouvant varier d'amorphe à polycristalline en

passant par une infinité de phases intermédiaires dites mixtes où coexistent phase amorphe et cristalline en proportion variée (mono- ou polycristaux noyés dans une matrice de silicium amorphe). La Figure 3.2 illustre ces possibilités :

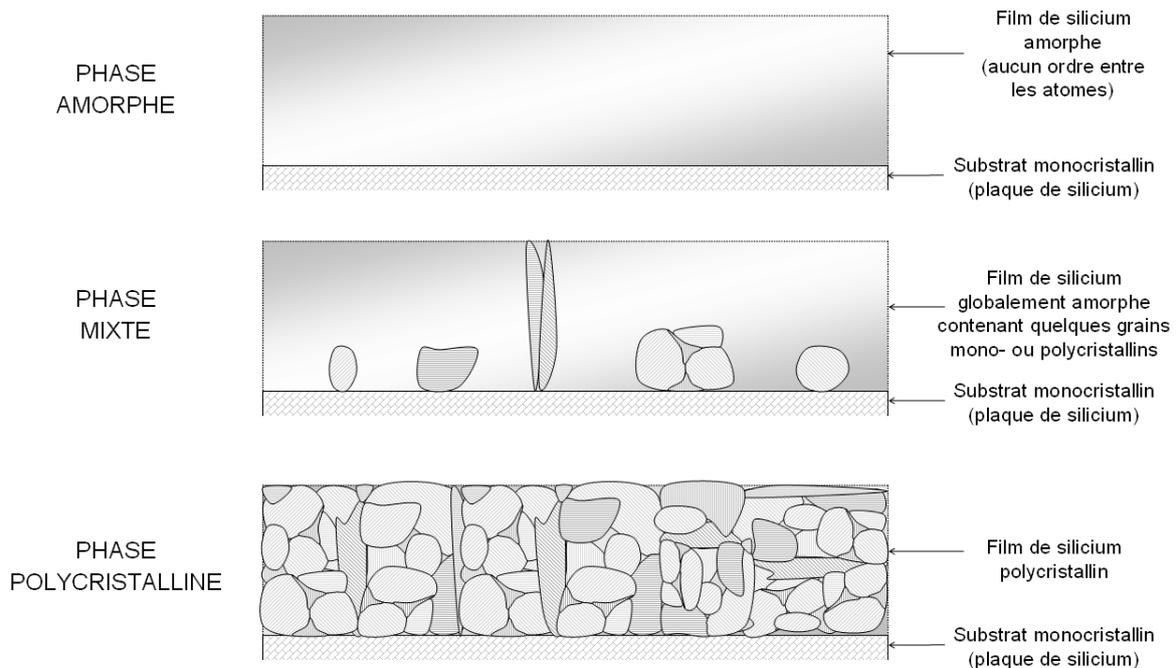


FIGURE 3.2 – Illustration des phases accessibles par dépôt LPCVD de polysilicium - Vue en coupe.

La cristallisation du matériau peut intervenir soit pendant le dépôt soit lors d'étapes ultérieures à fort budget thermique. Afin d'éviter toute ambiguïté, on parlera de cristallisation lorsque cette étape aura lieu pendant le dépôt et de recristallisation lorsque celle-ci correspond à une étape ultérieure.

L'étape de cristallisation se divise en deux phases distinctes et successives : la nucléation et la croissance cristalline.

## 3.2 Nucléation et croissance cristalline

Nous avons vu au paragraphe 2.1 (page 43) que le dépôt de polysilicium, qu'il soit pur ou dopé *in-situ*, résulte d'interactions complexes entre les molécules de silane (et/ou de ses

dérivés) avec la surface du substrat. Cette première étape se nomme la phase d'adsorption.

Une fois adsorbées, c'est à dire instablement liées à la surface du substrat, les molécules de gaz réactifs ne restent pas figées à l'endroit même où elles sont arrivées mais peuvent au contraire migrer le long de la surface. Lors de ce déplacement, les molécules sont à même de désorber (si la liaison molécule-substrat est trop faible) ou encore de rencontrer un site de plus faible énergie qui leur permettra de trouver davantage de stabilité. Dès lors que les molécules ont trouvé un tel site, celles-ci commencent à s'y accumuler : c'est le début de la nucléation. Les agglomérats (ou *cluster*) ainsi formés croissent peu à peu et forment des germes (ou nucléi). Cette première phase de la cristallisation qui correspond à une phase transitoire est parfois appelée période d'incubation. Une fois la nucléation terminée (les germes créés sont énergétiquement stables), la croissance cristalline débute : cette seconde phase de la cristallisation qui cette fois s'apparente à un régime continu est appelée croissance cristalline.

Afin que la nucléation puisse avoir lieu, la première condition est que des molécules adsorbées puissent se déplacer. Cette étape de diffusion en surface dépend ainsi fortement de la température de l'enceinte, de la nature de la surface (i.e. amorphe ou cristalline) mais également de son état (présence éventuelle d'impuretés) [6]. Par ailleurs, la probabilité d'interaction entre les molécules adsorbées est d'autant plus importante que le nombre d'espèces adsorbées est élevé. Par conséquent, l'étape de nucléation est également fortement dépendante de la pression partielle en espèces réactives. Ces considérations ont conduit Bloem [24] à décrire le nombre stable  $n_S$  de nucléi par l'expression suivante :

$$\frac{n_S}{n_0} \sim \left( \frac{n_1}{n_0} \right)^{\binom{i+1}{2}} e^{\left( \frac{E_i + E_m - E_d}{kT} \right)} \quad (3.1)$$

où :  $i$  : nombre d'atomes dans le germe (généralement compris entre 1 et 4)

$n_1$  : concentration en atomes adsorbés

$n_0$  : nombre total de sites disponibles sur le substrat par unité de surface

$E_i$  : énergie de formation d'un germe constitué de  $i$  atomes (compris entre 2 et 8 eV)

$E_m$  : énergie d'activation pour la diffusion en surface de germes ( $\approx 0,8$  eV)

$E_d$  : énergie d'activation pour la diffusion d'un seul atome adsorbé ( $\approx 0,4$  eV)

La seconde condition pour qu'il y ait nucléation est l'apparition de germes stables tels que ceux quantifiés par Bloem. Créer un nucleus implique de créer un volume (« l'intérieur » du germe) et une surface (« l'extérieur » de celui-ci). Ce processus de formation met en jeu une certaine quantité d'énergie appelée enthalpie libre  $\Delta G$  (ou énergie libre de Gibbs). L'enthalpie libre correspond à la mise en jeu de deux énergies antagonistes [25] : l'énergie de volume est apportée par la sursaturation (l'apport continu en atomes ou molécules qui s'agglomèrent sur le germe) et dans le même temps, le germe offre une certaine résistance en cherchant à minimiser son énergie de surface. Ces deux mécanismes rentrent en compétition et lorsqu'ils s'équilibrent, le germe formé possède une taille dite critique (généralement définie dans le cas d'un germe sphérique par le rayon critique du germe). À la taille critique  $r^{\text{crit}}$ , le germe est en équilibre instable : il croît ou se dissout selon qu'on lui ajoute ( $r > r^{\text{crit}}$ ) ou qu'on lui retire ( $r < r^{\text{crit}}$ ) une molécule. Pour créer un nuclei ayant ce rayon critique, la barrière énergétique à franchir est l'enthalpie libre d'activation critique.

Si le germe croît de manière spontanée ou en « prenant appui » sur une impureté, la nature de la nucléation et par conséquent, l'élévation de la barrière énergétique ne sont pas les mêmes. On parle ainsi de nucléation homogène lorsque le germe se forme en plein milieu homogène (ce pourrait être le cas si des cristaux de silicium se formaient spontanément au sein d'une matrice de silicium amorphe dénuée de toute impureté) et de nucléation hétérogène lorsque la formation du germe s'appuie sur un support (c'est le cas lors de la cristallisation du silicium en surface du substrat pendant le dépôt).

L'enthalpie libre d'activation critique de nucléation hétérogène est une fonction de l'enthalpie libre d'activation critique de nucléation homogène telle que [25] :

$$\Delta G_{het}^{crit} = \left[ \frac{1}{2} - \frac{3}{4} \cos \alpha + \frac{1}{4} \cos^3 \alpha \right] \Delta G_{hom}^{crit} \quad \text{et} \quad \Delta G_{het}^{crit} \ll \Delta G_{hom}^{crit} \quad (3.2)$$

avec

$$\Delta G_{hom}^{crit} \propto \frac{1}{k T} \quad (3.3)$$

où :  $\Delta G_{hom}^{crit}$  : enthalpie libre d'activation critique de nucléation homogène

$\alpha$  : angle formé par l'intersection du germe et de la surface (cas d'un germe sphérique)

$k$  : constante de Boltzmann

$T$  : température

À partir des Équations (3.2) et (3.3), il apparaît que si l'on veut favoriser l'apparition de la phase cristalline, il conviendra de choisir une température la plus élevée possible. Par ailleurs, l'Équation (3.2) met en évidence que la cristallisation en surface du substrat pendant le dépôt est beaucoup plus aisée que la cristallisation spontanée du silicium au sein d'une couche de silicium amorphe. Ainsi, cette équation souligne que s'il doit y avoir nucléation au sein d'un film déposé amorphe, celle-ci débutera à l'interface silicium/substrat plutôt que dans la matrice de silicium elle-même.

Une fois le processus de nucléation enclenché, la croissance cristalline s'opère et celle-ci conduit à l'apparition de cristaux plus ou moins gros. Lors des dépôts LPCVD de silicium, de nombreux paramètres conditionnent le processus de nucléation. Par conséquent, dans la mesure où les propriétés du film déposé ne sont pas les mêmes en fonction de la phase cristalline, il est important d'étudier et de définir les conditions pour lesquelles les films de silicium déposés par LPCVD cristallisent (ou non) pendant le dépôt. Dans un premier temps, nous nous intéresserons au cas du dépôt de polysilicium pur. Nous étudierons ensuite les modifications induites par l'ajout de gaz dopant pendant la phase de dépôt.

### 3.3 Cristallisation lors du dépôt - Cas du silicium non dopé

#### 3.3.1 Effet de la température

Comme nous l'avons déjà précisé, le film de silicium déposé peut être soit amorphe, soit mixte, soit polycristallin. Afin d'anticiper la nature de la phase vers laquelle tend le dépôt, Kinsbron *et al* [26] proposent de comparer la vitesse de dépôt (la vitesse à laquelle le film s'épaissit) avec la vitesse de cristallisation (vitesse à laquelle le matériau déposé cristallise). Pour ce faire, ils s'appuient sur les travaux de Zellama *et al* [27] qui ont déterminé la vitesse de cristallisation de silicium après amorphisation d'un monocristal par implantation. Leurs travaux font apparaître que vitesse de dépôt et vitesse de cristallisation sont des fonctions de la température. Par ailleurs, ils mettent en évidence qu'il existe une température de transition  $T_{\text{trans}}$  de l'ordre de 586 °C pour laquelle vitesse de dépôt et vitesse de cristallisation sont égales (Figure 3.3). Ainsi, au deçà de cette température, la vitesse de cristallisation est inférieure à la vitesse de dépôt et le film aura à tendance à se déposer sous forme amorphe. Cette tendance sera d'autant plus forte que la température de dépôt sera inférieure à la

température de transition. À l'opposé, pour une température supérieure à 586 °C, la vitesse de cristallisation dépasse la vitesse de dépôt et par conséquent, le film aura tendance à être déposé en phase polycristalline et ce, de manière d'autant plus importante que la température de dépôt sera supérieure à la température de transition. Enfin, pour des températures intermédiaires de l'ordre de 586 °C, vitesse de dépôt et vitesse de cristallisation sont du même ordre de grandeur, le film déposé présentera ainsi une phase mêlant phase amorphe et phase cristalline, dite phase mixte.

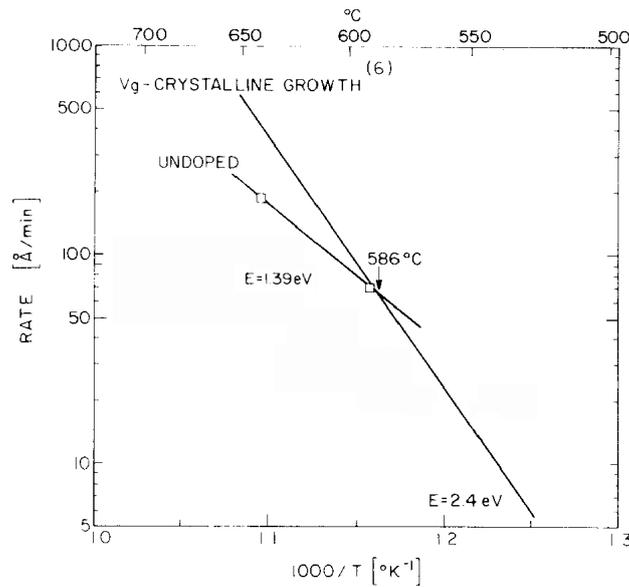


FIGURE 3.3 – Vitesse de dépôt des films de silicium déposés par LPCVD en fonction de la température. Cas des films non dopés. Également présenté : vitesse de cristallisation mesuré par Zellama *et al.* Mise en évidence de la température de transition  $T_{\text{trans}}$  aux alentours des 586 °C. D'après [26].

Néanmoins, ce modèle ne prend pas en compte la période d'incubation pendant laquelle les germes sont en cours de formation. Kinsbron *et al.* admettent par conséquent que cette simple comparaison de vitesses n'est pas à même d'expliquer pourquoi certains auteurs ont déposé des films avec une grande proportion de phase amorphe pour une température de dépôt de l'ordre de 600 °C. Ils s'appuient de nouveau sur les travaux publiés par Zellama *et al.* et comparent le temps nécessaire pour déposer un film de polysilicium non dopé à  $T_{\text{dep}} = 591$  °C et la vitesse de croissance cristalline (temps d'incubation  $t_0$  estimé à environ 110 min compris). Ils montrent ainsi que le dépôt d'un film de 6000 Å est terminé bien avant la fin de la période d'incubation et par conséquent, expliquent que la phase déposée soit amorphe (Figure 3.4).

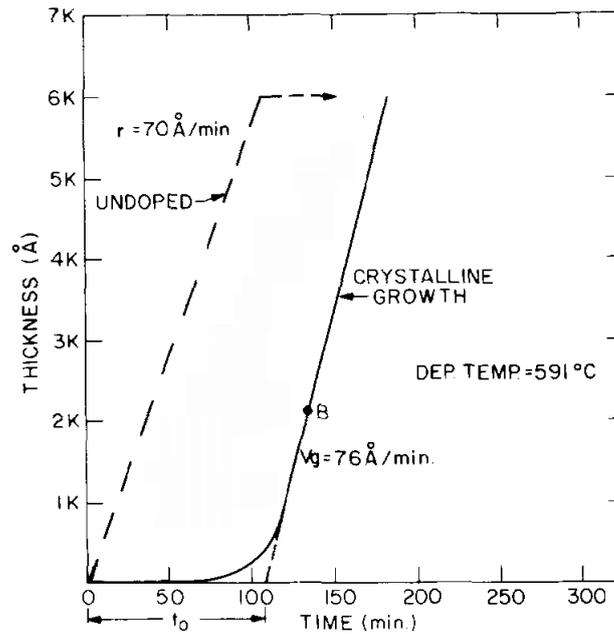


FIGURE 3.4 – Comparaison entre épaisseur du film déposé à raison de  $70 \text{ \AA}/\text{min}$  et épaisseur de la phase cristallisée en fonction du temps de dépôt pour une température de dépôt  $T_{\text{dep}} = 591 \text{ °C}$ . D’après [26].

Les résultats obtenus par Kinsbron *et al* ont été corroborés par les travaux de nombreux chercheurs notamment Harbeke *et al* qui se sont appuyés cette fois non plus sur des images obtenues par Microscopie Électronique en Transmission (MET ou TEM en anglais pour *Transmission Electron Microscopy*) mais sur la spectroscopie Raman [28].

Cette technique s’appuie sur le fait que les vibrations du réseau (issues des phonons, l’équivalent vibrationnel des photons lumineux) au sein d’un échantillon de silicium monocristallin se traduisent en Raman par un pic fin et de forte intensité aux alentours de  $522 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 3.5). À l’opposé, dans le cas du silicium amorphe, l’absence de périodicité du réseau réduit sa symétrie et permet la diffusion d’autres modes vibrationnels ce qui se traduit par un pic large et de faible intensité, centré sur les  $483 \text{ cm}^{-1}$ . Les états intermédiaires (phases mixtes amorphes/cristallines) sont aisément identifiables car présentant une superposition de ces deux pics [28].

Harbeke *et al* ont ainsi étudié l’intensité du pic Raman en fonction de la température de dépôt. Les résultats sont présentés sur la Figure 3.6.

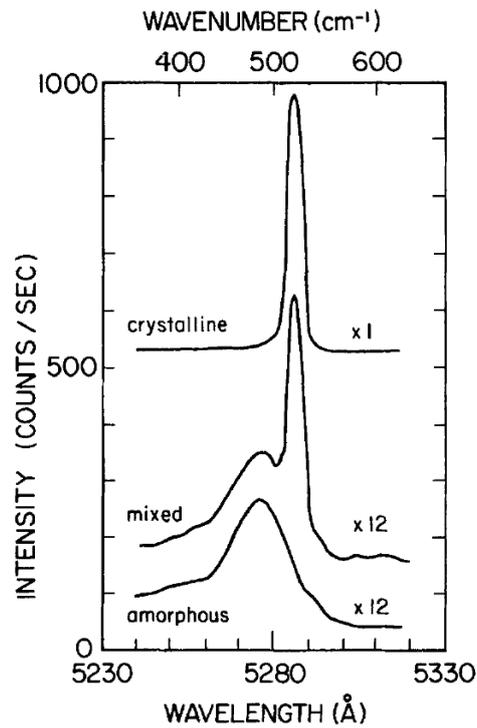


FIGURE 3.5 – Spectres de diffusion Raman typiques pour des couches amorphes (en bas, déposées à 570 °C), mixtes (au milieu, déposées vers 590 °C - 600 °C) et cristallisées (en haut). D'après [28].

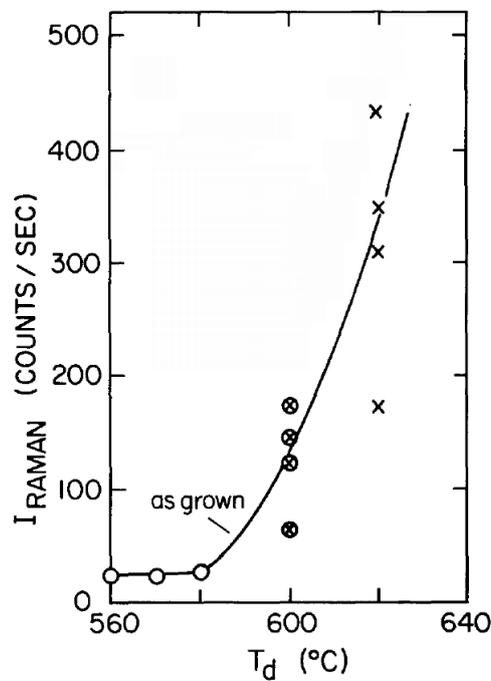


FIGURE 3.6 – Intensité du spectre Raman après dépôt en fonction de la température de dépôt. Les symboles traduisent l'état cristallin des films mesurés : (o) = amorphe, (⊗) = mixte et (×) = cristallin. D'après [29].

Harbeke et son équipe ont ainsi balayé la gamme de température comprise entre 560 °C et 620 °C tout en gardant la pression de dépôt fixe ( $P_{\text{dep}} = 120$  mTorr). Leur conclusion peut être schématisée de la manière suivante :

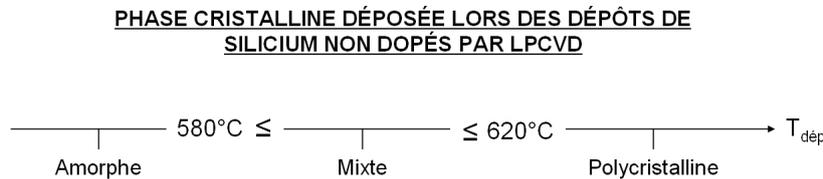


FIGURE 3.7 – Phase cristalline déposée en fonction de la température de dépôt. Cas des films de silicium non dopés et déposés par LPCVD à  $P_{\text{dep}} = 120$  mTorr. D’après [29].

### 3.3.2 Effet de la pression

Des travaux ultérieurs ont montré que la température n’était pas le seul paramètre de dépôt à prendre en considération. Ainsi les études de Meakin *et al* [30] ont mis en évidence que la pression de dépôt était également un paramètre dont la variation a un impact majeur sur la cristallinité des films déposés par LPCVD. Repartant des travaux de Harbeke *et al*, Meakin et son équipe ont étudié la morphologie des films de silicium pour des pressions allant de 2,5 mTorr à 200 mTorr.

À pression relativement élevée ( $> 150$  mTorr) et pour une température de dépôt de 630 °C, le film est cristallin et présente des grains en forme de « V » partant de la surface du substrat et s’élargissant peu à peu lors de leur croissance. Cette assemblage « touffu » de grains laminaires présente des striations correspondant à des défauts d’empilements. Pour une température de dépôt identique, si la pression est abaissée à la valeur intermédiaire de 100 mTorr, les mêmes grains allongés perpendiculaires au substrat sont observables mais ceux-ci sont plus larges et l’apparence « touffue » évoquée précédemment disparaît ainsi au profit d’une morphologie colonnaire. Si enfin la pression est abaissée vers 2.5 mTorr, la morphologie du film évolue fortement et les grains adoptent peu à peu une forme que Meakin qualifie de très similaire à celle « de dents humaines » : le film d’environ 1  $\mu\text{m}$  d’épaisseur est alors composé pour moitié de grains de petite dimension (plus larges que ceux évoqués à plus haute pression) et de ces gros grains en forme de dents, exempts de tout défaut d’empilement et pouvant présenter une largeur de l’ordre de 0.45  $\mu\text{m}$ .

L'étude de Meakin *et al* démontre ainsi qu'à température de dépôt donnée, une réduction de la pression favorise la nucléation ce qui se traduit par une augmentation de la taille de grain, notamment de leur dimension latérale. Leur étude portant également sur la température de dépôt fait apparaître que les échantillons préparés à plus basse température présentent une taille de grain inférieure.

### 3.3.3 Impact du couple température/pression

Joubert *et al* [31] puis Kretz [32] ont réalisé une synthèse des nombreux travaux étudiant l'impact du couple température/pression sur la cristallinité des films de polysilicium déposés par LPCVD. Se basant sur les résultats de multiples équipes de recherche, ils ont proposé un diagramme pression-température tel que celui présenté sur la Figure 3.8 :

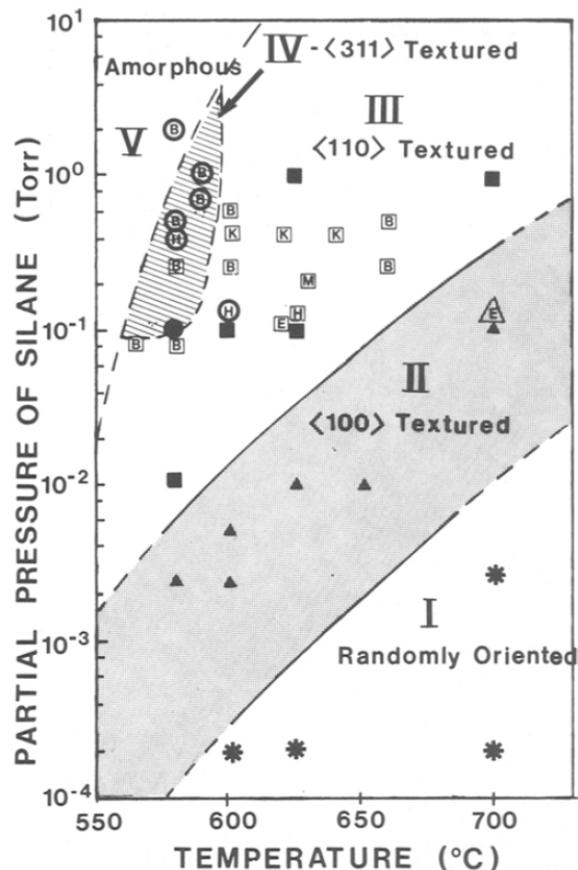


FIGURE 3.8 – Texture (i.e. phase cristalline) des films de silicium non dopés et déposés par LPCVD en fonction de la température de dépôt et de la pression partielle de silane  $\text{SiH}_4$ . Les zones I à IV correspondent aux gammes de pression-température où le dépôt est polycristallin. La zone V indique les conditions pour lesquelles les films déposés sont amorphes. D'après [31].

Ce diagramme met en évidence qu'une faible température combinée à une forte pression fait tendre le dépôt vers une phase amorphe. A l'opposé, associer une faible pression à une température élevée produit des films polycristallins.

### 3.4 Cas du silicium dopé *in-situ* phosphore

L'ajout de gaz dopant pendant le dépôt vient considérablement modifier les conditions pour lesquelles le film cristallise. Nous avons déjà évoqué que l'ajout de gaz tels que la phosphine entraînait une diminution importante de la vitesse de dépôt. Selon Kinsbron *et al* [26], ce ralentissement de la vitesse de dépôt explique pourquoi à conditions de pression et température égales, les films dopés *in-situ* phosphine sont davantage cristallisés que les films non dopés. D'après leurs travaux, la vitesse de dépôt des films dopés *in-situ* phosphore est très inférieure à la vitesse de cristallisation (Figure 3.9).

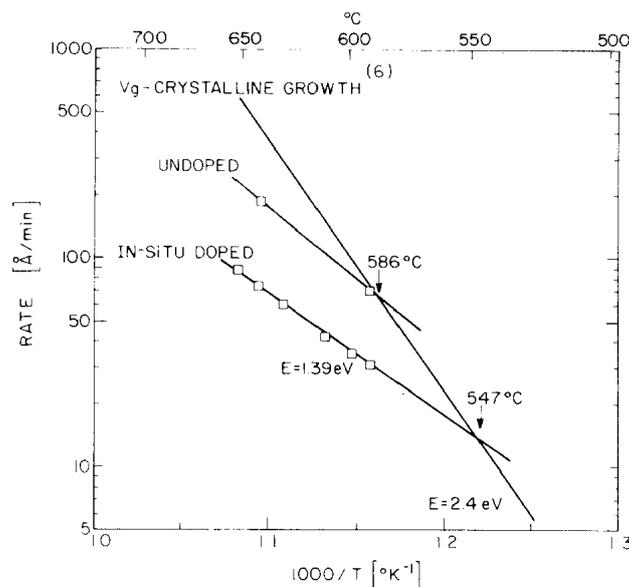


FIGURE 3.9 – Vitesse de dépôt des films de silicium déposés par LPCVD en fonction de la température. Cas des films non dopés et dopés *in-situ* phosphore. Également présenté : vitesse de cristallisation mesurée par Zellama *et al*. Mise en évidence de la température de transition  $T_{\text{trans}}$  aux alentours des 547°C pour les dépôts dopés *in-situ* phosphore. D'après [26].

Par conséquent, alors qu'un film non dopé de 6000 Å est déposé amorphe, celui-ci présentera une structure polycristalline si la phosphine est ajoutée pendant le dépôt (Figure 3.10) :

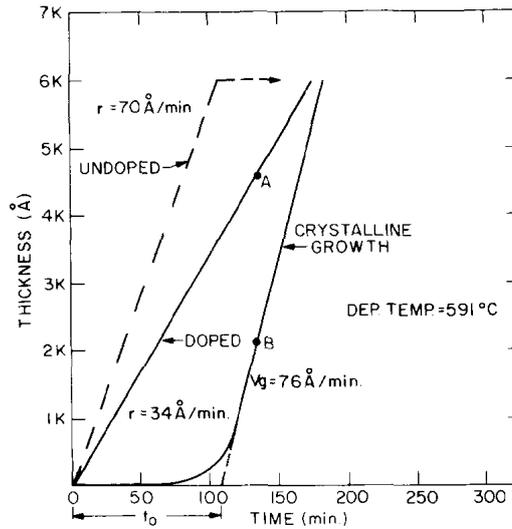


FIGURE 3.10 – Comparaison entre épaisseur du film déposé à raison de  $70 \text{ \AA/min}$  (non dopé) ou de  $34 \text{ \AA/min}$  (dopé *in-situ* phosphore) et épaisseur de la phase cristallisée en fonction du temps de dépôt pour une température de dépôt  $T_{\text{dep}} = 591 \text{ °C}$ . D'après [26].

La seule prise en considération de la vitesse de dépôt n'explique pas complètement les raisons pour lesquelles les films dopés *in-situ* phosphine cristallisent à plus basse température. Il apparaît en effet que la présence d'impuretés telles que les atomes de phosphore sont à même de favoriser le processus de nucléation. Les études de Wada *et al* [33] s'appuient sur le fait que la nucléation est un processus régi par les lois de la diffusion. Il apparaît à ce titre que le coefficient de diffusion des espèces est proportionnel à la concentration en impuretés. Par conséquent, l'apport d'atomes dopants favorise la diffusion des atomes de silicium le long des joints de grain ce qui a pour conséquence de faire migrer ces derniers et donc de favoriser la croissance cristalline.

D'autre part, le phosphore est un atome dopant connu pour être très facilement retenu au niveau des joints de grain qui correspondent à des zones de faible énergie (i.e. permettant aux espèces qui s'y trouvent d'acquérir une plus grande stabilité) [34][35]. Ce phénomène qui porte le nom de ségrégation aux joints de grain vient également diminuer l'énergie moyenne des joints de grain ce qui favorise également leur migration [36].

Il apparaît ainsi que l'ajout de phosphine pendant le dépôt « déplace » les conditions de pression et de température pour lesquelles le film est déposé en phase cristalline : le passage de la phase amorphe à la phase cristalline se fait par conséquent à plus basse température et à plus haute pression. Les travaux de Mulder *et al* [37] offrent un aperçu des différentes

morphologies pouvant être obtenues lors des dépôts LPCVD dopés *in-situ* phosphore (Figure 3.11). Leur étude met par ailleurs en évidence la compétition entre vitesse de croissance cristalline et vitesse de nucléation : lorsque la température dépasse une certaine valeur, la vitesse de nucléation est telle que beaucoup de petits grains croissent les uns à côté des autres, empêchant la formation de gros grains observés à température plus modérée (Figure 3.11).

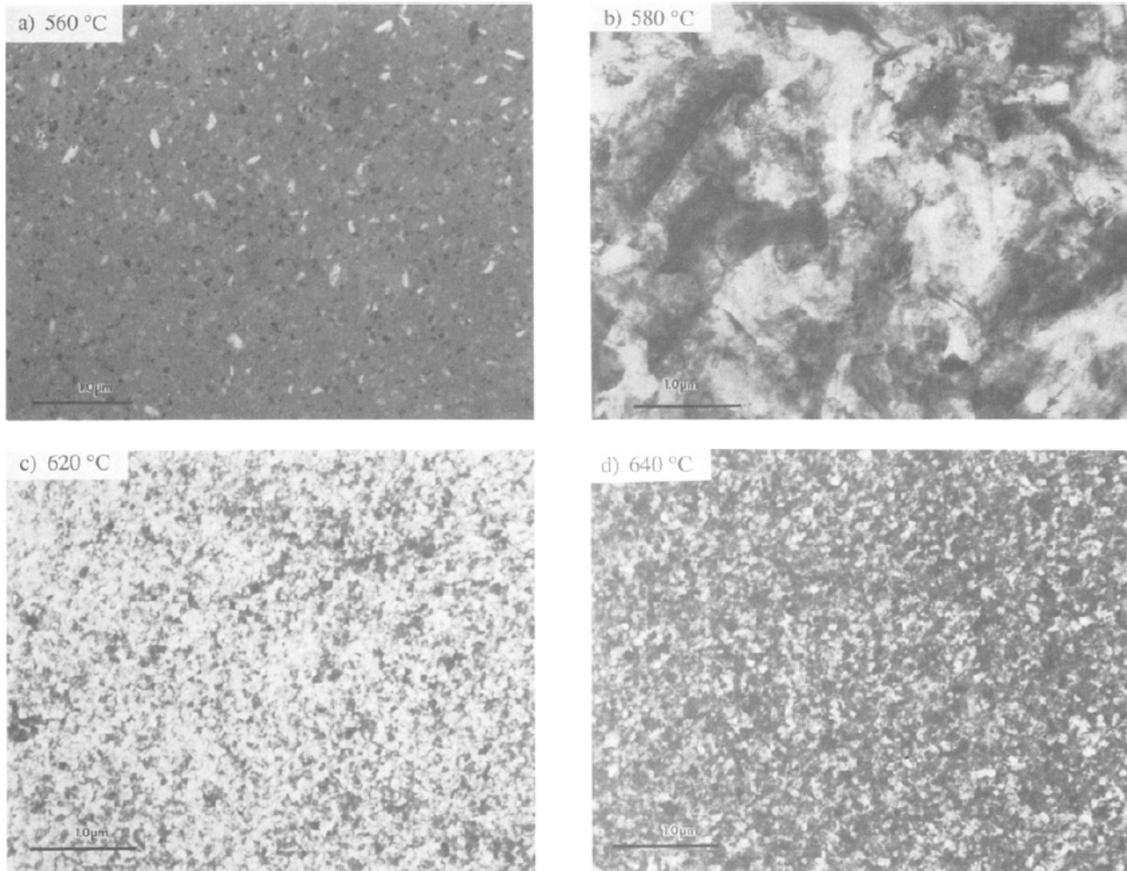


FIGURE 3.11 – Micrographies obtenues par Microscopie Électronique en Transmission (TEM) de couches de polysilicium dopées *in-situ* phosphore déposées à différentes températures de dépôt : (a) = 560°C, (b) = 580°C, (c) = 620°C, (d) = 640°C. Vue en coupe transverse. D’après [37].

### 3.5 Tableau récapitulatif

Afin de synthétiser l’influence des divers paramètres de dépôt sur la phase cristalline, nous avons rassemblé ces résultats dans le Tableau 3.1 présenté à la page suivante.

UNE AUGMENTATION DE ... MODIFIÉ ...	Température de dépôt $T_{\text{dép}}$	Pression de dépôt $P_{\text{dép}}$	Quantité de phosphine $\gamma_{\text{PH}_3}$
Vitesse de nucléation $V_n$	↑	↓	↑
Vitesse de croissance cristalline $V_{cc}$	↑	↓	↑
Vitesse de cristallisation $V_c$	↑↑	↓↓	↑↑
Le film tend à être déposé en phase	Polycristalline	Amorphe	Polycristalline
...et plus précisément	amorphe si $T < T_{\text{trans}}$ mixte si $T \approx T_{\text{trans}}$ poly si $T > T_{\text{trans}}$	amorphe si $P > P_{\text{trans}}$ mixte si $P \approx P_{\text{trans}}$ poly si $P < P_{\text{trans}}$	diminue $T_{\text{trans}}$ augmente $P_{\text{trans}}$ par rapport au dépôt non dopé

TABLE 3.1 – Récapitulatif de l'influence des différents paramètres propres aux dépôts LPCVD de silicium dopés *in-situ* phosphore sur la phase cristalline déposée.



# Chapitre 4

## Propriétés électriques des films de polysilicium

Comme nous l'avons déjà évoqué au paragraphe 2.1.2 (page 46), l'ajout d'impuretés telles que le phosphore vient modifier les propriétés de conduction électrique des films de polysilicium. Le dopage des films minces obtenus par CVD permet ainsi de façonner des couches dont la résistivité s'étend sur environ dix ordres de grandeur (ce qui est considérable) : de  $10^6 \Omega.cm$  pour les couches peu ou pas dopées (le matériau est plutôt isolant) à  $10^{-4} \Omega.cm$  pour les couches saturées d'atomes dopants (le matériau est fortement conducteur).

Dans la mesure où le polysilicium est un matériau polycristallin, le mode de conduction est particulier. Pour mieux comprendre ses propriétés de conduction, il convient de s'intéresser tout particulièrement à l'impact des joints de grain sur le transport du courant. Ces derniers, généralement épais de quelques couches atomiques correspondent à des zones où les atomes de silicium sont agencés de manière désordonnée, sorte d'intermédiaire entre le monocristal (ordre parfait) et l'état amorphe (désordre parfait). Les nombreux travaux réalisés sur les joints de grain font apparaître qu'ils ont un effet néfaste sur les propriétés de conduction des films de polysilicium.

Tout d'abord, c'est précisément à ces endroits que le phénomène de ségrégation d'atomes dopants est le plus important [34][35]. Ainsi, en tant que « puits à impuretés » dopantes, les joints de grain empêchent leur incorporation au réseau cristallin : les atomes bien que présents dans le matériau, ne sont pas électriquement actifs : c'est le modèle de ségrégation établi par Cowher et Sedgwick [38][39].

Par ailleurs, dans la mesure où ces zones correspondent à une rupture de la périodicité

du réseau cristallin, celles-ci sont riches en défauts du fait des liaisons inter-atomiques non satisfaites. Ces défauts agissent tels des pièges à porteur de charge. Ainsi, quand bien même des porteurs de charges (tels que des électrons) auraient été libérés par des atomes dopants non piégés, ceux-ci auront une forte probabilité d'être eux mêmes piégés aux joints de grain ce qui réduit par conséquent le nombre de porteurs de charge pour assurer la conduction. De plus, les pièges à charge ayant immobilisé un électron ou un trou deviennent eux-mêmes électriquement chargés, en ce sens qu'ils créent des barrières de potentiels qui entravent le mouvement des porteurs non piégés. Par conséquent, ces barrières de potentiels réduisent la mobilité des porteurs de charge. Ce modèle, dit de piégeage de porteurs, initialement proposé par Kamins [40], a par la suite été développé par Seto [41].

Afin d'apprécier les propriétés électriques des films minces de polysilicium, nous allons nous intéresser aux caractéristiques électriques de conduction que sont la résistivité de la couche, la concentration et la mobilité et des porteurs de charge. La comparaison de ces caractéristiques avec celles du silicium monocristallin permet par ailleurs de mesurer l'impact des joints de grain sur les propriétés électriques.

## 4.1 Concentration en porteurs de charge

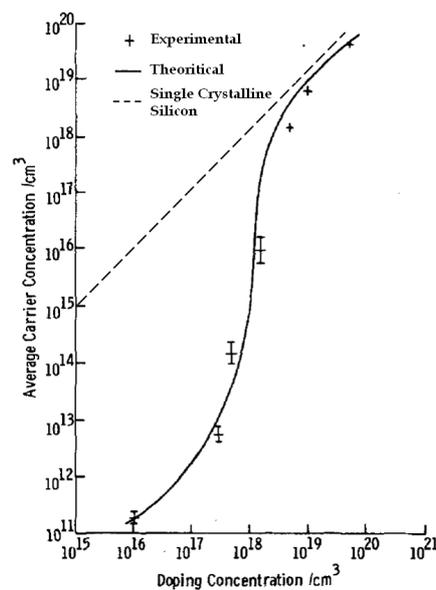


FIGURE 4.1 – Concentration en porteurs de charge déterminée par Effet Hall à température ambiante en fonction de la concentration en atomes dopants présents dans la couche. D'après [41] et [42].

Aux faibles dopages, la grande majorité des atomes dopants est inactive car piégée aux joints de grain ce qui se traduit par une quantité de porteurs actifs faible (Figure 4.1). Lorsque le dopage augmente, les atomes dopants sont présents en plus grande quantité (dopage modéré) voire saturent les joints de grain (fort dopage). Dans ce cas, il y a une plus grande probabilité pour que les impuretés dopantes soient électriquement actives et que les porteurs libérés ne soient pas piégés. Ceci se traduit par une concentration en porteur libres qui tend vers la concentration en atomes dopants et donc par une diminution de la résistivité.

## 4.2 Mobilité des porteurs de charge

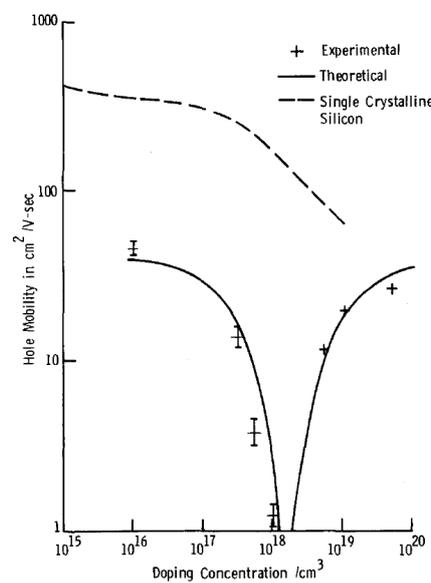


FIGURE 4.2 – Mobilité des porteurs de charge déterminée par Effet Hall à température ambiante en fonction de la concentration en atomes dopants présents dans la couche. D'après [41].

D'après les travaux de Seto, la mobilité des porteurs de charges présente trois extrema : un premier maximum vers  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , un minimum vers  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  et enfin un second maximum vers  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Cette tendance a été expliquée par les travaux de Kamins : au fur et à mesure que la concentration en impuretés dopantes augmente, de plus en plus d'atomes dopants libèrent des charges mobiles qui auront une grande probabilité d'être piégées aux joints de grain et ainsi former des barrières de potentiels. Les entraves créées par ces barrières de potentiel vont ainsi réduire la mobilité des porteurs de charge. Au delà des  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , tous les pièges à porteurs sont occupés et par conséquent, le piégeage de porteurs de charge par ce biais ne se réalise plus. Il apparaît ainsi qu'au dessus de cette concentration critique, la mobilité des porteurs augmente.

### 4.3 Résistivité

La résistivité des films minces de polysilicium décroît avec une augmentation de la concentration en atomes dopants. On note par ailleurs que la conductivité s'accroît fortement aux alentours des  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , concentration pour laquelle mobilité et concentration des porteurs de charge augmentent rapidement (Figure 4.3).

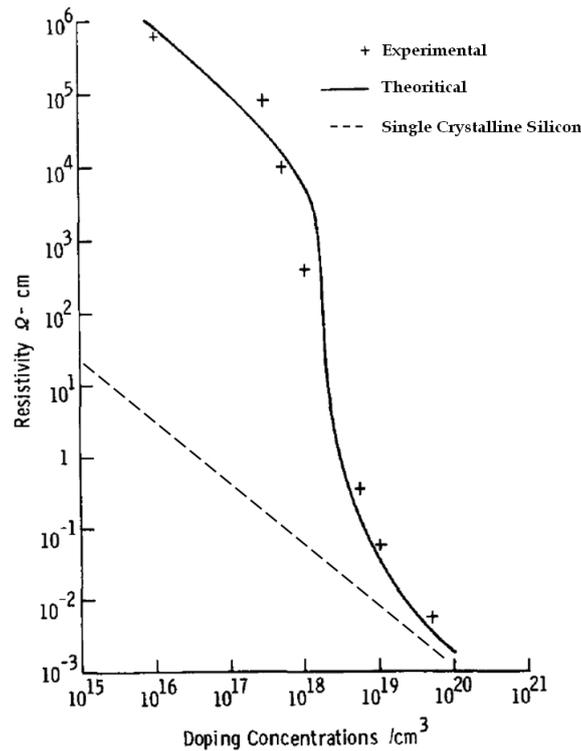


FIGURE 4.3 – Résistivité à température ambiante en fonction de la concentration en atomes dopants présents dans la couche. D'après [41] et [42].

D'un point de vue pratique, dans le cas des dépôt dopés *in-situ* phosphore, le seuil de résistivité minimum est atteint lorsque le rapport des débits de phosphine et de silane tend vers  $10^{-1}$  (Figure 4.4).

Au final, il apparaît que les propriétés électriques des couches de polysilicium sont intimement liées à la distribution des atomes dopants au sein des films, notamment au niveau des joints de grains (Figure 4.5). Ainsi, la quantité de joints de grain et par conséquent, la taille et la forme des cristallites auront un impact majeur sur les propriétés de conduction des films déposés.

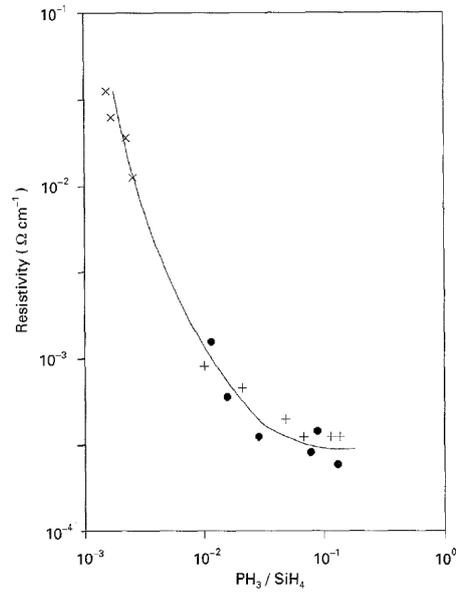


FIGURE 4.4 – Évolution de la résistivité en fonction du rapport des débits de phosphine PH<sub>3</sub> et de silane SiH<sub>4</sub>. D’après [17].

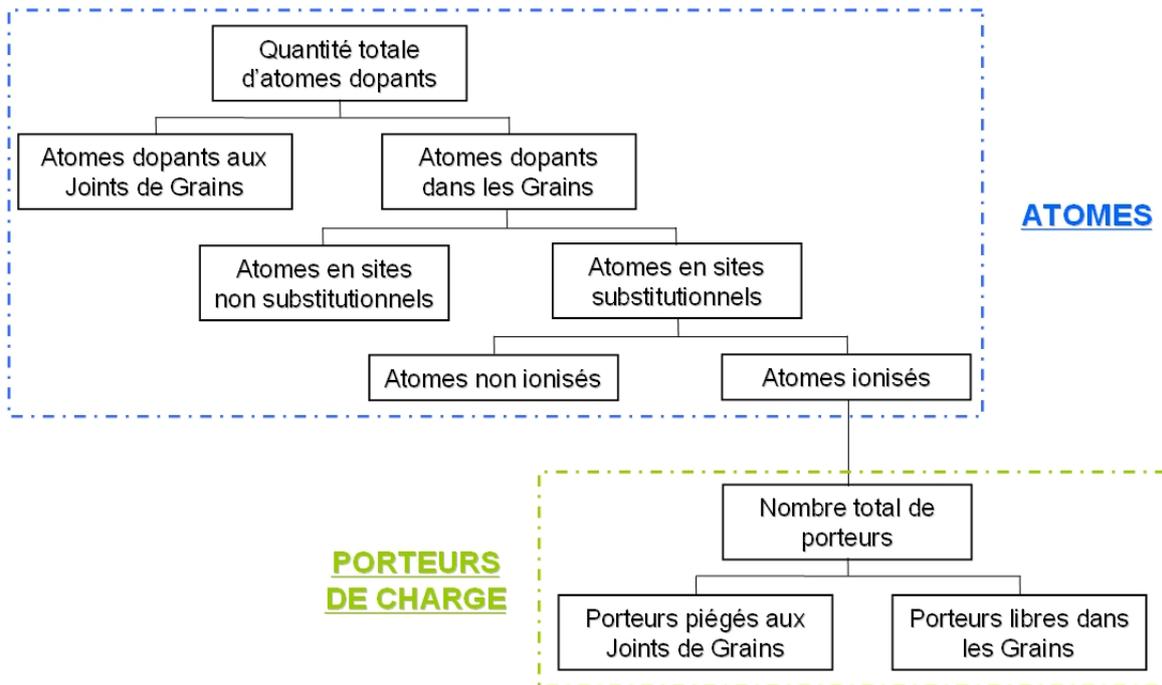


FIGURE 4.5 – Représentation schématique de la distribution des atomes dopants et des porteurs de charges au sein d’une couche de silicium polycristallin. D’après [43].

Ceci explique notamment la variation de résistivité du matériau en fonction de l'épaisseur du film (Figure 4.6). En effet, dans le cas des faibles épaisseurs, un film de polysilicium n'est composé que de grains de petite taille. Par conséquent, la quantité de joints de grain est importante et la résistivité du matériau est élevée. Si l'épaisseur du film augmente, les premiers nanomètres de croissance sont toujours composés de petits grains mais le reste du film présente des grains dont la taille est de plus en plus grande. Proportionnellement, la quantité de joints de grain dans le volume de matière est moindre, ce qui permet une meilleure conduction.

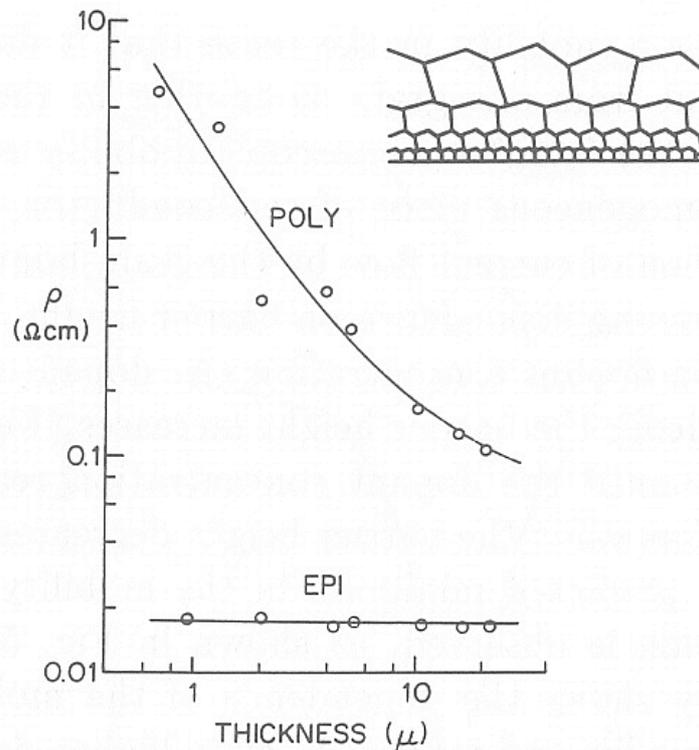


FIGURE 4.6 – Évolution de la résistivité des films de polysilicium (dopés et non dopés) en fonction de l'épaisseur du film déposé. Mise en évidence, par le biais d'une comparaison avec un film épitaxié (équivalent en épaisseur et en dopage) de la conduction électrique particulière au sein des matériaux polycristallins due à la présence de grains et de joints de grain. D'après [6].

Les propriétés de conduction des films de polysilicium peuvent également être modifiées par un traitement thermique à haute température, aussi appelé recristallisation. Cette opération particulière fait l'objet du chapitre suivant.



# Chapitre 5

## L'étape de recristallisation

Dans le cadre de ces travaux, les films de polysilicium sont utilisés comme électrode supérieure des capacités (i.e. comme matériau de remplissage des structures à fort rapport d'aspect) mais également comme matériau de base afin de fabriquer des résistances de précision en silicium polycristallin. Par conséquent, l'objectif étant de réaliser des composants passifs les meilleurs possibles, les propriétés électriques du film déposé se doivent d'être optimales.

Ces propriétés, nous l'avons vu, dépendent pour beaucoup de la cristallinité des films déposés et notamment de la taille des grains, de la quantité des joints de grain ou encore de la distribution des dopants et des porteurs de charge au sein du matériau. Une méthode bien connue afin d'améliorer la cristallinité des films déposés consiste en un recuit thermique à haute température appelé recristallisation [6]. Pendant cette étape, l'énergie apportée aux atomes est utilisée par ces derniers pour se réarranger les uns par rapport aux autres. Ainsi, lors de la recristallisation, la morphologie des films évolue et l'on note généralement une augmentation de la taille de grain. Ceci se traduit notamment par une diminution de la résistivité du matériau et par une variation de sa contrainte résiduelle. L'influence de la recristallisation sur ces deux notions sera abordée à la fin de ce chapitre. Nous allons tout d'abord présenter les paramètres principaux ayant un impact sur l'évolution de la morphologie du film et de sa texture.

Les paramètres prépondérants de la recristallisation sont la température et le temps recuit appliqué. La nature des gaz composant l'atmosphère pendant cette étape ainsi que la technique employée pour réaliser la recristallisation (recuit « lent » en four traditionnel ou rapide par RTA (*Rapid Thermal Annealing*)) ont également une influence non négligeable. Nous n'aborderons ici que l'impact du dopage de la couche et des conditions de dépôt sur la

morphologie et la texture finale après recristallisation en fonction des paramètres de recuit que sont la température et le temps de recuit. Nous nous intéresserons tout particulièrement à l'évolution de la taille de grain induite par la recristallisation.

## 5.1 Dépendance au dopage

Les travaux de Wada *et al* [33] puis de Baudrant *et al* [15] ont mis en évidence que l'application d'un recuit à haute température sur une couche de polysilicium dopée phosphore entraîne une importante augmentation de la taille de grain proportionnelle à la concentration du film en atomes dopants (Figure 5.1).

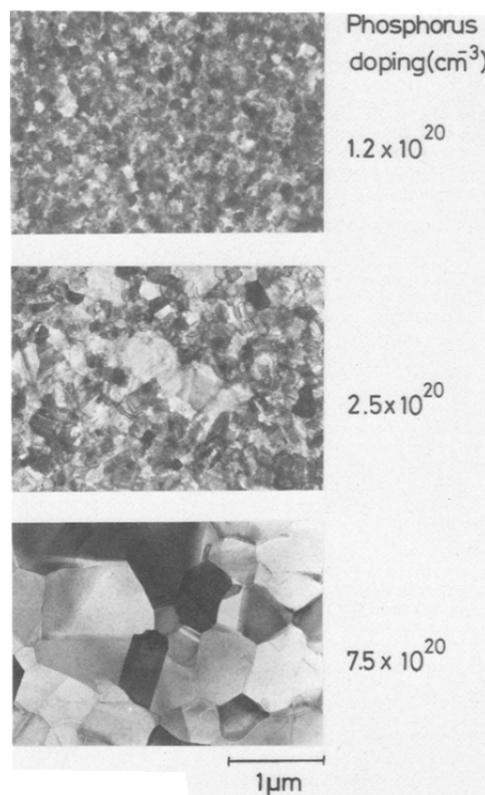


FIGURE 5.1 – Micrographies obtenues par Microscopie Électronique en Transmission (MET) de couches de polysilicium de 400 nm d'épaisseur, dopées phosphore par implantation et recristallisées pendant 20 min à 1000 °C. Vue en coupe transverse. D'après [33].

L'augmentation de la taille de grain après recuit n'est pas une fonction linéaire de la concentration en phosphore. Ainsi, en deçà de  $10^{20}$  cm<sup>-3</sup>, la croissance cristalline n'est que peu impactée par la présence de ces atomes dopants. En revanche, pour des concentrations supérieures à  $3,0 \cdot 10^{20}$  cm<sup>-3</sup>, la croissance cristalline est fortement accélérée et la taille des

crystallites peut être multipliée par dix. Nous rappelons ici que ce phénomène trouve son origine dans l'augmentation de coefficient d'autodiffusion de silicium en présence d'impuretés.

## 5.2 Impact du temps de recristallisation

Les travaux de Wada *et al* nous apprennent par ailleurs que pour une technique de recristallisation donnée, le temps de recuit appliqué a un impact relativement faible (bien que non nul) sur l'évolution de la taille de grain. Ainsi, pour des couches fortement dopées phosphore - par conséquent enclines à présenter un fort accroissement de la taille des cristaux lors des traitements thermiques - et recristallisées respectivement pendant 3 heures et 30 heures à 700 °C, 800 °C et 1100 °C, aucune évolution n'est notée pour les deux extrema de température appliqués ; seule une petite augmentation est remarquable lorsque le recuit pratiqué à 900 °C est allongé à 30 h (Figure 5.2).

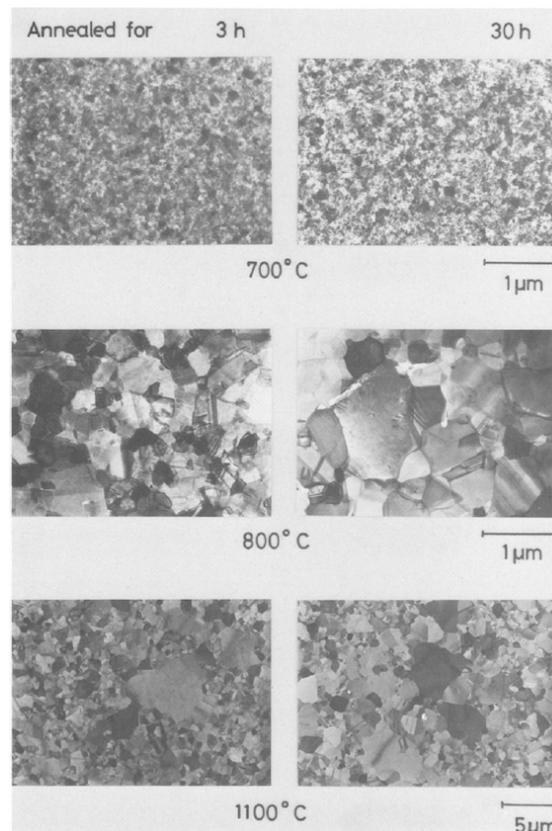


FIGURE 5.2 – Micrographies obtenues par Microscopie Électronique en Transmission (MET) de films de polysilicium de 400 nm d'épaisseur, dopés phosphore à hauteur de  $7,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  et recristallisés à différentes températures pendant respectivement 3 h et 30 h. Vue en coupe transverse. D'après [33].

La méthode de recuit utilisée a par ailleurs une importance notable. Zhang *et al* [44] ont comparé la morphologie des films de polysilicium non dopés, déposés à  $P = 300$  mTorr et  $T = 620$  °C puis recuits par recristallisation conventionnelle en four de diffusion (FA pour *Furnace Annealing*) et par recuit rapide à haute température (RTA). Leurs résultats montrent tout d'abord que leur film non recuit présente une structure cristalline composée de grains colonnaires généralement perpendiculaires à la surface du substrat (Figure 5.3). L'étape de recristallisation vient considérablement modifier cette morphologie mais le résultat final dépend de la technique employée.

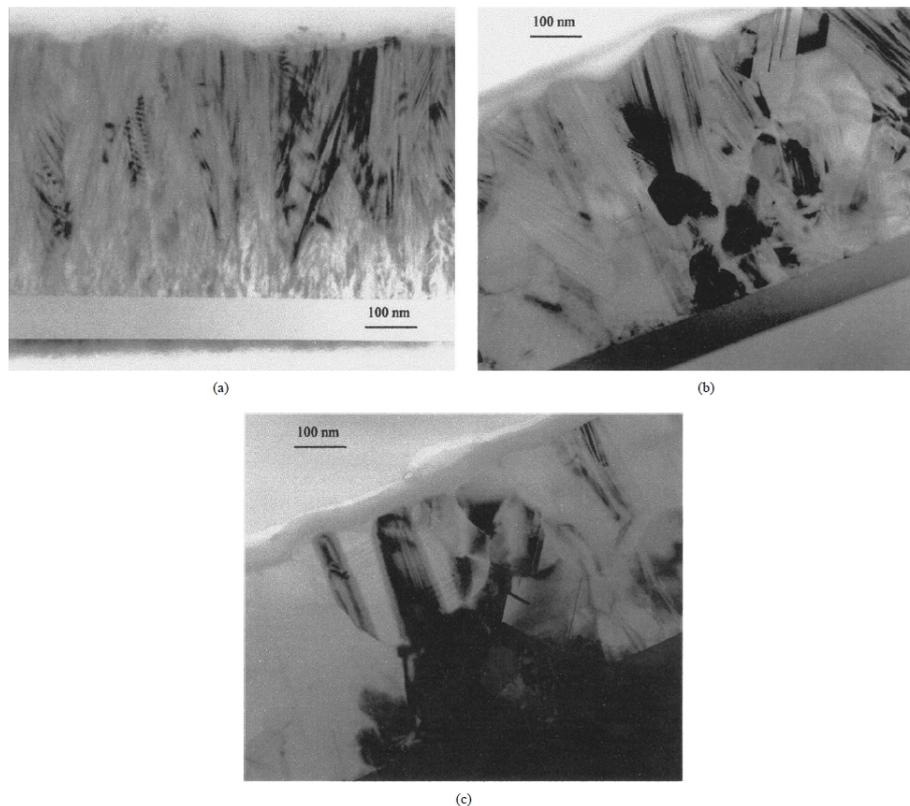


FIGURE 5.3 – Micrographies obtenues par Microscopie Électronique en Transmission (MET) de films de polysilicium non dopés de 500 nm d'épaisseur : (a) = non recuit, (b) = recristallisé par RTA à 1100 °C pendant 300 s, (c) = recristallisé par FA à 1100 °C pendant 1 h. Vue en coupe. D'après [44].

Ainsi, le film recristallisé à 1100 °C pendant 300 s par RTA présente une morphologie divisible en deux zones. La zone supérieure du film (proche de la surface) présente globalement la même structure colonnaire que le film non recuit. La zone inférieure (proche du substrat) présente quant à elle des grains équiaxiaux, sans direction de croissance privilégiée. Le même film recristallisé par recuit conventionnel (1100 °C pendant 1 h) se distingue du film obtenu après RTA par le fait qu'il présente une morphologie de grains équiaxiaux sur toute son

épaisseur. De plus, la taille de grain à l'interface film/substrat est beaucoup plus importante qu'après recuit par RTA. La différence de budget thermique entre les deux techniques explique ces différences.

### 5.3 Effet de la température

L'augmentation de la taille de grain est également une fonction de la température de recristallisation. Alors que celle-ci est relativement limitée jusqu'à environ 1000 °C dans le cas des films non dopés [29], elle peut être très importante pour ce qui est des couches fortement dopées phosphore [33]. Les travaux de Wada *et al* révèlent ainsi qu'en deçà des 800 °C, l'augmentation de la taille de grain est quasi nulle. En revanche, dès lors que l'étape de recristallisation est pratiquée à 900 °C ou plus, la taille de grain croît très rapidement (Figure 5.4).

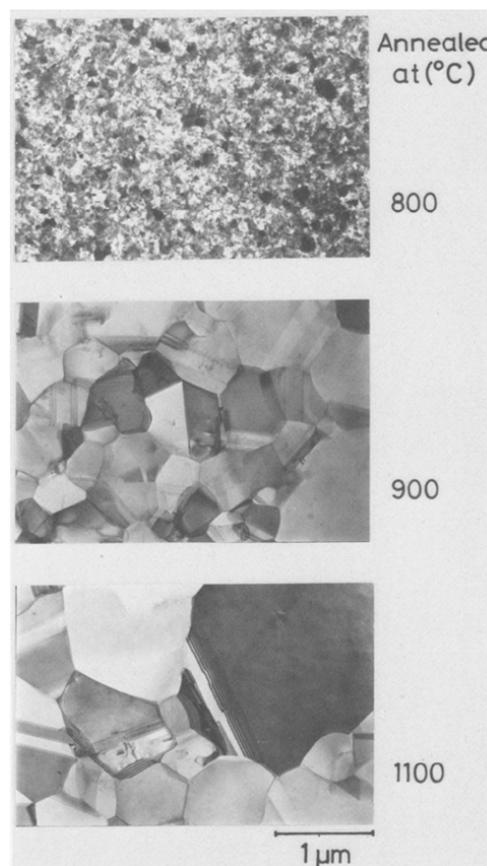


FIGURE 5.4 – Micrographies obtenues par Microscopie Électronique en Transmission (MET) de films de polysilicium de 400 nm d'épaisseur, dopés phosphore à hauteur de  $7,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  et recristallisés à différentes températures. Vue en coupe transverse. D'après [33].

Leur étude révèle par ailleurs qu'à partir de 1000 °C, la recristallisation se décompose en deux étapes : la croissance s'opère tout d'abord par recristallisation primaire (verticale) jusqu'à obtenir des grains de l'ordre de l'épaisseur du film puis certains grains croissent latéralement aux dépens des autres par recristallisation secondaire.

## 5.4 Importance des conditions de dépôt appliquées

Les travaux de Harbeke *et al* [29] puis de Aoyama *et al* [45] ont mis en évidence que les conditions de dépôt appliquées avaient également un fort impact sur la morphologie finale des films de silicium recristallisés. Leur étude par Diffraction des Rayons X (DRX) sur des films non dopés révèle tout d'abord que les couches déposées en phase polycristalline (c'est à dire avec  $T_{\text{dep}} > T_{\text{trans}}$ ) sont stables lors des recuits à haute température jusqu'à 1000 °C. Ainsi, la taille des cristallites mesurées par DRX au sein de telles couches varie peu (Figure 5.5). En revanche, les couches déposées en phase mixte ou amorphe ( $T_{\text{dep}} < T_{\text{trans}}$ ) présentent une augmentation significative de la taille de grain avec la température. Cet accroissement s'avère par ailleurs d'autant plus important que la température de recristallisation est élevée (Figure 5.5).

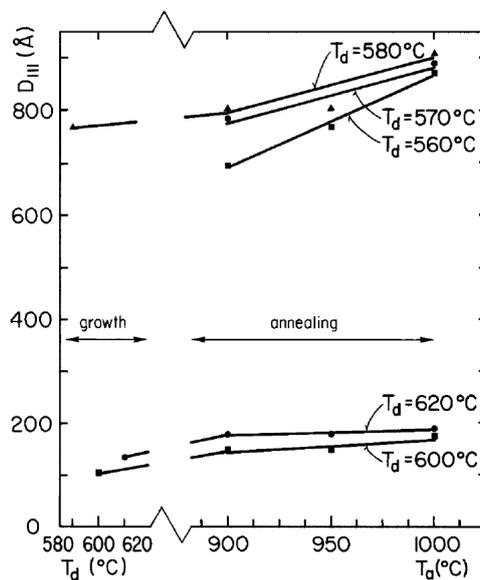


FIGURE 5.5 – Taille de grain selon la direction cristalline [111]  $D_{111}$  déterminée par DRX en fonction de la température de recristallisation ( $T_a$ ) pour différentes températures de dépôt  $T_d$ . D'après [29].

Ces études font apparaître l'existence d'une température de dépôt optimale (580 °C pour Harbeke et 550 °C pour Aoyama) permettant d'obtenir des grains de taille importante ainsi

que d'une grande qualité cristalline après recuit. Une étude très similaire a été menée par Mulder *et al* [37] sur des couches de silicium dopées *in-situ* phosphore. Leurs travaux révèlent qu'il existe également une température de dépôt optimale (de l'ordre de 580 °C) si des grains de taille importante après recuit sont une caractéristique recherchée (Figure 5.6).

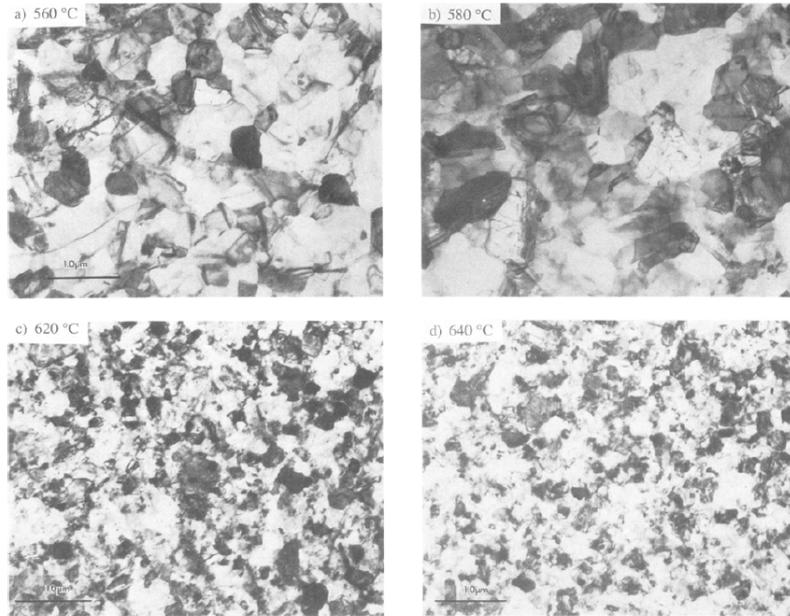


FIGURE 5.6 – Micrographie MET de couches de silicium dopée *in-situ* phosphore et recristallisées à 980 °C sous N<sub>2</sub> pendant 20 min pour différentes températures de dépôt : (a) = 560 °C, (b) = 580 °C, (c) = 620 °C, (d) = 640 °C. Vue en coupe transverse. D'après [37].

Outre d'avoir un impact sur la taille de grain obtenu après recristallisation, les conditions de dépôt ont également une action majeure sur la texture cristallographique des films obtenus après recuit.

La texture exprime l'orientation cristallographique préférentielle adoptée par les cristallites par rapport à un référentiel extérieur. On dit ainsi qu'un échantillon dont tous les cristallites ont une orientation parfaitement aléatoire qu'il est atexturé (i.e. qu'il n'a aucune texture). À l'opposé, si les orientations cristallographiques ne sont pas aléatoires mais ont au contraire, une certaine orientation préférentielle, l'échantillon présente une texture faible, modérée ou forte.

En fonction de la température et de la pression de dépôt, les films de silicium déposés par LPCVD présentent une texture variable. Ainsi, à basse température et forte pression, ceux-ci

sont atexturés car déposés en phases amorphes (Figure 5.7, Région I). Une augmentation de la température de dépôt à pression forte aboutit à la formation de cristallites principalement orientés  $\langle 311 \rangle$  (Figure 5.7, Région II) puis texturé  $\langle 110 \rangle$  (Figure 5.7, Région III, Zone 1). Une diminution de la pression de dépôt à température élevée fait progressivement passer la texture des films de  $\langle 110 \rangle$  (Figure 5.7, Région III, Zone 1) à  $\langle 100 \rangle$  (Figure 5.7, Région III, Zone 2) puis fait perdre l'orientation cristalline privilégiée des cristaux (Figure 5.7, Région III, Zone 3).

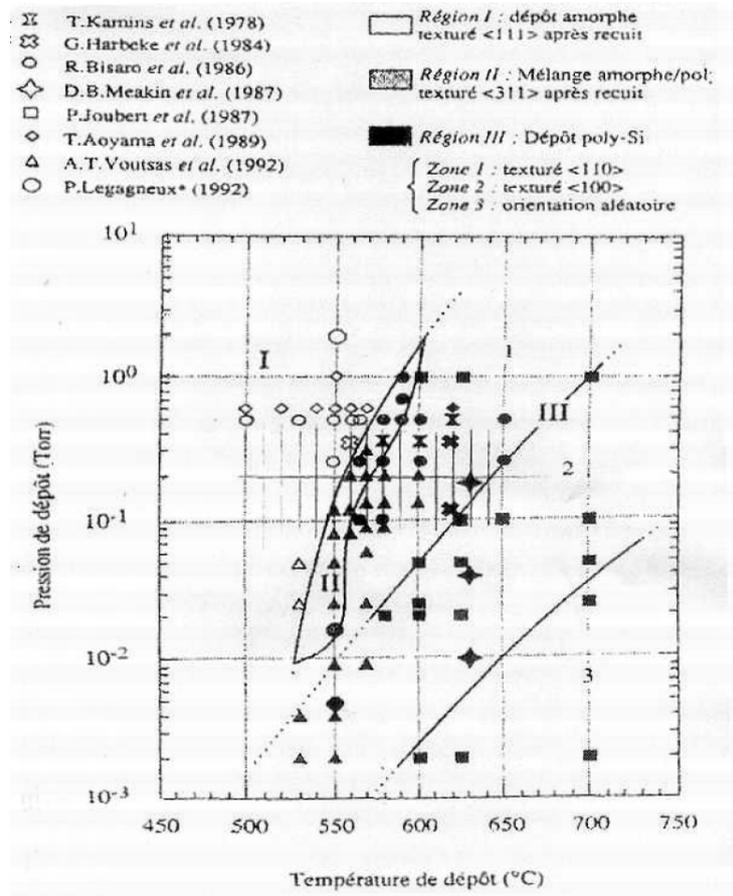


FIGURE 5.7 – Textures observées au sein des films de silicium non dopés et déposés par LPCVD en fonction de la température de dépôt et de la pression partielle de silane  $\text{SiH}_4$ . La région I indique les conditions pour lesquelles les films déposés sont amorphes. Les régions II et III correspondent aux gammes de pression-température où le dépôt est polycristallin. D'après [32].

D'après les travaux de Kamins *et al* [46], l'application d'une étape de recristallisation sur des films de silicium qu'ils soient texturés ou non, vient considérablement modifier l'orientation cristallographique des cristallites (Figure 5.8).

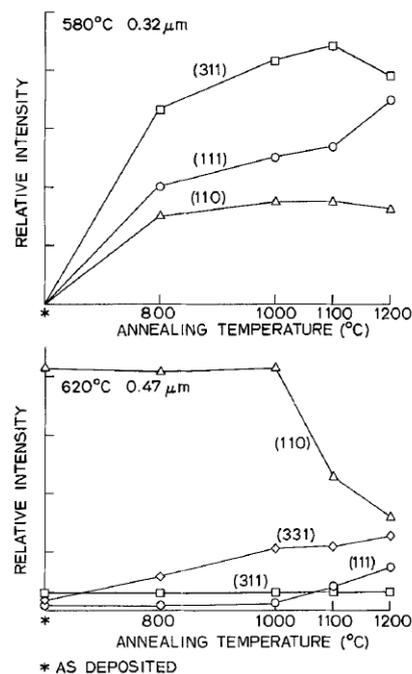


FIGURE 5.8 – Texture déterminée par Diffraction des Rayons X (DRX) en fonction de la température de recristallisation pour deux types de films de silicium non dopé : amorphe, déposé à 580 °C (en haut) et polycristallin, déposé à 620 °C (en bas). D’après [46].

Selon leurs travaux, les films de polysilicium déposés à 620 °C puis recuits présentent une forte texturation de type  $\langle 110 \rangle$  qui ne diminue que si la température de recristallisation dépasse les 1000 °C. Dans ce cas, la diminution relative de l’orientation  $\langle 110 \rangle$  se fait au profit d’une légère augmentation des textures  $\langle 331 \rangle$  et  $\langle 111 \rangle$ . Les films déposés amorphes puis recristallisés présentent quant à eux une texture principalement  $\langle 311 \rangle$ . Dans ce cas, une augmentation de la température de recristallisation se traduit tout d’abord par une augmentation de la texture  $\langle 311 \rangle$  (jusqu’à 1100 °C) puis par une diminution de celle-ci au delà de 1200 °C et ce, au profit des orientations  $\langle 111 \rangle$ .

## 5.5 Effet sur les propriétés électriques du matériau

Les modifications majeures induites par l’étape de recristallisation sur la morphologie des films déposés ont deux principales conséquences. Tout d’abord, elle vient considérablement améliorer les propriétés de conduction des films de polysilicium (Figure 5.9).

La Figure 5.9 montre ainsi que la résistivité des films de polysilicium dopés *in-situ* phosphore est d’autant plus faible que la température de recristallisation est élevée. Ceci s’ex-

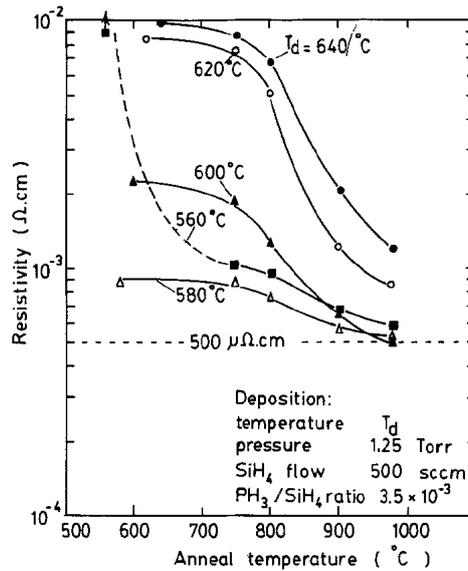


FIGURE 5.9 – Évolution de la résistivité des films de polysilicium dopés *in-situ* phosphore en fonction de la température de recristallisation pour différentes températures de dépôt. Le temps de recuit est de 30 min. La résistivité des film déposés à 560 °C est de 2 Ω.cm. D’après [37].

plique par l’accroissement de la taille de grain proportionnel à la température de recuit. Par ailleurs, les travaux de Mulder *et al* démontrent que les propriétés électriques finales dépendent également des conditions de dépôt appliquées. Ainsi, les résistivités les plus faibles après recristallisation sont obtenues pour les films déposés à basse température, c’est à dire en phase amorphe voire au niveau de la transition phase mixte - phase polycristalline. La morphologie après dépôt des films polycristallins conditionne donc la morphologie et par extension, les propriétés électriques des films après recristallisation. Dans la pratique, pour les films dopés, une légère couche d’oxyde est généralement formée (par oxydation thermique) ou déposée (par PECVD ou LPCVD) en surface du polysilicium afin de créer une barrière de diffusion et ainsi empêcher toute exo-diffusion des atomes dopants [47] [48].

## 5.6 Effet sur la contrainte résiduelle

L’étape de recristallisation a pour seconde conséquence de modifier la contrainte résiduelle des films de polysilicium. Cette opération est donc d’une importance capitale car elle permet de faire varier le stress résiduel dans de grandes proportions et ce, de manière aisément contrôlable. Ainsi, les plus fortes températures de recuit ( $T_{rec} \geq 1000$  °C) permettent de minimiser le stress résiduel et le gradient de stress au sein des films de polysilicium [47]. Cette modification des contraintes est obtenue grâce au phénomène de croissance cristalline,

à l'éventuelle homogénéisation de la distribution des atomes dopants au sein du film (si ce dernier est dopé) ainsi qu'à la texturation du film.

La contrainte résiduelle des films de polysilicium recristallisés dépend tout d'abord des conditions de dépôt appliquées. Par ailleurs, lorsque celles-ci sont fixées, le stress résiduel des films dépend également fortement de la température de recristallisation et de la technique employée pour le recuit. Zhang *et al* [44] ont ainsi mis en évidence les différences de contraintes obtenus pour des films non dopés de  $0,5 \mu\text{m}$  d'épaisseur, déposés à  $620 \text{ }^\circ\text{C}$  pour une pression de 300 mTorr et sous un flux de silane  $\text{SiH}_4$  de  $70 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  (ou sccm pour *standard centimeter cuber per minute*). Les résultats de leur étude, basée sur la méthode des courbures, sont présentés sur les Figures 5.10 et 5.11.

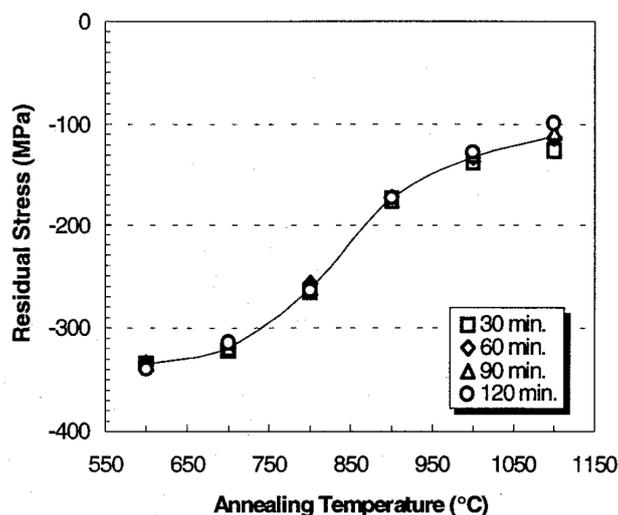


FIGURE 5.10 – Évolution du stress résiduel des films de polysilicium en fonction de la température de recristallisation après recuit pratiqué au sein d'un four standard (FA pour *Furnace Annealing*). D'après [44]

La Figure 5.10 nous apprend tout d'abord qu'avec un recuit en four « traditionnel », la contrainte des films non dopés peut être réduite de -340 MPa à -100 MPa lorsque le recuit est pratiqué à  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Il apparaît par ailleurs que l'évolution de la contrainte est indépendante du temps de recuit appliqué. Ainsi, pour une température de recuit fixe, Zhang *et al* mettent en évidence qu'une modification du temps de recuit au sein d'un four traditionnel (même porté de 30 min à 2 heures) n'a pas d'incidence sur la contrainte obtenue en fin de cycle.

La Figure 5.11 démontre qu'un recuit rapide de type RTA permet de réduire la contrainte résiduelle compressive des films de polysilicium et ce, de manière d'autant plus importante

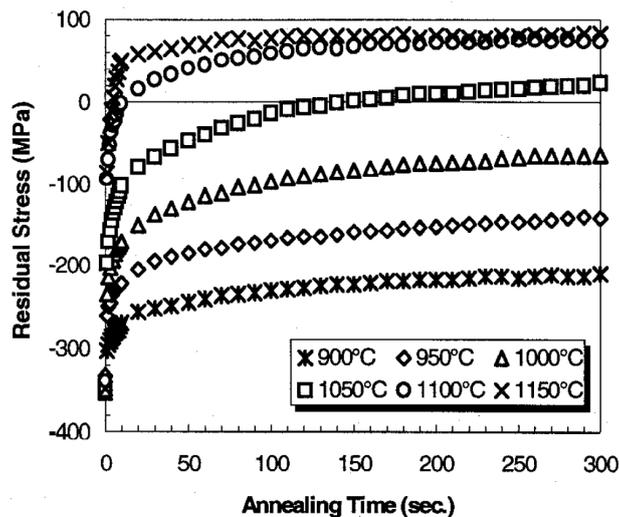


FIGURE 5.11 – Évolution du stress résiduel des films de polysilicium en fonction de la température de recristallisation après recuit pratiqué au sein d'un équipement de type RTA (pour *Rapid Thermal Annealing*). D'après [44]

que la température de recristallisation est élevée. Par ailleurs, les travaux de Zhang *et al* mettent en évidence que l'application d'un recuit rapide permet de faire passer la contrainte de compressive à tensile dès lors que la température de recuit est supérieure ou égale à 1050 °C. De plus, leurs travaux révèlent que le temps de recristallisation n'a que peu d'impact sur la contrainte résiduelle obtenue en fin de cycle. Ainsi, les temps de recuit des étapes de recristallisation par RTA n'excèdent généralement pas les 300 s.

Après avoir abordé en détail les mécanismes de dépôt et les propriétés remarquables des films de polysilicium dopés *in-situ* phosphore, nous allons maintenant nous intéresser aux outils ainsi qu'aux méthodes de caractérisation des couches minces de polysilicium utilisés pendant cette thèse. Nous aborderons par la suite l'étude expérimentale menée sur plaques PICS2.



## Deuxième partie

### ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

# Chapitre 6

## Outils et méthodes de caractérisation

L'objectif de ce chapitre est de présenter les outils de caractérisation des films minces de polysilicium et notamment d'expliquer les différentes méthodologies de mesure utilisées pendant ces travaux.

En milieu industriel, de nombreuses mesures sont réalisées soit en cours, soit en fin de fabrication des circuits dans le but de vérifier la conformité des puces avec le cahier des charges. Ces mesures permettent à la fois d'étudier la fluctuation des différents paramètres autour de leur valeur cible (i.e. étudier la capabilité du procédé) mais aussi de vérifier qu'il n'y a pas de dérive de l'un des paramètres qui pourrait nuire à la fonctionnalité des circuits.

Pendant leur élaboration, les plaques sont ainsi régulièrement mesurées dans cinq zones particulières, appelées PCM (*Process Control Modules*), réparties uniformément sur toute la surface de la plaque (Figure 6.1). De plus, ces zones abritent des motifs de mesure qui permettent de caractériser électriquement l'intégralité des composants en fin de procédé : on parle alors des mesures PCM « finales » par opposition aux mesures PCM « en ligne », réalisées au cours du procédé. C'est notamment dans ces zones que sont réalisées les mesures d'épaisseur à l'issue de la phase de dépôt. Les cinq points de mesure permettent de caractériser l'uniformité du dépôt intra-plaque (au sein d'une même plaque) mais également inter-plaque (d'une plaque à une autre). Une fois le procédé terminé et les plaques mesurées en PCM, celles-ci sont envoyées en Contrôle Sous Pointes (CSP) afin que chacun des circuits soit testé. Ces dernières mesures permettent d'obtenir des cartographies très détaillées des différents paramètres de mesure et offrent par conséquent la possibilité de réaliser des analyses très poussées sur le procédé.

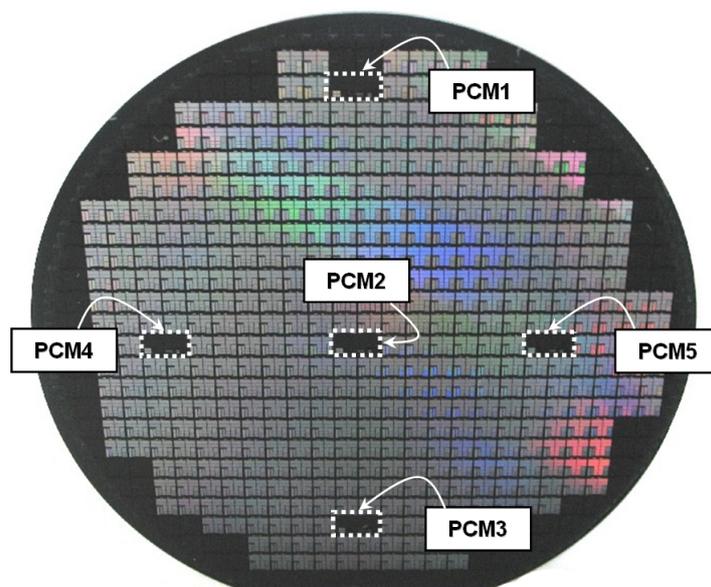


FIGURE 6.1 – Localisation des 5 zones de mesure PCM sur les plaques PICS2 utilisées pendant ces travaux.

## 6.1 Mesures en ligne

### 6.1.1 Épaisseur

Les mesures d'épaisseur ont été réalisées par spectrophotométrie à l'aide d'un équipement appelé Nanospec AFT 4000 dont nous allons brièvement rappeler le principe. Tout d'abord, l'appareil diffracte la lumière issue d'une ampoule halogène en différentes longueurs d'onde comprises entre 380 nm et 680 nm. L'équipement, équipé d'un spectrophotomètre, va ensuite scanner l'échantillon en focalisant ces multiples longueurs d'ondes lumineuses à la surface du film par le biais d'un microscope. En fonction des caractéristiques optiques des différentes couches (indice de refraction et indice d'absorption des films superposés, épaisseur de la sous-couche etc...), l'appareil estime alors l'épaisseur du film en surface en comparant la proportion de la lumière incidente réfléchi (reflectance) avec la longueur d'onde incidente. La précision de la mesure est typiquement de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

Dans le cadre de nos essais, deux types de plaques ont été utilisés :

- les plaques témoins
- les plaques de production (ou plaques PICS2)

Les plaques témoins (sans aucune structure 3D) présentent une sous-couche d'oxyde de

silicium de l'ordre de 100 nm réalisée par oxydation thermique. La mesure d'épaisseur de polysilicium sur témoin tient donc compte de cette sous-couche particulière.

Dans le procédé PICS2, le dépôt de polysilicium est réalisé de manière consécutive au dépôt de la couche diélectrique. La mesure d'épaisseur de polysilicium au Nanospec sur plaques PICS2 tient donc compte de ce film de faible épaisseur.

### 6.1.2 Résistance carrée

La propriété électrique des couches minces de polysilicium la plus aisément accessible en production est la résistance carrée notée  $R_{sq}$ , exprimée en  $[\Omega/\square]$ . L'équipement de mesure qui y est associé est un Prometrix Omnimap RS35C. Le principe de mesure repose sur quatre pointes alignées et équidistantes appliquées par simple pression sur l'échantillon à analyser. Un courant  $I$  est injecté par les pointes externes à l'aide d'une source de courant, créant ainsi une variation de potentiel. Une tension peut donc être mesurée entre les deux pointes internes reliées à un voltmètre. La résistance carrée mesurée est alors telle que :

$$R_{sq} = K \frac{V}{I} \quad (6.1)$$

où :  $K$  : facteur correctif en lien avec la forme du motif de mesure

$V$  : tension appliquée entre les pointes externes

$I$  : courant mesuré sur les pointes internes

Cette méthode de mesure rapide permet de caractériser assez finement le dopage du matériau car elle inclut dans sa valeur la profondeur de diffusion ainsi qu'indirectement la dose de dopants tel que [3] :

$$R_{sq} = \frac{\rho}{e} \quad (6.2)$$

où :  $\rho$  : résistivité du matériau

$e$  : épaisseur du film analysé

La combinaison des mesures d'épaisseur et de résistance carrée permet de calculer la résistivité du matériau telle que :

$$\rho = R_{sq} e \quad (6.3)$$

où :  $\rho$  : résistivité du matériau  
 $e$  : épaisseur du film analysé

Deux programmes de mesures ont été utilisés pendant ces travaux. Le premier réalise la mesure au niveau des 5 PCM, ce qui permet de corréler les valeurs obtenues avec les mesures d'épaisseur. Le second programme réalise une mesure en 49 points répartis uniformément sur toute la surface de la plaque. Il est ainsi possible d'obtenir des cartographies assez précises des résistances carrées, notamment dans les zones impactées par le *Bull's Eye Effect* au niveau du bord de plaque.

Les mesures d'épaisseur et de résistance carrée sont généralement exprimées sous forme d'« uniformités ». La méthode de calcul est la suivante :

$$U(i) = \frac{\max(i) - \min(i)}{2 \text{ moy}(i)} \times 100 \quad (6.4)$$

où :  $U(i)$  : uniformité du paramètre  $i$  [%]  
 $\max(i)$  : valeur maximum prise par le paramètre  $i$   
 $\min(i)$  : valeur minimum prise par le paramètre  $i$   
 $\text{moy}(i)$  : valeur moyenne du paramètre  $i$

## 6.2 Mesure de la quantité de dopants

### 6.2.1 Spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS)

La spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) est une technique d'analyse de surface basée sur la pulvérisation de l'échantillon par des ions primaires. Ces ions (généralement argon ou césium) cèdent leur quantité de mouvement aux espèces constituant les premières couches atomiques de l'échantillon qui sont alors arrachées de la surface et pulvérisées sous la forme d'atomes ou de molécules neutres ou ionisées. Ces ions secondaires sont ensuite accélérés vers un spectromètre de masse qui permettra de mesurer la composition élémentaire, isotopique ou moléculaire de la surface de l'échantillon.

Cette technique est couramment utilisée dans l'industrie du semiconducteur afin de quantifier la teneur des couches en atomes dopants. Les analyses SIMS présentées dans cette thèse ont été réalisées chez Altis Semiconducteurs à Corbeil-Essonnes ainsi qu'à l'INSA de Toulouse.

### 6.2.2 Effet Hall

Les mesures d'effet Hall présentées dans ce manuscrit ont été réalisées au laboratoire de cristallographie et sciences des matériaux de Caen (CRISMAT). Celles-ci ont été effectuées à température ambiante à l'aide d'un PPMS (*Physical Properties Measurement System*) de chez Quantum Design. Les analyses ont été réalisées sur de petits échantillons carrés obtenus par clivage. Les contacts électriques avec le porte-échantillon ont été assurés par soudure fils sur des plots d'aluminium obtenus par évaporation aux quatre coins de l'échantillon.

Le principe de la mesure est le suivant : si un échantillon semiconducteur homogène et plan est parcouru par un courant électrique et soumis à un champ magnétique appliqué normalement à la surface du matériau, il apparaît une différence de potentiel entre les bords de l'échantillon, notée  $V_H$  ou tension de Hall telle que :

$$V_H = \frac{I B}{N q Z} \quad (6.5)$$

où :  $I$  : courant électrique entre les faces de l'échantillon

$B$  : champ magnétique appliqué

$N$  : quantité de porteurs de charges majoritaires

$q$  : charge de Coulomb

$Z$  : épaisseur de l'échantillon

La mesure de la tension de Hall donne accès à la constante de Hall, notée  $R_H$  telle que :

$$R_H = \frac{1}{N q} \quad (6.6)$$

où :  $N$  : quantité de porteurs de charges majoritaires

$q$  : charge de Coulomb

Il est alors possible de déterminer le type de porteurs majoritaires (électrons ou trous) de par le signe de  $N$ . De plus, si l'on combine les mesures d'effet Hall et de résistivité, on peut alors caractériser la mobilité de Hall des porteurs de charge définie par :

$$\mu = \frac{1}{N q \rho} \quad (6.7)$$

où :  $\mu$  : mobilité des porteurs de charge majoritaires

$N$  : quantité de porteurs de charges majoritaires

$q$  : charge de Coulomb

$\rho$  : résistivité du matériau

## 6.3 Analyse nanostructurale

### 6.3.1 Microscopie Électronique en Transmission (MET)

La microscopie électronique permet d'analyser la microstructure de la plupart des matériaux solides. La technique est basée sur la détection de signaux provenant de l'interaction entre un faisceau d'électrons et l'échantillon.

La microscopie électronique en transmission (MET) repose ainsi sur l'analyse des électrons transmis et des électrons diffusés élastiques. Le microscope utilisé pendant ces travaux est un JEOL 2011 qui permet d'appliquer une tension d'accélération de 200 kV pour laquelle la résolution point-point est de 2,2 Å. L'amincissement de l'échantillon en dessous de 100 nm d'épaisseur est nécessaire et demande une préparation supplémentaire généralement réalisée par amincissement ionique ou par *Focused Ion Beam* (FIB).

### 6.3.2 Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffractométrie de rayons X (DRX) est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X sur la matière. Lorsque des rayons X sont envoyés à la surface d'un échantillon cristallin, il peut y avoir interaction entre les rayons de lumière incidente et les différents plans d'atomes. On parle de Diffraction des Rayons X dès lors que la loi de Bragg est satisfaite :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (6.8)$$

où :  $d_{hkl}$  : distance existant entre les plans (hkl) qui diffractent  
 $\sin \theta$  : angle entre les rayons X incidents et les plans d'atomes diffractants  
 $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau incident  
 $n$  est l'ordre de la diffraction

Pour le silicium monocristallin, l'étude de sa structure cristallographique (maille cubique, symétrie  $Fd\bar{3}m$ ) nous apprend que les plans qui sont à même de diffracter sont les suivants : (111), (220), (311), (400), (331), (422), (333). Ainsi, la configuration de Bragg-Brentano (également appelée  $\theta - 2\theta$ ) permet de faire diffracter une partie des plans cristallins en faisant varier l'angle  $\theta$ . Cependant, dans la mesure où le polysilicium est un matériau par définition polycristallin, l'orientation des cristallites les uns par rapports aux autres n'est pas la même dans l'ensemble de l'échantillon. Ainsi, un simple montage  $\theta - 2\theta$  ne permet généralement pas de faire diffracter tous les plans cristallins.

Afin de s'affranchir de cette limitation, il existe des montages expérimentaux appelés diffractomètres 4-cercles qui vont faire pivoter l'échantillon dans plusieurs dimensions pendant l'analyse DRX (Figure 6.2).

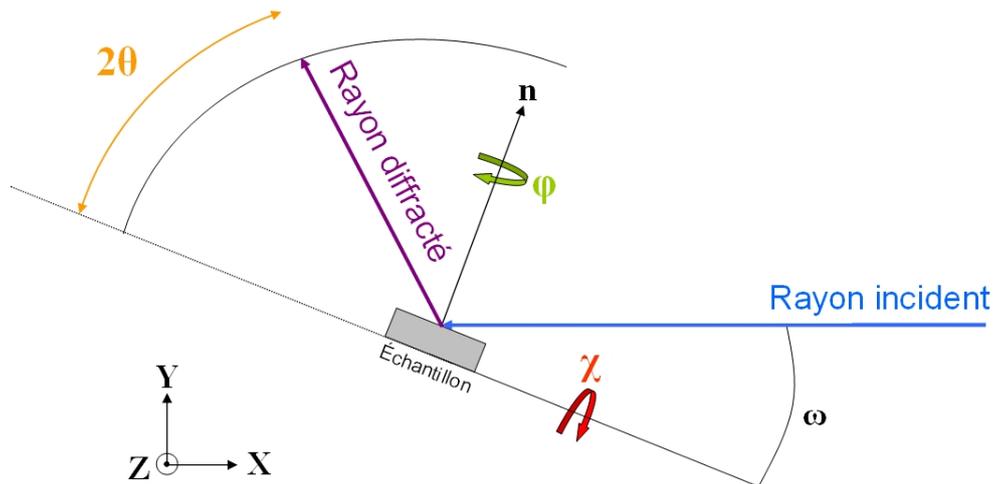


FIGURE 6.2 – Représentation schématique du principe de fonctionnement d'un diffractomètre 4-cercles :  $\omega$  = balancement de l'échantillon,  $2\theta$  = position du détecteur,  $\chi$  = inclinaison ou *tilt* de l'échantillon,  $\phi$  = rotation dans le plan.

Ainsi, dans l'ensemble du volume sondé, tous les cristaux vont être mis dans les conditions de Bragg. L'intérêt de ce type de montage est qu'il permet une analyse particulièrement fine du matériau, la contrepartie est un temps d'acquisition excessivement long. Le traitement des données demande par la suite énormément de temps et d'expertise ce qui explique que l'intégration de ce genre de technique en milieu industriel soit assez limitée. Pour chaque position analysée, l'information récoltée est un diffractogramme tel que celui représenté sur la Figure 6.3.

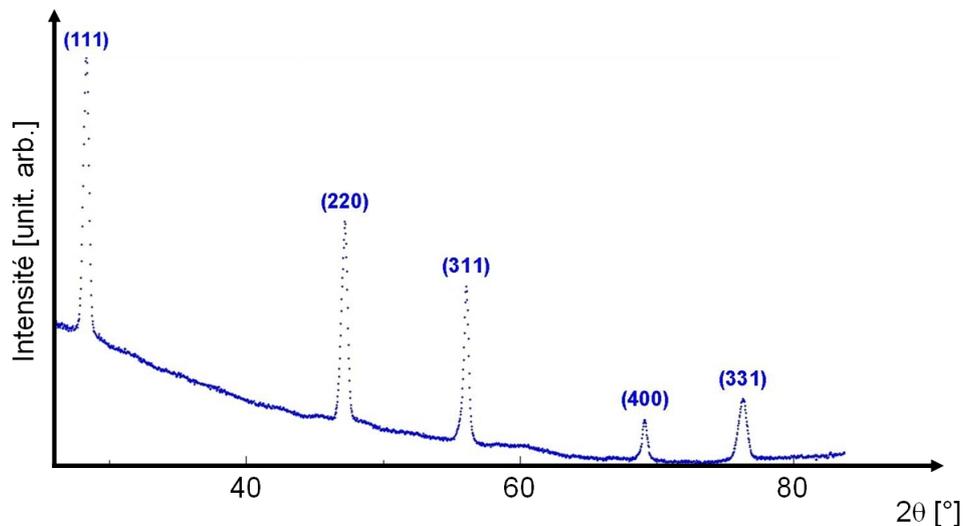


FIGURE 6.3 – Exemple d'un diffractogramme obtenu lors de ces travaux sur un film de polysilicium recristallisé. Les cinq pics correspondent aux plans cristallins (hkl) diffractants.

Les mesures effectuées pendant cette thèse ont été réalisées au laboratoire de cristallographie et sciences des matériaux de Caen (CRISMAT). L'appareil utilisé est un diffractomètre 4-cercles CPS120 de chez INEL SA équipé d'un monochromateur calibré sur la radiation  $K_\alpha$  du cuivre. L'échantillon ne nécessite pas de préparation particulière mais comme nous venons de le préciser, le temps d'acquisition est élevé. Dans le cadre de nos expériences, les échantillons ont été analysés dans 936 positions différentes à raison de 300 s de temps d'acquisition par position ce qui représente plus de 78 heures par échantillon. La surface analysée est typiquement de quelques  $\text{mm}^2$  et tout le volume de l'échantillon est sondé. Par extrapolation des données (intensité, largeur et position des pics) avec le logiciel MAUD [49], il est possible d'extraire le paramètre de maille, l'orientation cristalline privilégiée des cristaux (texture) et la taille des cristallites.

## 6.4 Mesure des contraintes

### 6.4.1 Méthode des courbures

Les mesures de courbure sont très répandues dans l'industrie afin de déterminer le stress des couches déposées [50]. En effet, le dépôt d'un film sur un substrat peut induire des contraintes telles que celui-ci se déforme pour minimiser l'énergie d'interface entre film et substrat.

La problématique de déformation de plaque, plus communément appelée *warpage* est une notion importante rencontrée régulièrement lors du développement de nouveaux procédés. De par l'expertise du site de Caen dans le domaine des technologies d'intégration 3D, cette problématique a fait l'objet de nombreuses études internes basées notamment sur la déformation des plaques pendant le procédé. Ainsi, depuis le développement et l'introduction en production du procédé PICS2, les mesures de *warpage* sont faites « en ligne », au même titre que les mesures d'épaisseur ou de profondeur de gravure. Pour cela, deux équipements basés sur des principes de mesures différents sont à disposition.

#### 6.4.1.1 Équipement de mesure N°1 : FSM8800

Le premier appareil utilisé en salle blanche est le FSM8800. Le principe de fonctionnement de cet équipement est schématisé sur la Figure 6.4 :

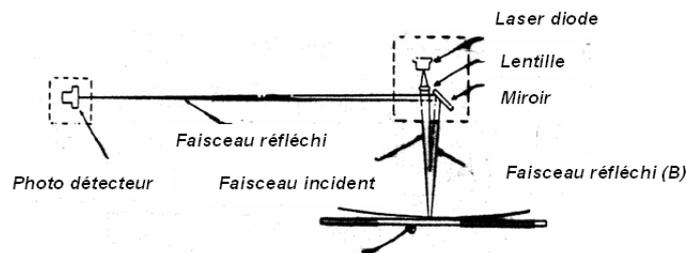


FIGURE 6.4 – Schéma de fonctionnement du FSM8800. D'après [51].

Cet appareil utilise un laser afin de mesurer le changement de courbure du substrat induit par le film déposé. Pendant la mesure, la plaque repose sur une platine mobile dans le plan du wafer sur une distance de 100 mm. Pendant que la platine se déplace et en fonction de la déformation de la plaque, le miroir compense la déviation du laser en modifiant sa position en dehors du plan (perpendiculairement au plan du wafer). Le logiciel intégré au système

permet d'extrapoler un rayon de courbure à partir de ce déplacement. En se basant sur ce paramètre, le stress macroscopique du film ( $\sigma_{tot}$ ) peut être déterminé à l'aide de la formule de Stoney (cf 6.4.1.3).

#### 6.4.1.2 Équipement de mesure N°2 : E+H MX204

Le second appareil est le Eichhorn+Haussman (E+H) MX204 principalement utilisé en ligne d'assemblage pour la mesure d'épaisseur de plaque après rodage. Cet équipement repose sur une technologie dite sans contact : toutes les caractéristiques géométriques de la plaque sont évaluées en se basant sur les mesures de distance réalisées à l'aide de plusieurs capteurs capacitifs embarqués dans deux platines parallèles positionnées l'une en face de l'autre, la plaque mesurée étant insérée entre ces deux platines (Figure 6.5).

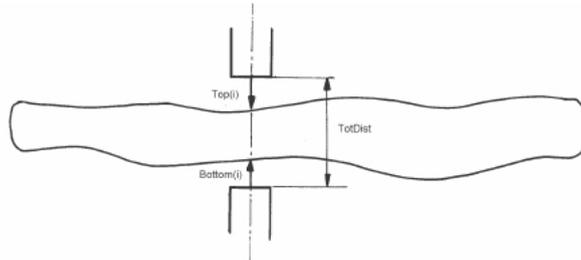


FIGURE 6.5 – Schéma de fonctionnement de l'équipement de métrologie E+H MX204. La plaque de silicium mesurée est prise en « sandwich » entre une série de capteurs positionnés les uns en face des autres. D'après [52].

De nombreuses données sont accessibles via cette mesure de distance, notamment la déformation de la plaque sous l'appellation « *Local Warp* », avec une bonne précision ( $\pm 2 \mu\text{m}$ ). Ces valeurs sont calculées par le biais d'un algorithme de moindres carrés et correspondent aux déviations locales du substrat par rapport à un plan moyen comme l'illustre la Figure 6.6.

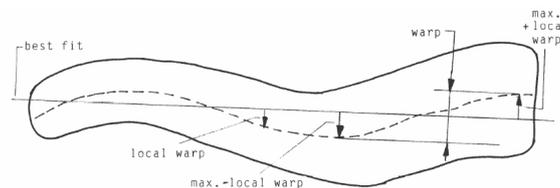


FIGURE 6.6 – Illustration du principe de mesure du « *Local Warp* ». D'après [52].

De par le principe de fonctionnement de l'appareil, des cartographies des *Local Warp* peuvent être obtenues à raison de 13 points de mesures par plaques 6" (diamètre de 150 mm).

Celles-ci apportent des informations très intéressantes sur la géométrie générale de la plaque que ne peut donner le FSM8800 (plaque en forme de « chips » par exemple). Ces deux appareils sont donc complémentaires mais ne donnent pas accès aux mêmes informations. En effet, une mesure sur FSM8800 permet de déterminer le rayon de courbure moyen de la plaque ( $\mathcal{R}_c$ ), exprimé en mètres [m] ; alors que le MX204 affiche la déformation locale de la plaque en un point donné, exprimée en micromètres [ $\mu\text{m}$ ]. Ainsi, il n'est pas aisé de comparer de manière directe les deux types de mesures. Nous avons donc mis au point une routine de calcul permettant d'extraire le rayon de courbure des plaques à partir des mesures de *Local Warp* réalisées sur MX204.

### 6.4.1.3 Formule de Stoney

Afin d'évaluer le stress total à partir du rayon de courbure des plaques (mesuré avant et après le dépôt), on utilise l'équation de Stoney [53] :

$$\sigma_{tot} = \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \frac{e_s^2}{e_f} \left( \frac{1}{(\mathcal{R}_c)_{ap}} - \frac{1}{(\mathcal{R}_c)_{av}} \right) \quad (6.9)$$

où :  $\sigma_{tot}$  : stress total (généralement exprimé en MPa)

$E_s$  : module de Young du substrat ( $1,3 \cdot 10^{11}$  Pa pour le silicium)

$\nu_s$  : coefficient de poisson du substrat (grandeur sans dimension, 0,28 pour le silicium)

$e_s$  : épaisseur du substrat ( $675 \mu\text{m}$  pour les plaques 6", à exprimer en mètres [m])

$e_f$  : épaisseur du film (exprimée en mètres [m])

$(\mathcal{R}_c)_{av}$  : rayon de courbure avant dépôt (exprimé en mètres [m])

$(\mathcal{R}_c)_{ap}$  : le rayon de courbure après dépôt (exprimé en mètres [m])

Plusieurs hypothèses doivent être vérifiées pour pouvoir appliquer cette formule [54] :

- le substrat est homogène, isotrope et linéairement élastique
- le film déposé est isotrope
- le stress est uniforme dans la direction de déformation,
- seules des déformations élastiques du substrat et du dépôt sont considérées,
- bien que le substrat soit assez étroit pour se déformer uniquement dans la direction de mesure, les effets de bord sont négligeables,

- le film doit être considéré comme mince par rapport au substrat ( $e_f \ll e_s$ ). Par ailleurs, ces épaisseurs doivent être faibles au regard des surfaces déployées par le film et son substrat

L'énumération de ces hypothèses met en évidence que l'application de la formule de Stoney dans le but de mesurer le stress résiduel des couches de polysilicium ne peut se faire qu'avec beaucoup de précautions. En effet, par définition, ni le substrat (monocristallin), ni le film (amorphe, mixte ou polycristallin) ne sont des matériaux homogènes et isotropes. De plus, ces hypothèses sous-entendent que la déformation du substrat est parfaitement symétrique (courbure parfaitement sphérique) ce qui est loin d'être le cas, notamment parce que les plaques de silicium présentent un méplat qui rompt la symétrie circulaire de celles-ci. Néanmoins, conscient de ces précautions et des limites de la technique, la mesure de la courbure de plaque permet de réaliser de bonnes études qualitatives du stress à l'aide d'un équipement de mesure simple et rapide à mettre en œuvre.

### 6.4.2 Évaluation des contraintes par DRX

Il est également possible de déterminer la contrainte résiduelle par diffraction des rayons X. Dans ce cas, les plans cristallins sont utilisés comme des capteurs de contrainte et les stress correspondants sont calculés via des équations mécaniques continues. Les aspects théoriques relatifs à la détermination des contraintes par DRX ont été traités par de nombreux auteurs, notamment par Chateigner [55].

Après avoir présenté l'ensemble des équipements utilisés pendant cette thèse, nous allons maintenant nous intéresser aux travaux réalisés sur les plaques PICS de seconde génération ainsi qu'aux améliorations apportées aux étapes de dépôt et de recristallisation du polysilicium dans le procédé PICS2.



# Chapitre 7

## Adaptation du processus de production

### 7.1 Diversité des circuits PICS2 et surface développée

Avant d'entreprendre une étude complète sur l'étape de dépôt du polysilicium, nous avons tout d'abord cherché à mettre en place une procédure qui permet de fabriquer des échantillons PICS2 conformes au cahier des charges avec la recette de dépôt initiale. Pour cela, il faut que la couche de polysilicium atteigne la valeur d'épaisseur cible de 8200 Å sur l'ensemble des plaques PICS2 insérées dans le tube. La variable qui permet d'ajuster l'épaisseur du film est le temps de dépôt. D'après les travaux de E. Picard, la vitesse de dépôt dépend de la quantité de plaques dans le four, c'est à dire de la quantité de structures 3D dans le bâti de dépôt. Il s'agit ainsi d'adapter le temps de dépôt en fonction de la quantité de structures tridimensionnelles. Cependant, il existe plusieurs architectures de puces PICS2 développées chez NXP, destinées à diverses applications. Par conséquent, dans la mesure où le nombre de plaques traitées et que la quantité de structures 3D par plaque est à même de varier d'un lot à l'autre, il s'agit de trouver une méthode permettant de normaliser ces différents paramètres afin de limiter le nombre de variables.

Pour cela, nous avons calculé la surface développée par les structures tridimensionnelles (cf Annexe de confidentialité, Chapitre 1). En normalisant cette surface avec celle développée par une plaque témoin (sans structures 3D), nous avons pu déterminer le Nombre de Faces Actives Équivalentes ( $\mathcal{N}_{\text{FAE}}$ ), c'est à dire la quantité nécessaire de plaques témoins pour développer autant de surface qu'une plaque de production. Ces calculs ont été réalisés sur les deux générations du procédé et mettent en évidence l'augmentation de surface développée avec le procédé PICS2. À titre d'information, nous présentons ici le  $\mathcal{N}_{\text{FAE}}$  maximum rencontré pour chacun des procédés au sein de l'unité de fabrication de Caen :

$$(\mathcal{N}_{\text{FAE}})_{\text{PICS1 MAX}} = 9.0 \quad (7.1a)$$

$$(\mathcal{N}_{\text{FAE}})_{\text{PICS2 MAX}} = 17.5 \quad (7.1b)$$

Il apparaît ainsi que la surface totale déployée par la face avant d'une plaque PICS2 la plus critique est plus de 17 fois supérieure à la surface offerte par une face avant de plaque témoin et près de deux fois supérieure à celle déployée par la plus critique des plaques PICS1.

Au regard de la production industrielle de l'usine de Caen, le type de plaque PICS2 le plus fabriqué est le « RC4714 » dont le  $\mathcal{N}_{\text{FAE}}$  atteint cette valeur maximum. Ainsi, afin de positionner notre étude dans le cas le plus critique, tous les travaux présentés dans ce manuscrit reposent sur la caractérisation des plaques de type RC4714.

## 7.2 Étude des conditions de dépôt initiales

Une première étude a donc été menée en utilisant la recette de dépôt initiale non optimisée pour les plaques PICS2. Les principaux paramètres de cette recette sont synthétisés dans le tableau 7.1 :

<b>Pression</b> $P_{\text{dép}}$	$P_2$ mTorr
<b>Température</b> $T_{\text{dép}}$	$T_5$ °C
<b>Quantité de PH<sub>3</sub></b> $\gamma_{\text{PH}_3}$	$\gamma_5$
<b>Flux total</b> $\phi_{\text{total}}$	$\phi_1$ sccm

TABLE 7.1 – Recette de dépôt de polysilicium utilisée sur les premiers lots PICS2.

### 7.2.1 Uniformité de dépôt

La première étude a été menée afin de caractériser l'évolution de l'uniformité du dépôt interplaque (le long de la charge) en fonction du paramètre  $\mathcal{N}_{\text{FAE}}$ . Pour cela, nous avons réalisé des dépôts successifs en augmentant à chaque fois le nombre de plaques PICS2 de type RC4714 dans le tube. En faisant varier cette quantité de plaques entre 0 et 25, nous avons pu caractériser l'évolution de la vitesse de dépôt avec un  $\mathcal{N}_{\text{FAE}}$  compris entre 150 (four vide,

uniquement chargé de 150 postiches) et 562 (four dont les plaques postiches positionnées sur la nacelle N°3 ont été remplacées par 25 plaques PICS2 de type RC4714). Les résultats sont présentés sur la Figure 7.1 .

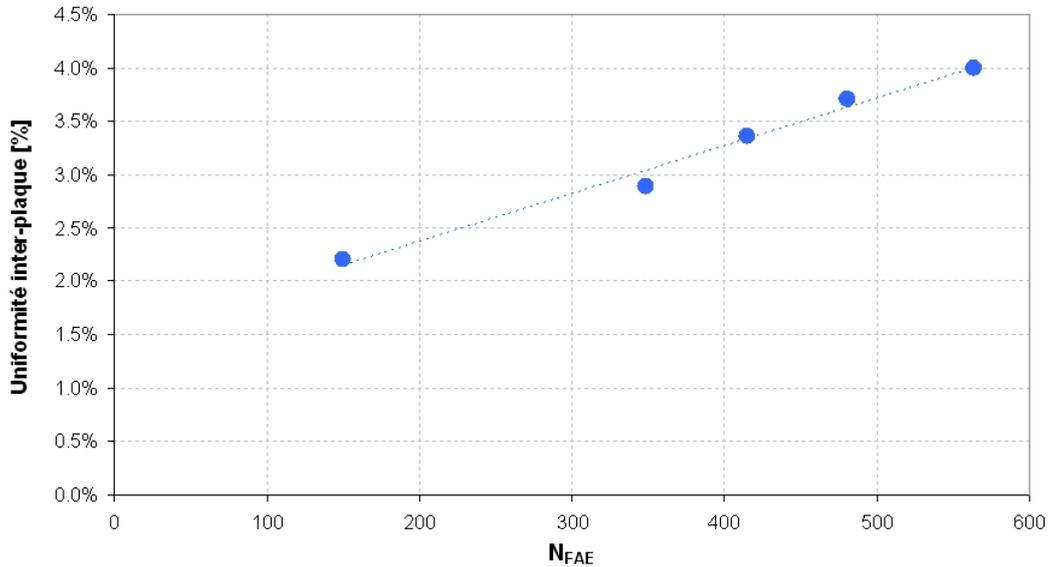


FIGURE 7.1 – Évolution de l'uniformité inter-plaque de l'épaisseur du dépôt mesurée en 5 points (aux 5 PCM de chaque plaque) en fonction du Nombre de Face Actives Équivalentes  $\mathcal{N}_{FAE}$ . Chaque point correspond à un lot de type RC4714 comportant un nombre de plaques différent : 0, 12, 16, 20 et 25 plaques. Les valeurs reportées correspondent à l'uniformité interplaque mesurée sur chaque population, à raison de 5 mesures par plaque. Pour le point à  $\mathcal{N}_{FAE} = 150$  (four chargé uniquement de plaque nues), la mesure a été réalisée sur une plaque témoin en 5 points.

Ces résultats font apparaître que l'utilisation de cette recette conduit à une dispersion inter-plaque qui augmente proportionnellement au paramètre  $\mathcal{N}_{FAE}$ . Ainsi, conformément aux travaux d'E. Picard, nous mettons en évidence qu'il est nécessaire de minimiser la valeur de  $\mathcal{N}_{FAE}$  lors de l'étape de dépôt polysilicium afin de produire des plaques dont les caractéristiques PCM sont acceptables.

Sur la base de ces données, nous avons décidé de limiter le nombre de plaque traitées par opération de dépôt à 13 au maximum et ce quel que soit le type de plaque ( $\mathcal{N}_{FAE} < 350$  dans le cas le plus critique). Travailler par demi-lots de 12 et 13 plaques permet ainsi de limiter les phénomènes de dispersion interplaque à environ 3 % et offre par conséquent la possibilité de tenir les spécifications du cahier des charges ( $\pm 3,5$  %). Cependant, cette méthode conduit à une chute considérable de la productivité (*throughput*) car le nombre de plaques traitées par

opération de dépôt est par définition divisé par deux. L'objectif étant de produire des plaques de qualité plutôt qu'une quantité importante de plaques avec des puces non conformes, cette façon de procéder a été maintenue jusqu'au développement de la nouvelle recette de dépôt PICS2.

### 7.2.2 Vitesse de dépôt

La seconde étude réalisée est celle de la vitesse de dépôt en fonction du paramètre  $\mathcal{N}_{FAE}$ . Ces travaux ont été menés afin d'être à même de déterminer le temps de dépôt nécessaire à l'obtention des 8200 Å de polysilicium, quel que soit le type ou la quantité de plaques. Les résultats sont présentés sur la Figure 7.2 :

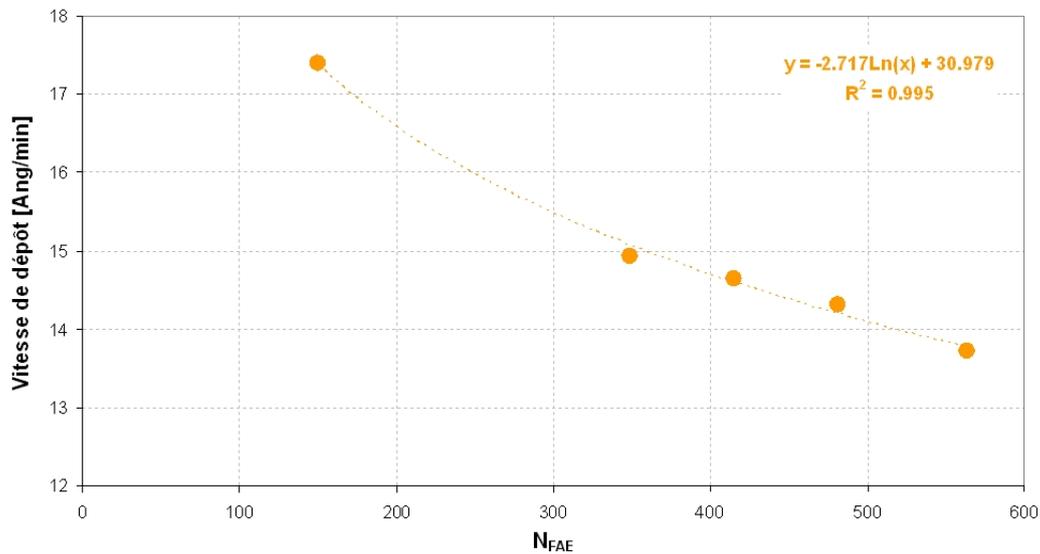


FIGURE 7.2 – Étude de la vitesse de dépôt moyenne en fonction du Nombre de Face Actives Équivalentes  $\mathcal{N}_{FAE}$ . Chaque point correspond à un lot de type RC4714 comportant un nombre de plaques différent : 0, 12, 16, 20 et 25 plaques. Les valeurs reportées correspondent à la vitesse de dépôt moyenne mesurée sur chaque population, à raison de 5 mesures par plaque. Pour le point à  $\mathcal{N}_{FAE} = 150$  (four chargé uniquement de plaque nues), la mesure a été réalisée sur une plaque témoin en 5 points.

La Figure 7.2 met en évidence que la vitesse de dépôt décroît de manière logarithmique lorsque  $\mathcal{N}_{FAE}$  augmente. Sur la base de cet abaque, nous avons pu déterminer de manière relativement précise, le temps nécessaire au dépôt de 8200 Å de polysilicium à l'aide de la recette de dépôt initiale sur une large gamme de valeur du paramètre  $\mathcal{N}_{FAE}$  et donc quel que soit le type ou la quantité de plaques PICS2 chargées dans le four. Afin que chacun puisse déterminer de manière autonome le temps de dépôt à appliquer aux lots de production en

attente de dépôt polysilicium, une interface utilisateur simplifiée a été conçue. Celle-ci permet la saisie des paramètres nécessaires au calcul du temps de dépôt (Figure 7.3) :

<b><u>NOMBRE DE FACES ACTIVES ÉQUIVALENTES - PiCS2</u></b>			
Indiquer le pourcentage de capacités PiCS2 par puce	% capa PS	35	%
Indiquer la profondeur des structures	Parametre ERIC XXXXXX	32	µm
Indiquer la quantité de puces par plaque	#pgdw	357	Die
Indiquer les dimensions d'une puce	X die height	5350	µm
	X die width	7825	µm
Indiquer la quantité de plaques PiCS2 dans le four		12	Plaques
La charge {pls STD + plaques PiCS2} correspond a :		251	FAE
<b><u>TEMPS DE DÉPÔT ESTIMÉ :</u></b>		<b>7:27:15</b>	<b>hh.mm.ss</b>

FIGURE 7.3 – Présentation de l'interface utilisateur de la matrice de calcul semi-automatique utilisée en production pour les lots PiCS2.

La limitation à un demi-lot par étape de dépôt combinée à l'utilisation systématique de la matrice de calcul du temps de dépôt ont conduit à une nette amélioration du centrage de l'épaisseur déposée comme en témoigne la Figure 7.4. L'écart par rapport à l'épaisseur visée (exprimé sous la forme d'un écart type) a ainsi été ramené de 260 Å à 95 Å.

La mise en place de ces différentes méthodologies a permis de poursuivre le développement des autres étapes du procédé. À l'issue de ces travaux préliminaires, nous avons cherché à optimiser l'étape de dépôt de polysilicium. Pour cela, nous avons fait varier les différents paramètres de dépôt que sont la pression, la température et la quantité de phosphine injectée. Les résultats de cette étude sont présentés dans le chapitre suivant.

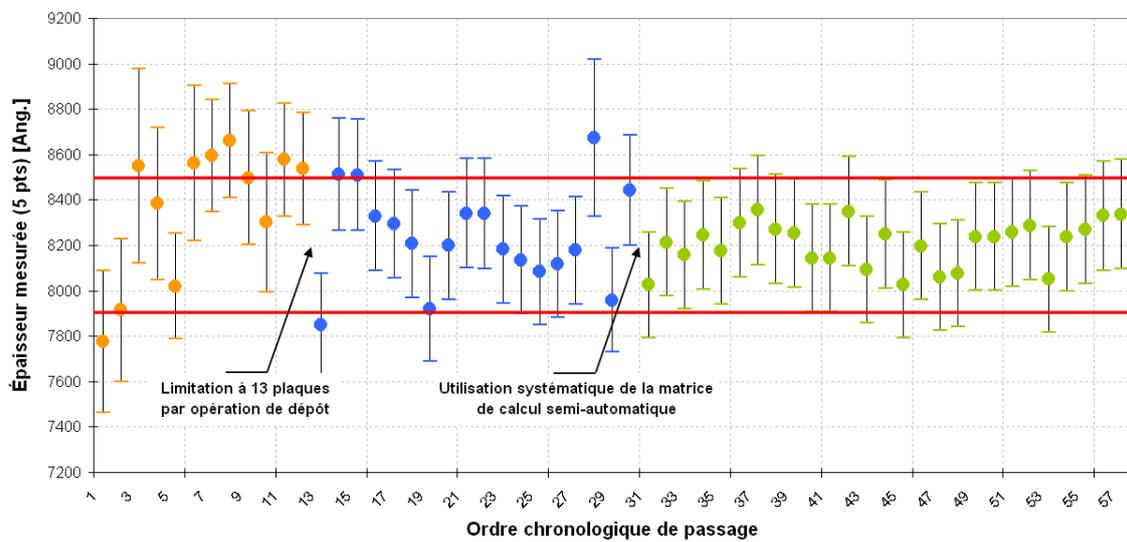


FIGURE 7.4 – Dispersion en épaisseur des lots PICS2 traités en dépôt polysilicium en utilisant la recette initiale. Mise en évidence des améliorations induites par la réduction du nombre de plaques traitées par opération de dépôt (diminution notable des non-uniformités inter-plaques) et par le recours systématique à la matrice de calcul du temps de dépôt en fonction de  $\mathcal{N}_{\text{FAE}}$  (amélioration du centrage de la valeur moyenne de l'épaisseur déposée vis à vis de l'épaisseur ciblée). Le mode de représentation adopté est du type Maximum-Minimum-Moyenne de l'ensemble des mesures réalisées sur chaque lot.



# Chapitre 8

## Influence du triplet $\{ P_{\text{dép}} ; T_{\text{dép}} ; \gamma_{\text{PH}_3} \}$

### 8.1 Introduction

#### 8.1.1 Objectif de l'étude

L'objectif de l'étude présentée dans ce chapitre est de déterminer de nouvelles conditions de production qui permettent de résoudre la triple problématique mise en évidence sur les plaques PICS2 à savoir :

- l'uniformité en termes d'épaisseur
- l'uniformité sur les résistances carrées
- la déformation des plaques après recristallisation

Pour cela, nous avons tout d'abord cherché à définir une « fenêtre de conditions applicables » sur plaques PICS2. Nous avons donc étudié les variations induites par une modification des paramètres de dépôt que sont la pression  $P_{\text{dép}}$ , la température  $T_{\text{dép}}$  et la quantité de phosphine  $\gamma_{\text{PH}_3}$ . Par ailleurs, une étude sur les conditions de recristallisation a également été menée et l'effet de la température de recuit  $T_{\text{rec}}$  a été caractérisé tant sur les propriétés électriques des films que sur la déformation des plaques PICS2.

#### 8.1.2 Protocole expérimental

Dans la mesure où la présente étude ne concerne pas les effets dus à la charge en plaques PICS2 mais ceux relatifs aux conditions appliquées, seul un nombre limité de plaques PICS2 à été utilisé à chaque essai (de 4 à 10 selon les conditions employées). Les substrats étaient

systématiquement chargés en fin de nacelle N°3 et positionnés face à un témoin (chargement *back to back*). Toutes les nacelles étaient par ailleurs chargées de postiches afin d'uniformiser le flux de gaz le long de la charge.

## 8.2 Uniformité de l'épaisseur des films

Afin de caractériser au mieux l'épaisseur déposée, nous avons réalisé une étude qui prend en compte le bord de plaque, zone la plus touchée par le phénomène de surépaisseur (*Bull's Eye Effect*). De par la symétrie radial de ce phénomène, nous avons logiquement restreint notre champ d'investigation à l'étude de la variation de l'épaisseur du dépôt le long du rayon de la plaque. Les mesures ont donc été réalisées sur des plaques PICS2 de type RC4714 en partant du centre des plaques vers le bord, le long de l'axe PCM4 - PCM2 - PCM5, zone la plus touchée par les non-uniformités (Figure 8.1). Afin de comparer l'ensemble de ces résultats sur un même graphique, le mode de représentation adopté est celui de l'évolution du delta en épaisseur entre la valeur la plus faible et la valeur la plus élevée sur l'ensemble de la plage de mesure.

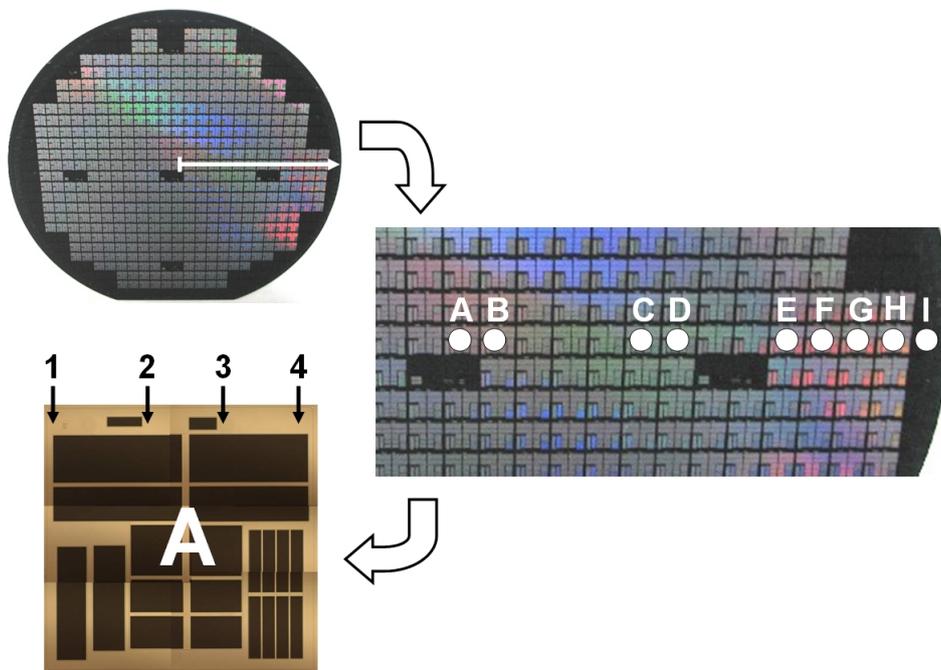


FIGURE 8.1 – Présentation des zones de mesure utilisées pour la quantification du *Bull's Eye Effect* : 9 zones à raison de 4 points de mesure par zones soient 36 points de mesures par plaque.

### 8.2.1 Effet de la température de dépôt

Le premier paramètre que nous avons fait varier est la température du dépôt. Les résultats sont présentés sur la Figure 8.2 :

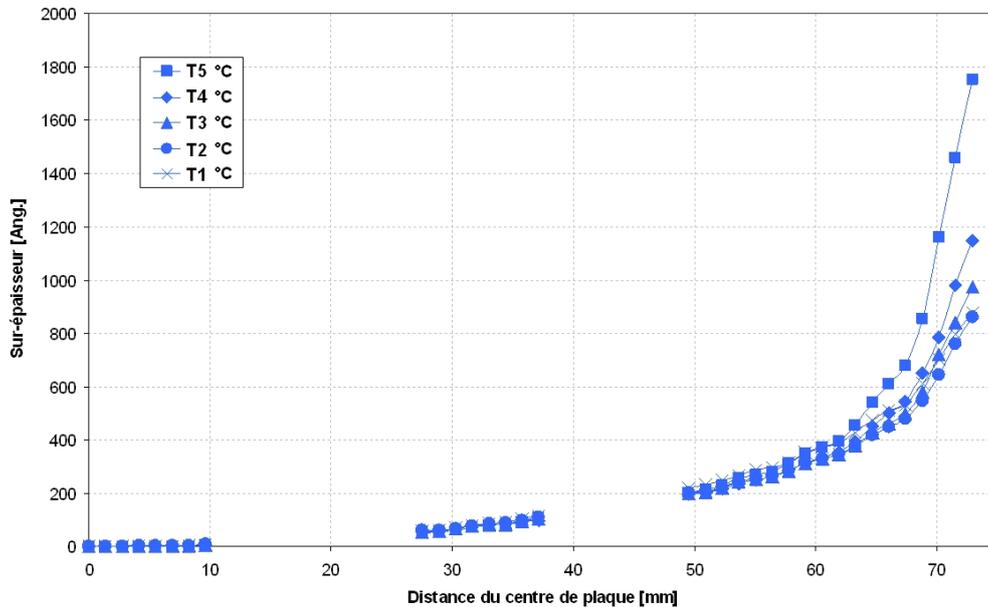


FIGURE 8.2 – Évolution du phénomène de sur-épaisseur sur plaques PICS2 en fonction de la température de dépôt. Conditions de travail fixes :  $P_{\text{dép}} = P_1$  mTorr,  $\gamma_{\text{PH}_3} = \gamma_4$ . Variable : température de dépôt  $T_{\text{dép}}$  :  $(\times) = T_1$  °C,  $(\circ) = T_2$  °C,  $(\triangle) = T_3$  °C,  $(\diamond) = T_4$  °C,  $(\square) = T_5$  °C.

La Figure 8.2 met clairement en évidence la forte corrélation existant entre la température appliquée pendant le dépôt et l'importance de la sur-épaisseur du film en bord de plaque. Il apparaît ainsi qu'à cette dilution le centre de plaque est la zone présentant la plus faible épaisseur tandis que le bord de plaque est celle où le film atteint l'épaisseur la plus forte et ce, quelle que soit la température du dépôt. Jusqu'à environ 60 mm du centre de plaque, le phénomène de sur-épaisseur semble indépendant de la température de dépôt. Passée cette distance, l'écart entre chaque population se creuse et l'on peut observer une sur-épaisseur dont l'importance croît avec la température. On note donc que plus la température est élevée et plus la sur-épaisseur est importante : celle-ci atteint près de 1800 Å à  $T_{\text{dép}} = T_5$  °C alors qu'elle ne dépasse pas les 850 Å à  $T_{\text{dép}} = T_1$  °C. Ce phénomène semble cependant atteindre un palier car en deçà de  $T_{\text{dép}} = T_2$  °C, une baisse de la température de 15 °C supplémentaires n'entraîne pas de diminution significative du phénomène de *Bull's Eye*. Ces résultats concordent avec les travaux réalisés par Ahmed *et al* [17] présentés au paragraphe 2.2.1, page 52.

### 8.2.2 Effet de la pression de dépôt

Le second paramètre analysé lors de cette étude est la pression de dépôt. Les résultats sont rassemblés sur la Figure 8.3 :

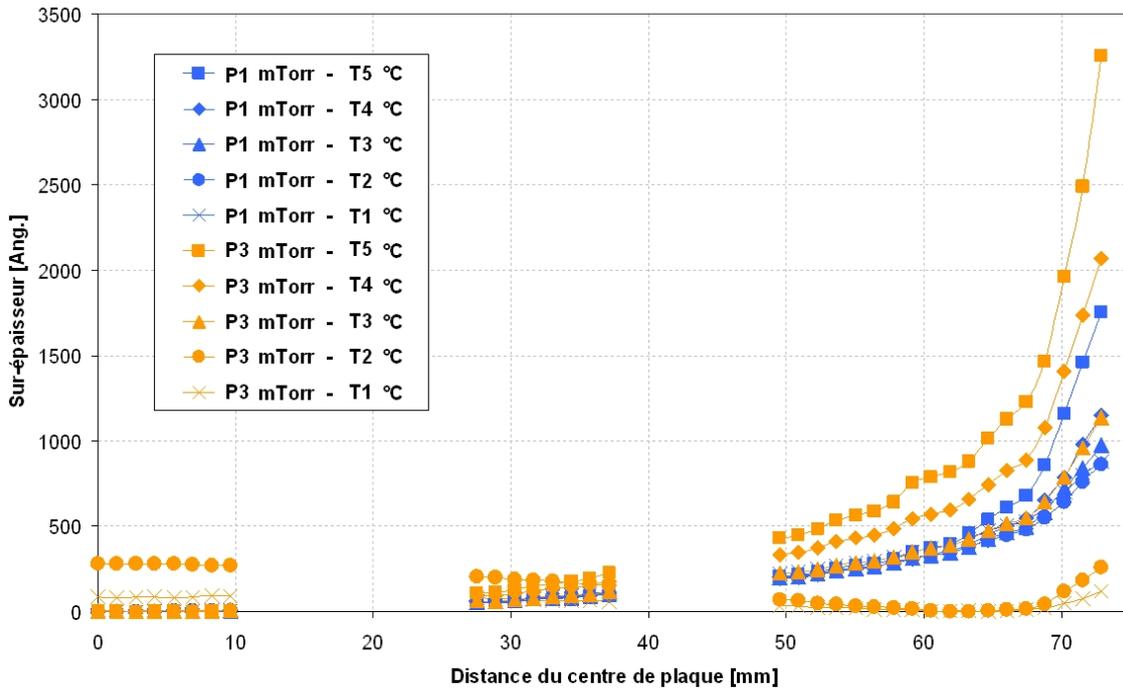


FIGURE 8.3 – Évolution du phénomène de sur-épaisseur sur plaques PICS2 en fonction de la pression de dépôt pour différentes températures. Condition de travail fixe :  $\gamma_{\text{PH}_3} = \gamma_4$ . Variables principales : pression de dépôt  $P_{\text{dép}}$ . Variable secondaire : température de dépôt  $T_{\text{dép}}$  : (x) =  $T_1$  °C, (O) =  $T_2$  °C, (Δ) =  $T_3$  °C, (◇) =  $T_4$  °C, (□) =  $T_5$  °C.

Ce second graphique démontre que la pression de dépôt est également un paramètre clé concernant l'importance du phénomène de *Bull's Eye*. Les résultats obtenus à  $P_{\text{dép}} = P_3$  mTorr peuvent être décrits en deux parties distinctes :

Pour  $T_{\text{dép}} \geq T_3$  °C (Δ), une élévation de la pression de travail conduit à une augmentation importante de l'épaisseur déposée en bord de plaque. À titre de comparaison, pour une même température de  $T_5$  °C (□), l'augmentation de pression de 150 mTorr entraîne une élévation de 86 % de l'épaisseur du film, ce qui représente environ 3260 Å à  $P_{\text{dép}} = P_3$  mTorr contre 1750 Å à  $P_{\text{dép}} = P_1$  mTorr. Cette augmentation relative perd de son intensité si l'on réduit la température de dépôt. Ainsi, à température intermédiaire ( $T_{\text{dép}} = T_3$  °C, □), la différence en termes de sur-épaisseur entre les deux pressions évaluées n'est plus que de  $\approx 15$  %.

Pour  $T_{\text{dép}} \leq T_2$  °C (○), le phénomène s'inverse : plus la pression est élevée et plus le phénomène de sur-épaisseur est réduit pour une température donnée. Ce réduction s'accompagne cependant d'une détérioration de l'uniformité du dépôt en centre de plaque qui augmente légèrement. Une diminution de la température de 15 °C supplémentaires ( $T_{\text{dép}} = T_1$  °C, ×) permet de limiter ce phénomène.

Pour une dilution donnée, nous avons fait varier pression et température pendant la phase de dépôt. À  $P_{\text{dép}} = P_1$  mTorr, le phénomène de sur-épaisseur est proportionnel à la température de dépôt sur la plage de température comprise entre  $T_{\text{dép}} = T_2$  °C et  $T_5$  °C. En deça, une diminution de la température jusqu'à  $T_{\text{dép}} = T_1$  °C ne modifie pas le phénomène. À dilution égale, une augmentation de la pression de travail à  $P_{\text{dép}} = P_3$  mTorr vient considérablement modifier ces tendances. Ainsi, alors qu'à  $T_{\text{dép}} > T_3$  °C, une augmentation de pression accroît le phénomène de sur-épaisseur, il existe une température de transition comprise entre  $T_{\text{dép}} = T_3$  °C et  $T_{\text{dép}} = T_2$  °C pour laquelle le phénomène s'inverse. La disparition de l'effet *Bull's Eye* s'accompagne cependant d'une légère augmentation de l'épaisseur déposée en centre de plaque. Ce phénomène peut néanmoins être limité par une diminution supplémentaire de la température de travail.

### 8.2.3 Effet de la quantité de phosphine

Le troisième et dernier paramètre étudié est la quantité de phosphine injectée pendant le dépôt. Les variations induites par une modification de ce paramètre ont été caractérisées sur une large gamme de température et de pression. Toutefois, afin de préserver l'intelligibilité du graphique, nous ne présentons ici que les résultats obtenus à  $P_{\text{dép}} = P_1$  mTorr. Ceux-ci sont rassemblés sur la Figure 8.4.

La Figure 8.4 démontre que la dilution en phosphine est un paramètre capital au regard du phénomène de *Bull's Eye*. De manière assez analogue à l'étude de la pression de dépôt, ces résultats peuvent se décrire en domaines de dilution ainsi qu'en domaines de température.

Tout d'abord, si l'on considère ces résultats selon la quantité de phosphine injectée, il est clair qu'une diminution de ce paramètre permet de réduire de manière significative le phénomène de *Bull's Eye* dans la zone où l'effet est le plus marqué (i.e. entre 60 mm et 75 mm du centre de plaque). Ainsi pour une température identique de  $T_{\text{dép}} = T_4$  °C (◇), l'épaisseur la

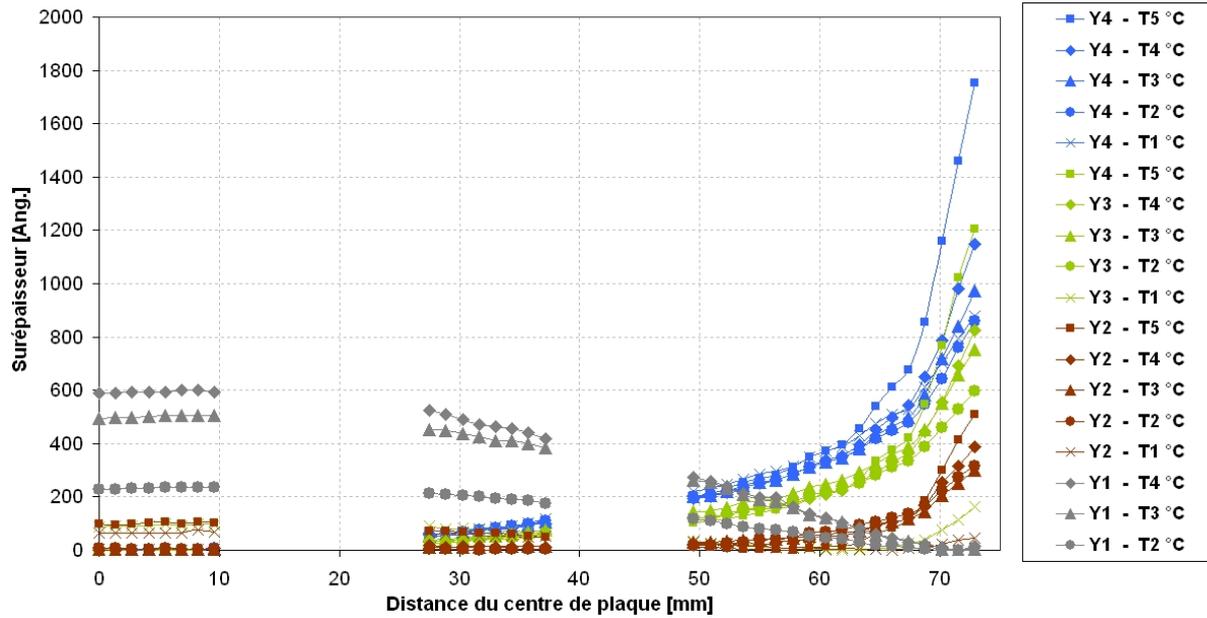


FIGURE 8.4 – Évolution du phénomène de sur-épaisseur sur plaques PICS2 en fonction de la quantité de phosphine injectée pendant le dépôt à différentes températures de procédé. Condition de travail fixe :  $P_{\text{dép}} = P_1$  mTorr. Variables principales : quantité de phosphine. Variable secondaire : température de dépôt  $T_{\text{dép}}$  : ( $\times$ ) =  $T_1$  °C, ( $\circ$ ) =  $T_2$  °C, ( $\Delta$ ) =  $T_3$  °C, ( $\diamond$ ) =  $T_4$  °C, ( $\square$ ) =  $T_5$  °C.

plus forte en extrême bord de plaque est de 1150 Å pour  $\gamma_{\text{PH}_3} = \gamma_4$ , 825 Å pour  $\gamma_{\text{PH}_3} = \gamma_3$ , 390 Å pour  $\gamma_{\text{PH}_3} = \gamma_2$  et seulement de 7 Å pour  $\gamma_{\text{PH}_3} = \gamma_1$ . Il faut cependant préciser que pour la dilution extrême de  $\gamma_{\text{PH}_3} = \gamma_1$ , une détérioration de l'uniformité en centre de plaque est observable ce qui n'est pas le cas des trois autres dilutions évaluées. Cette non-uniformité se traduit par une augmentation d'environ 600 Å de l'épaisseur du film en centre de plaque qui, d'après les mesures de résistance carrée réalisées par la suite, est due à un phénomène d'appauvrissement en phosphine le long du rayon de la plaque. Une diminution de la température de dépôt permet dans ce cas de limiter la réactivité de gaz et par conséquent, de minimiser ce phénomène.

Au sein des domaines de dilution  $\gamma_{\text{PH}_3} = \gamma_3$  et  $\gamma_{\text{PH}_3} = \gamma_2$ , il existe une température de transition comprise entre  $T_{\text{dép}} = T_2$  °C et  $T_{\text{dép}} = T_1$  °C pour laquelle le phénomène de *Bull's Eye* évolue brutalement. Comme nous l'avons déjà mentionné auparavant, aucune variation similaire n'est observable dans la gamme de température évaluées au sein du domaine de dilution  $\gamma_{\text{PH}_3} = \gamma_4$ . Le changement brutal observé dans les deux précédents domaines rappelle celui constaté entre deux domaines de pressions pour des températures identiques (cf mesures réalisées à  $T_2$  °C ( $\circ$ ) pour les pressions de  $P_1$  et  $P_3$  mTorr sur la Figure 8.3).

Sur la base de ces résultats, nous pouvons affirmer qu'il est possible de réduire fortement le phénomène de *Bull's Eye* et ainsi améliorer de manière significative l'uniformité de l'épaisseur en minimisant la quantité de phosphine injectée. Toutefois, si celle-ci s'avère insuffisante, un nouveau problème dû à la déplétion en gaz dopant le long du rayon de la plaque apparaît. Ceci est à prendre en considération s'il l'on veut mettre au point des conditions de dépôt offrant une excellente uniformité sur un nombre important de substrats. Dans le cas où l'apport en gaz dopant est suffisant, il existe une température de transition pour laquelle le phénomène de *Bull's Eye* évolue dans de fortes proportions. Les expériences présentées mettent en évidence que la valeur de la température de transition est une fonction de la quantité de phosphine injectée.

### 8.2.4 Conclusions

Une analyse approfondie du phénomène de *Bull's Eye* a été réalisée en fonction des paramètres de dépôt que sont la pression ( $P_{\text{dép}}$ ), la température ( $T_{\text{dép}}$ ) et la quantité de phosphine injectée ( $\gamma_{\text{PH}_3}$ ). Cette étude met en évidence que chacun de ces paramètres a une influence significative sur l'effet *Bull's Eye*. Nous avons notamment démontré qu'il existe des conditions de transitions ( $P_{\text{trans}}$ ,  $T_{\text{trans}}$  et  $\gamma_{\text{trans}}$ ) pour lesquelles le phénomène évolue fortement. Par ailleurs, nous avons mis en évidence que ces conditions particulières ne sont pas fixes et qu'elles s'avèrent être inter-dépendantes. À titre d'exemple, pour une pression donnée, la température de transition  $T_{\text{trans}}$  pour laquelle le phénomène évolue brusquement est d'autant plus basse que la quantité de phosphine est importante. De même, pour une température de dépôt donnée, il existe une concentration en phosphine de transition  $\gamma_{\text{trans}}$  qui sera d'autant plus faible que la pression est élevée. Enfin, pour une dilution donnée, il existe une pression de transition  $P_{\text{trans}}$  d'autant plus forte que la température est élevée.

Il existe donc deux principaux domaines définis par les conditions de procédé : l'un au « dessus » des conditions de transition, l'autre au « dessous ». Au sein de ces deux domaines particuliers, une modification de l'un des paramètres de dépôt n'a pas exactement le même effet sur le phénomène de sur-épaisseur en bord de plaque. Ainsi, au « dessus » des conditions de transitions (pression faible, température forte et quantité de phosphine élevée), le phénomène de *Bull's Eye* est particulièrement intense et étendu. Dans ce domaine, une diminution de l'un de ces paramètres se traduit par une réduction importante du phénomène. Au contraire, en « dessous » des conditions de transitions (pression élevée, température basse et quantité de phosphine faible), le phénomène de *Bull's Eye* est quasi inexistant et une réduction de l'un de ces paramètres n'entraîne pas de modification significative de la sur-épaisseur

en bord de plaque. Toutefois, si la quantité de phosphine injectée est particulièrement faible, un autre problème apparaît. Celui-ci se caractérise par une élévation de l'épaisseur déposée en centre de plaque qui est la conséquence d'un phénomène de déplétion en phosphine le long du rayon de la plaque. L'importance de cette sur-épaisseur en centre de plaque s'avère être proportionnelle à la température de dépôt.

Afin de réduire les non-uniformités induites par le phénomène de *Bull's Eye*, tant du point de vue de leur étendue que de leur intensité, il convient de se placer en dans une régime de dépôt limité par les réaction de surface (LRS) tel que nous l'avons décrit au Chapitre 2 (cf pages 39 et 50). Dans le cas d'un dépôt de polysilicium dopé *in-situ* phosphore réalisé sur plaques PICS2, il semblerait qu'il soit nécessaire de travailler en « dessous » des conditions de transitions évoquées précédemment. L'élimination du phénomène de *Bull's Eye* impose donc de réaliser des dépôts en injectant une quantité de phosphine peu élevée mais suffisante ( $\gamma_1 \lesssim \gamma \lesssim \gamma_2$ ) et à très faible température ( $T_{\text{dép}} \lesssim T_1$  °C) et/ou forte pression ( $P_{\text{dép}} \gtrsim P_3$  mTorr). Ces considérations sont à faire concorder avec les spécifications électriques du film désirées ainsi qu'avec les exigences de productivité liées au monde industriel. En effet, une diminution importante de la phosphine peut conduire à des films dont la résistivité est trop élevée, ce qui peut aller à l'encontre des spécifications produit. De même, la nécessité de travailler à très faible température est synonyme de vitesse de dépôt réduite, ce qui « pénalise » la productivité de l'étape d'un point de vue industriel. Un compromis doit donc être trouvé entre la réduction du phénomène de *Bull's Eye*, la résistivité du matériau et la vitesse de dépôt du film. L'étude des propriétés électriques du matériau déposé en fonction des paramètres de dépôt est abordée dans le paragraphe suivant.

### 8.3 Uniformité des résistances carrées

Nos travaux sur les phénomènes de *Bull's Eye* ont permis de dessiner la première partie de notre « fenêtre de conditions » pour laquelle les plaques PICS2 présentent des non-uniformités radiales limitées. Cependant, outre de constituer l'électrode supérieure des capacités, le film de polysilicium sert aussi de matériau résistif à l'élaboration de résistances de précision. À ce titre, notre objectif est également de déposer des films dont la résistivité est faible et peu dispersée sur la surface de la plaque. Aussi, afin de concevoir des résistances dont la valeur est la plus précise possible, il convient d'étudier l'évolution des propriétés électriques des films de polysilicium en fonction des paramètres de procédé.

### 8.3.1 Cas des films non recristallisés

Notre étude bibliographique montre que l'application d'un recuit est bénéfique car elle permet notamment d'améliorer les propriétés de conduction. Toutefois, l'étude de la résistivité après dépôt n'est pas dénuée de tout intérêt car elle permet de caractériser les propriétés électriques du film en fonction de l'évolution de la microstructure du matériau. La Figure 8.5 rassemble l'intégralité de nos résultats.

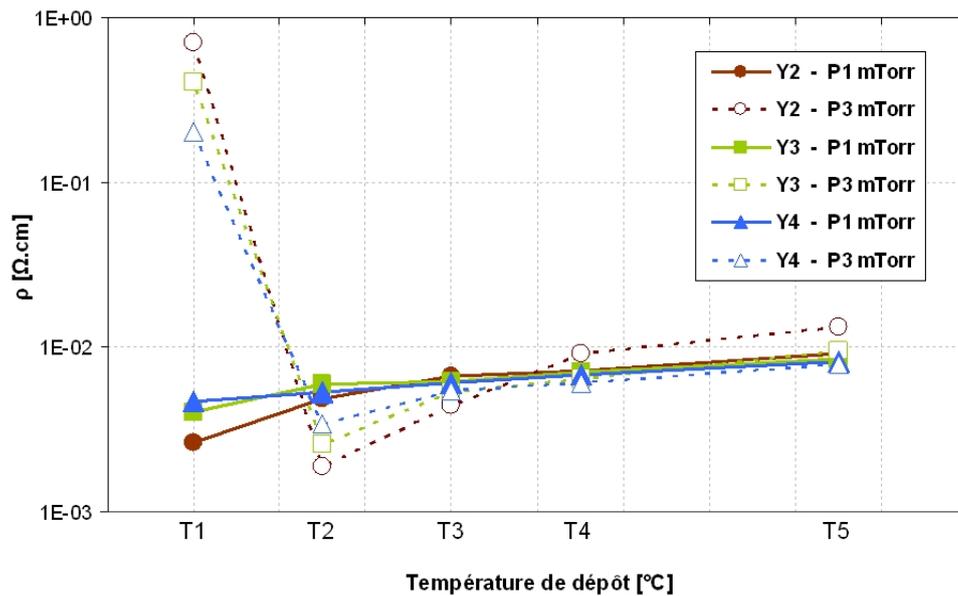


FIGURE 8.5 – Résistivité des films de polysilicium déposés sur plaques témoins et réalisés à différentes températures  $T_{\text{dép}}$ , pressions  $P_{\text{dép}}$  et quantités de phosphine  $\gamma_{\text{PH}_3}$ . Mesures réalisées sur toutes les plaques à raison de deux plaques par modulation et de 5 mesures par plaque.

Tout d'abord, il apparaît clairement qu'il existe des conditions pour lesquelles la résistivité augmente fortement. Ainsi, les dépôts réalisés à basse température ( $T_{\text{dép}} = T_1$  °C) et forte pression ( $P_{\text{dép}} = P_3$  mTorr) présentent une résistivité plus de 100 fois supérieure à celle mesurée pour  $T_{\text{dép}} = T_2$  °C. Sur ces films particulièrement résistifs, l'appareil de mesure atteint parfois son seuil de mesure limite. Or, d'après notre étude bibliographique, de telles conditions de dépôt correspondent parfaitement à celles qu'il est nécessaire d'appliquer afin de réaliser un dépôt en phase amorphe. Les propriétés électriques des films non recristallisés peuvent donc être décrites de la manière suivante : très « au dessus » des conditions de transition, le film est déposé en phase polycristalline car la vitesse de dépôt est inférieure à la vitesse de cristallisation et les films sont « moyennement » résistifs. Lorsque l'on se rapproche des conditions de transitions, on note que la résistivité des films diminue de manière

significative (cette variation peut atteindre un ordre de grandeur). Il semble donc qu'il y ait une meilleure incorporation des atomes dopants au sein du réseau cristallin dès lors que l'on se rapproche des conditions de transition. Nous avons également vu au paragraphe 3.4 (page 71), que dans le cas des films dopés *in-situ* phosphore, cette gamme de conditions favorise le dépôt de films présentant une quantité de défauts d'empilement réduite mais aussi et surtout des grains de plus grande taille. Dans de telles conditions, nous rappelons qu'il existe en effet une compétition entre nucléation et croissance cristalline. L'amélioration des propriétés de conduction dans le cas des films non recristallisés semble donc être le fait d'un meilleur agencement des atomes dopants qui sont plus nombreux à participer à la conduction, notamment parce que les conditions de dépôt favorisent la croissance de grains plus gros et exempts de défauts. Lorsque l'on dépasse les conditions de transition, on favorise le dépôt en phase amorphe. Dans ce cas, l'ordre du réseau cristallin n'est observable que sur des distances de plus en plus courtes et c'est la raison pour laquelle les films réalisés en phase mixte puis amorphe perdent leurs propriétés de conduction et présentent par conséquent une résistivité élevée.

### 8.3.2 Cas des films recristallisés : effet de la température de recuit

Le Chapitre 4 nous montre que les propriétés de conduction des films de polysilicium dopés *in-situ* phosphore sont significativement modifiées par les traitements à fort budget thermique (cf Figure 5.9, page 92).

Afin de préserver les propriétés électriques des films déposés, les recuits appliqués ont été réalisés après formation d'une *capping layer* d'oxyde de polysilicium en surface des dépôts. Pour ce faire, les programmes de recuit sont composés d'une étape d'oxydation à basse température puis d'un palier à haute température (sous  $\text{N}_2$ ). Ainsi, dans la mesure où les conditions de dopage *in-situ* lors du dépôt et d'oxydation pendant le recuit sont les mêmes, les échantillons recristallisés présentent par conséquent une *capping layer* d'épaisseur comparable. Cette dernière permet par ailleurs d'envisager des recuits jusqu'à  $T_8$  °C sans risque d'exodiffusion. Nous avons par conséquent évalué le cas de plaques recuites entre  $T_6$  °C et  $T_8$  °C. La Figure 8.6 présente l'évolution de la résistivité des films de polysilicium réalisés à différentes températures de dépôt et de recristallisation.

D'après nos analyses, l'application d'une étape de recristallisation permet d'améliorer les propriétés de conduction d'environ un ordre de grandeur. De plus, nous mettons en évidence

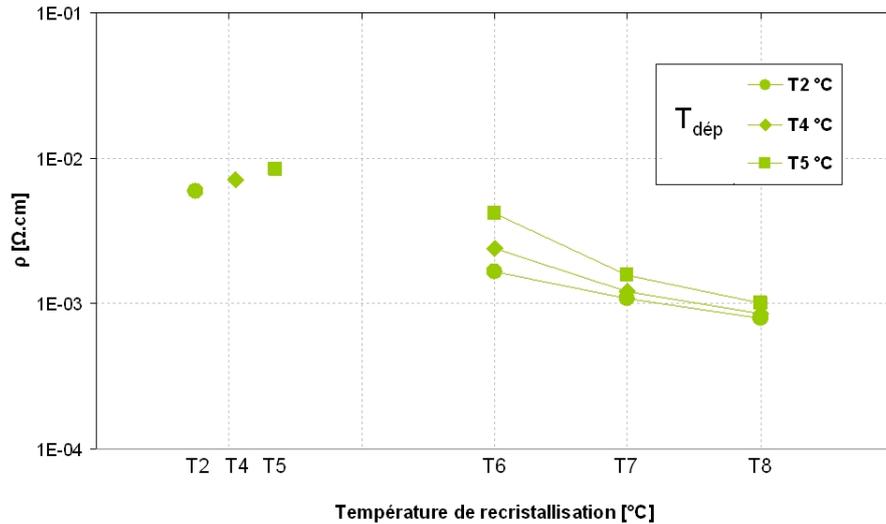


FIGURE 8.6 – Évolution de la résistivité des films de polysilicium en fonction de la température de recristallisation. Paramètres fixes :  $P_{\text{dép}} = P_1$  mTorr et quantité de phosphine  $\gamma_{\text{PH}_3} = \gamma_3$ . Variables : température de dépôt : (○) =  $T_2$  °C, (◇) =  $T_4$  °C, (□) =  $T_5$  °C et température de recristallisation. Mesures réalisées sur toutes les plaques à raison de 2 plaques par modulation.

que la résistivité est inversement proportionnelle à la température de recristallisation. Ainsi, plus la température de recuit est élevée et plus la résistivité est faible. Nous démontrons par ailleurs que les conditions de dépôt ont un impact significatif sur la résistivité obtenue après recuit. En effet, pour une température de recuit  $T_{\text{rec}}$  donnée et dans la gamme de conditions évaluée, il apparaît que plus la température de dépôt  $T_{\text{dép}}$  est basse et plus la résistivité obtenue après recristallisation est faible. L'écart entre ces différentes populations se réduit dès lors que la température de recuit  $T_{\text{rec}}$  augmente. Ainsi, après recristallisation à  $T_{\text{rec}} = T_6$  °C, on note un écart de plus de 150 % entre les populations  $T_{\text{dép}} = T_2$  °C (○) et  $T_{\text{dép}} = T_5$  °C (□) alors que celui-ci n'est plus que de 26 % à  $T_{\text{rec}} = T_8$  °C. À conditions de recuit identiques, nous démontrons par conséquent que les paramètres de dépôt conditionnent la résistivité après recristallisation. Cela signifie que l'état de cristallisation du film après dépôt définit l'état de cristallisation des films recuits et par conséquent, les propriétés électriques des couches réalisées. Ces travaux concordent parfaitement avec les travaux de Mulder *et al* présentés page 92.

De manière à produire des films les plus conducteurs possible, il convient de pratiquer un recuit à haute température sur des films déposés en revanche à faible température. Cependant, nous cherchons également à réaliser des films dont l'uniformité est excellente, tant en termes d'épaisseur que de dopage. À cette fin, nous avons par conséquent étudié la dispersion des valeurs de résistances carrées. Pour ce faire, nous avons réalisé un plan expéri-

mental sur plaques témoins. Par ailleurs, afin d'augmenter la précision des analyses, toutes les plaques ont été mesurées à raison de 49 points de mesures par plaque. Ces 49 points, répartis uniformément sur toute la surface du substrat permettent par ailleurs de prendre en considération le phénomène de *Bull's Eye* et d'en caractériser les conséquences électriques.

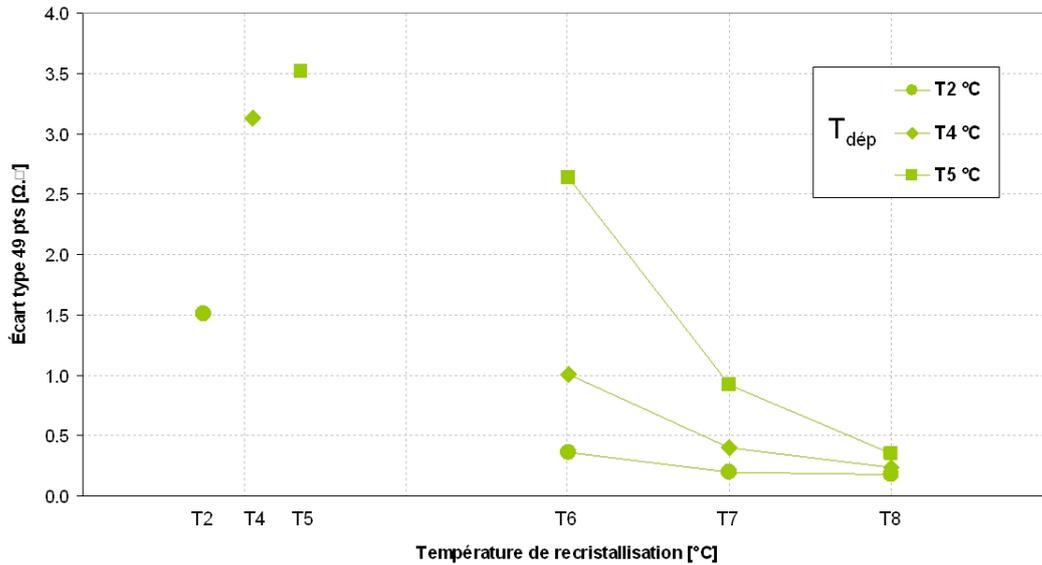


FIGURE 8.7 – Évolution de l'uniformité de la résistance carrée exprimée sous la forme d'un écart type sur les 49 points de mesure en fonction de la température de recristallisation. Mesures réalisées sur plaques témoins. Paramètres fixes :  $P_{\text{dép}} = P_1$  mTorr et quantité de phosphine  $\gamma_{\text{PH}_3} = \gamma_3$ . Variables : température de dépôt : (○) =  $T_2$  °C, (◇) =  $T_4$  °C, (□) =  $T_5$  °C et température de recristallisation. Mesures réalisées sur toutes les plaques à raison de 2 plaques par modulation et de 49 points de mesure par plaque.

La Figure 8.7 montre tout d'abord que dans le cas des films non recristallisés, l'écart type sur les valeurs de résistances carrées est d'autant plus faible que la température de dépôt est basse. Nous attribuons ce phénomène principalement au fait que dans les gammes de températures les plus faibles, l'uniformité du dépôt est bien meilleure, notamment parce que l'étendue du phénomène de *Bull's Eye* est particulièrement réduite. Nos résultats démontrent également que l'uniformité de dopage s'améliore dès lors que l'on pratique un recuit. Il apparaît par ailleurs que cette amélioration est d'autant plus grande que la température de recristallisation est élevée. Enfin, la Figure 8.7 souligne l'impact significatif des conditions de dépôt sur l'uniformité du dopage après recuit. En effet, nos mesures mettent en évidence qu'à température de recristallisation  $T_{\text{rec}}$  égale, l'écart type sur les résistances carrées est d'autant plus petit que la température de dépôt est basse. Il apparaît toutefois que l'écart entre ces différentes populations se réduit dès lors que l'on augmente la température de recuit. Ainsi, après recristallisation à  $T_{\text{rec}} = T_6$  °C, on note un delta sur l'écart type de plus de  $2 \Omega.\square$  entre

les populations  $T_{\text{dép}} = T_2$  °C (○) et  $T_{\text{dép}} = T_5$  °C (□) alors que celui-ci n'est plus que de  $0,2 \Omega \cdot \square$  à  $T_{\text{rec}} = T_8$  °C.

Ainsi, tout comme la résistivité, l'uniformité de dopage (i.e. l'écart type sur les valeurs de résistance carrée) des films de polysilicium dopés *in-situ* phosphore est une fonction de la température de recristallisation. Afin de fabriquer des films dont l'uniformité est la meilleure possible, il convient de réaliser l'opération de recristallisation à une température élevée, de l'ordre de  $T_{\text{rec}} = T_8$  °C. De plus, la présente étude démontre également qu'afin de minimiser les non-uniformités de dopage, il est nécessaire d'ajuster les conditions de dépôt. Nous avons par conséquent cherché à déterminer les conditions les plus favorables en étudiant l'écart type sur les valeurs de résistances carrées dans le cas de films réalisés à température  $T_{\text{dép}}$ , pression  $P_{\text{dép}}$  et dilution  $\gamma_{\text{PH}_3}$  variables puis recristallisés à  $T_{\text{rec}} = T_8$  °C.

### 8.3.3 Cas des films recristallisés : effet des conditions de dépôt

#### 8.3.3.1 Effet de la quantité de phosphine et de la température

Afin de déterminer les conditions optimales du point de vue de l'uniformité de dopage, nous avons caractérisé l'évolution de l'écart type sur les résistances carrées (mesurées en 49 points) en fonction des différents paramètres de dépôt. Le premier que nous avons étudié est la quantité de phosphine introduite *in-situ*. Les résultats sont présentés sur la Figure 8.8.

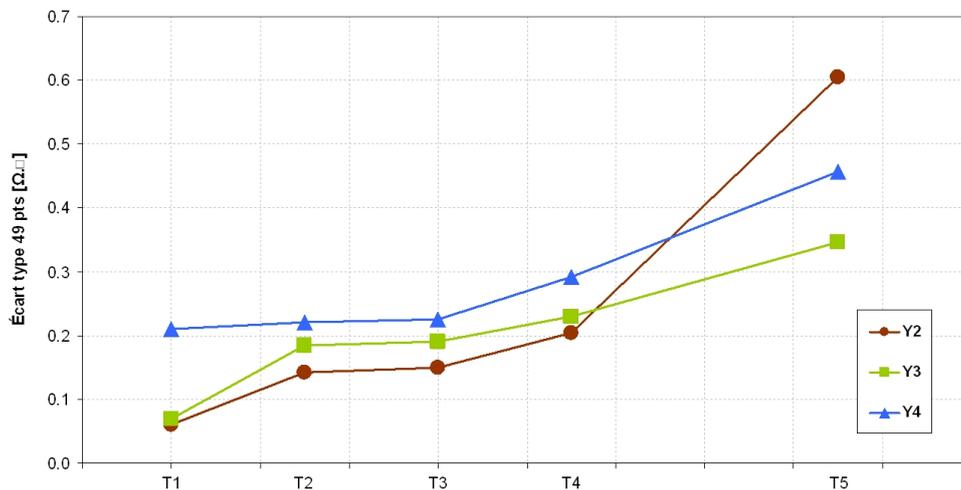


FIGURE 8.8 – Évolution de l'uniformité de la résistance carrée exprimée sous la forme d'un écart type sur les 49 points de mesure en fonction des conditions de dépôt. Condition expérimentale fixes : pression  $P_{\text{dép}} = P_1$  mTorr. Variables principale : quantité de phosphine  $\gamma_{\text{PH}_3}$ . Variable secondaire : température de dépôt  $T_{\text{dép}}$ . Cas des films recristallisés à  $T_{\text{rec}} = T_8$  °C. Mesures réalisées sur toutes les plaques, à raison de 2 plaques par modulations et de 49 points de mesure par plaque.

La Figure 8.8 démontre que même après recristallisation à  $T_{\text{rec}} = T_8$  °C, l'écart type sur les valeurs de résistance carrée est fortement dépendant des conditions de dépôt appliquées. Il apparaît notamment qu'il existe des conditions pour lesquelles on observe de brusques variations (amélioration ou dégradation) de ce paramètre.

De manière générale, à pression et température constantes, plus la quantité de phosphine injectée est importante et plus l'écart type est élevé. Cela s'explique notamment par le fait qu'une diminution de la phosphine introduite a pour conséquence de réduire l'étendue du phénomène de *Bull's Eye* (cf paragraphe 8.2, page 118). Il existe toutefois un point pour lequel ce constat n'est plus valide. En effet, pour  $\gamma_{\text{PH}_3} = \gamma_2$  et  $T_{\text{dép}} = T_5$  °C, l'écart type est très supérieur à celui mesuré pour les concentrations en phosphine plus élevées. Nos mesures révèlent que ce phénomène est la conséquence d'un appauvrissement en gaz dopant le long du diamètre des plaques. En effet, pendant la phase de dépôt, chacune de ces plaques témoins était positionnée face à une plaque PICS2. Or, les plaques PICS2, de par leur surface développée supérieure, agissent comme de véritables « pompes à gaz réactifs » et perturbent le dépôt sur tout l'espace inter-plaque. Dans la mesure où dans ces conditions de dopage *in-situ* la quantité de phosphine est particulièrement limitée et qu'à cette température de dépôt, les gaz sont hyper réactifs, le phénomène d'appauvrissement n'en est que plus marqué. Cela se traduit par une augmentation de l'épaisseur déposée en centre de plaque qu'il est possible d'apprécier sur la Figure 8.4, page 122.

Pour les températures extrêmement basses ( $T_{\text{dép}} \leq T_1$  °C), on note que l'écart type chute brusquement. Ce phénomène s'avère dépendant de la quantité de phosphine introduite car s'il est observable pour les quantités les plus faibles ( $\gamma_{\text{PH}_3} = \gamma_3$  et  $\gamma_{\text{PH}_3} = \gamma_2$ ), il ne l'est pas pour les films fortement dopés *in-situ* ( $\gamma_{\text{PH}_3} = \gamma_4$ ). Toutefois, nous supposons que dans de telles conditions de dopage, le phénomène existe mais qu'il n'est tout simplement pas observable dans la gamme de températures que nous avons évaluée. Il apparaît par conséquent qu'il est possible de réaliser des films dont le dopage est particulièrement uniforme à conditions de travailler à basse température et faible dopage. De telles conditions correspondent parfaitement à celles pour lesquelles le phénomène de *Bull's Eye* disparaît.

### 8.3.3.2 Effet de la pression et de la température

Afin de parfaire nos recherches, nous nous sommes également intéressés au cas de films réalisés à plus forte pression. Les résultats sont présentés sur la Figure 8.9.

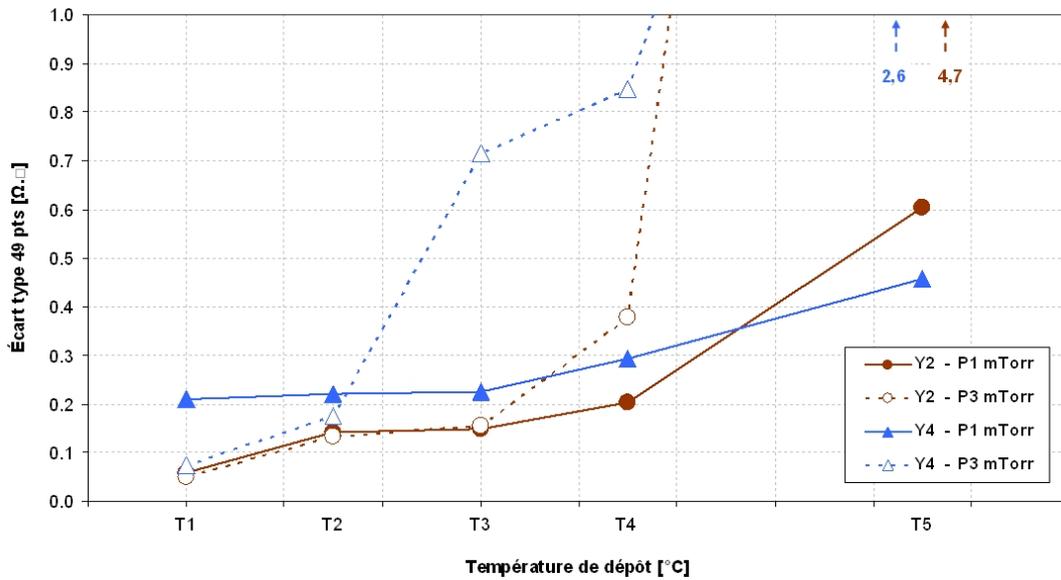


FIGURE 8.9 – Évolution de l’uniformité de la résistance carrée dans le cas de films réalisés à température  $T_{\text{dép}}$ , quantité de phosphine  $\gamma_{\text{PH}_3}$  et pression  $P_{\text{dép}}$  variables. Cas des films recristallisés à  $T_{\text{rec}} = T_8$  °C. Mesures réalisées sur toutes les plaques, à raison de 2 plaques par modulations et de 49 points de mesure par plaque.

L’augmentation de pression, conformément à ce que nous avons noté lors de notre étude sur le phénomène de *Bull’s Eye* entraîne une forte dégradation de l’uniformité de dopage qui s’avère par ailleurs être une fonction de la température de dépôt et de la quantité de phosphine introduite. Le même phénomène de déplétion en phosphine le long du diamètre de la plaque est par ailleurs observable, notamment dans le cas des films réalisés à forte température ( $T_{\text{dép}} > T_4$  °C) et faible quantité de phosphine. À forte pression, si la quantité de phosphine est importante, la dégradation de l’uniformité de dopage est moins la conséquence d’un appauvrissement en phosphine que celle de l’augmentation de l’étendue du *Bull’s Eye Effect*. À très faible température de dépôt ( $T_{\text{dép}} \leq T_1$  °C), et mise à part le cas des films réalisés à fort dopage et basse pression, l’uniformité de dopage converge vers une seule et même valeur quelles que soient les autres conditions de dépôt. Ces cas extrêmes, pour lesquels les paramètres sont parfois « très en dessous » des conditions de transition correspondent d’après notre étude bibliographique au cas des films déposés en phase mixte avec une très faible proportion de phase polycristalline voire en phase complètement amorphe. Nous avons donc mesuré la très forte corrélation entre les paramètres de dépôt (i.e. la phase cristalline déposée) et l’uniformité de dopage après recristallisation.

### 8.3.4 Conclusion

Afin d'optimiser les conditions de procédé, nous nous sommes intéressés à l'évolution des propriétés électriques des films de polysilicium dopé *in-situ* phosphore en fonction des conditions de dépôt et de recristallisation. Notre étude révèle qu'afin de minimiser la résistivité des films déposés, il convient de pratiquer une étape de recristallisation à haute température ( $T_{\text{rec}} \approx T_8$  °C). Nos travaux démontrent par ailleurs que l'application d'une température élevée lors du recuit permet de réduire les non-uniformités de dopage. D'après notre recherche bibliographique, ces améliorations sont la conséquence de la réorganisation de la matière sous l'effet de la température. Nous montrons toutefois que la température de recristallisation n'est pas le seul paramètre à prendre en considération si l'on souhaite réaliser des films dont le dopage est le plus uniforme possible. En effet, la seconde partie de notre étude démontre que les valeurs prises par les différents paramètres de dépôt conditionnent l'uniformité du dopage après la phase de dépôt mais également après l'étape de recristallisation. Ainsi, il existe des conditions de dépôt pour lesquelles les non-uniformités de dopage sont exceptionnellement faibles. Or, notre étude bibliographique nous apprend que ces conditions correspondent à celles pour lesquelles le film est déposé en phase mixte voire amorphe.

Le dernier critère à prendre en considération est la déformation des plaques PICS2 en fonction des conditions de procédé. En effet, conformément aux résultats que nous avons présenté en introduction, des conditions particulières de température et de pression peuvent conduire à la destruction des plaques après recristallisation de la couche. Afin de délimiter les gammes de pression, température et flux de dopant applicables sur plaques PICS2 sans entraîner leur destruction lors du recuit, nous avons mis en place un plan expérimental afin de caractériser la déformation des plaques PICS2 en fonction des conditions de dépôt. Celle-ci fait l'objet du paragraphe suivant.

## 8.4 Étude du phénomène de *warpage* sur plaques PICS2

### 8.4.1 Cas du substrat

Des travaux initiés au sein NXP sur des plaques PICS de première génération ont montré qu'à conditions de procédés identiques, des résultats très différents en termes de déformation de plaque pouvaient être obtenus. Ainsi, l'équipe de la « *Task Force Warpage* » a mis en évidence qu'il fallait privilégier certains fournisseurs de substrat si l'on voulait minimiser la déformation des plaques PICS1 pendant le procédé. Leur étude a également donné lieu à la mise en place d'une filière qui « interdit » l'utilisation de certains fournisseurs sur les

plaques PICS comportant un nombre élevé de structures 3D. Leurs travaux ne permettent cependant pas d'expliquer ces différences pourtant significatives, notamment en raison de la discrétion des fournisseurs de substrats sur leurs méthodes de fabrication. Les nombreuses étapes techniques (tirage, dopage et sciage des lingots, polissage des plaques etc...) nécessaires à la fabrication des substrats ainsi que les différentes techniques existantes pour réaliser chacune de ces étapes (ex : Czochralski et/ou *Float Zone* etc...) sont sans doute à l'origine de ces variations. Par ailleurs, l'expérience acquise pendant cette thèse nous a montré que pour un même fournisseur, des résultats très différents pouvaient être observés dans le cas de plaques répondant aux mêmes spécifications mais en provenance de sites de fabrication différents. Des travaux ultérieurs ont également montré qu'il existait une corrélation entre la résistivité du substrat et la déformation des plaques PICS1 après recristallisation de la couche de polysilicium.

L'équipe de R&D s'est appuyée sur ces travaux afin de choisir le fournisseur de substrat le plus approprié quant à l'industrialisation du procédé PICS2. Ainsi, tous les résultats présentés dans cette thèse ont été obtenus sur des substrats en provenance d'un seul et même fournisseur et issus d'un unique site de production. Nous posons donc comme hypothèse que le paramètre « substrat » est fixe dans la présente étude. Par conséquent, nous considérons que toute variation induite par une modification de l'un des paramètres de dépôt ( $P_{\text{dép}}$ ,  $T_{\text{dép}}$  et  $\gamma_{\text{PH}_3}$ ) est uniquement la conséquence de cette modification et non celle du substrat.

## 8.4.2 Protocole expérimental

Afin d'étudier de manière approfondie la problématique de déformation des plaques PICS2 en fonction des conditions de procédé, nous avons fait varier la pression, la température et le flux de gaz dopant pendant la phase de dépôt. Pour chaque triplet ( $P_{\text{dép}}$ ,  $T_{\text{dép}}$  et  $\gamma_{\text{PH}_3}$ ) de conditions testé, nous avons mesuré la déformation des plaques avant dépôt, après dépôt et après recristallisation. Afin de garantir une plus grande précision de nos mesures, celles-ci ont été réalisées sur les deux équipements disponibles (FSM8800 et MX204) dont nous avons présenté le principe au paragraphe 6.4.1, page 105. Étant donné que d'une part, les tendances mises en évidence en termes de déformation de plaques sont les mêmes pour les deux équipements et que d'autre part, l'appareil MX204 offre une plus grande précision, seuls les résultats obtenus sur ce second équipement sont présentés. Pour chacune des conditions expérimentales évaluées, quatre plaques PICS2 ont été utilisées. Celle-ci étaient chargées en fin de nacelle N°3 et positionnées chacune face à une plaque témoin (chargement *back to back*). Pour étudier la courbure après recristallisation, deux plaques PICS2 ont systématiquement

été recuites puis mesurées. Enfin, dans le but de corrélérer la déformation des plaques PICS2 avec le stress de la couche de polysilicium, nous avons évalué la contrainte des films réalisés par la méthode des courbures. Pour ce faire, le rayon de courbure des témoins utilisés a été mesuré avant dépôt, après dépôt, après recristallisation et après retrait du film de polysilicium en face arrière.

### 8.4.3 Déformation avant dépôt

Avant l'étape de dépôt, l'intégralité des plaques PICS2 utilisées présentent un rayon de courbure très faiblement compressif de l'ordre de -200 m à -300 m. Ainsi, l'intégralité des étapes du procédé réalisées précédemment (gravure profonde des structures tripodes, dopage du silicium, dépôt diélectrique etc...) ont une influence relativement négligeable sur la déformation des plaques.

### 8.4.4 Déformation après dépôt

#### 8.4.4.1 Effet de la quantité de phosphine et de la température

Nous avons dans un premier temps étudié la déformation des plaques PICS2 après dépôt en faisant varier la température et la quantité de phosphine injectée. Les résultats sont présentés sur la Figure 8.10.

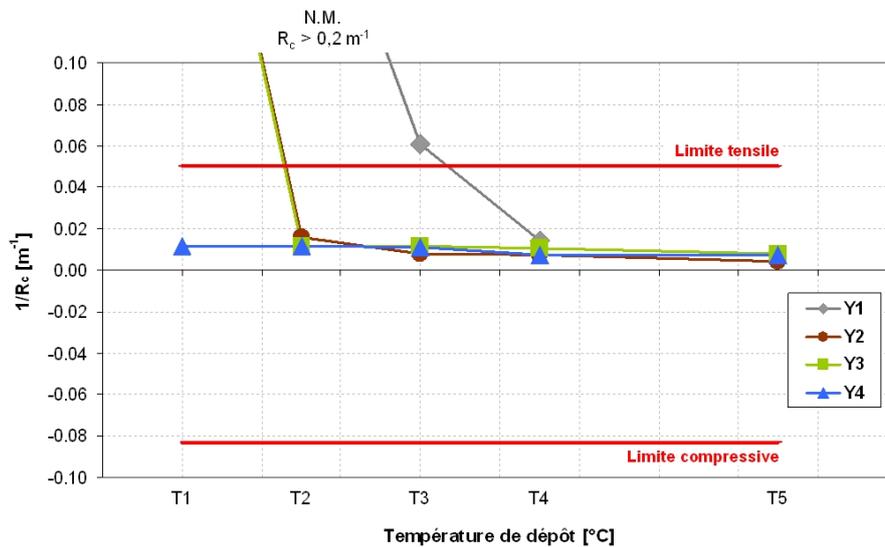


FIGURE 8.10 – Évolution de la déformation des plaques PICS2 RC4714 après dépôt polysilicium à température et quantité de phosphine variables. Condition expérimentale fixe : pression  $P_{\text{dép}} = P_1$  mTorr. Variable principale : quantité de phosphine  $\gamma_{\text{PH}_3}$ . Variable secondaire : température de dépôt  $T_{\text{dép}}$ . Mesures réalisées sur toutes les plaques à raison de 4 plaques par modulation.

La Figure 8.10 met en évidence que la déformation des plaques à l'issue du dépôt de silicium polycristallin est fortement dépendante de la quantité de phosphine introduite pendant la phase de dépôt ainsi que de la température appliquée lors de cette étape. Tout d'abord, il apparaît qu'à haute température ( $T_{\text{dép}} > T_4$  °C), la déformation est faiblement tensile ( $+70 \text{ m} < \mathcal{R}_c < +200 \text{ m}$ ) pour l'ensemble des dilutions en phosphine évaluées. Cependant, les mesures démontrent qu'il existe une température de transition  $T_{\text{trans}}$  pour laquelle la déformation des plaques augmente brutalement vers des valeurs fortement tensiles ( $\mathcal{R}_c < +8 \text{ m}$ ). Notre résultat met en évidence que cette température de transition est une fonction de la quantité de phosphine introduite pendant la phase de dépôt. Ainsi, lorsque la quantité de phosphine est faible ( $\gamma_{\text{PH}_3} = \gamma_1$ ), la brusque évolution du rayon de courbure est visible pour une température inférieure à  $T_4$  °C. Dès lors que la quantité de phosphine est plus importante ( $\gamma_{\text{PH}_3} = \gamma_2$  et  $\gamma_{\text{PH}_3} = \gamma_3$ ), la variation brutale du rayon de courbure est atteinte pour des températures de dépôt plus basses ( $T_{\text{trans}} < T_3$  °C). Enfin, lorsque la quantité de phosphine est élevée ( $\gamma_{\text{PH}_3} = \gamma_4$ ), la déformation des plaques après dépôt n'évolue pas de manière significative sur la gamme de température évaluée. Ainsi, même pour une température de dépôt particulièrement basse ( $T_{\text{dép}} = T_1$  °C), aucune transition n'est visible. Selon nous, et d'après les observations faites précédemment sur les trois autres dilutions, cette transition existe mais ne peut être atteinte qu'à des températures inférieures à  $T_1$  °C.

Cette étude met clairement en évidence que pour une pression donnée, il existe une température de transition dépendante de la quantité de phosphine introduite pour laquelle la déformation des plaques PICS2 évolue de faiblement à fortement tensile. Dès lors, la courbure des plaques est telle qu'elle les condamne au rebut. Par conséquent, si l'on veut fabriquer des plaques PICS2 qui soient « acheminables » à l'issue de l'étape de dépôt de polysilicium, il convient de réaliser cette opération à une température supérieure à la température de transition.

#### 8.4.4.2 Effet de la pression de dépôt et de la température

Afin de compléter cette étude, nous avons également caractérisé la déformation des plaques PICS2 lorsque la pression de dépôt varie. Cependant, en vue de préserver l'intelligibilité du graphique, nous avons volontairement limité la présentation des résultats à deux pressions de dépôt et deux dilutions différentes. Ceux-ci sont rassemblés sur la Figure 8.11.

La Figure 8.11 démontre que la courbure des plaques PICS2 à l'issue de la phase de dépôt de polysilicium est également une fonction de la pression appliquée. En premier lieu, nous

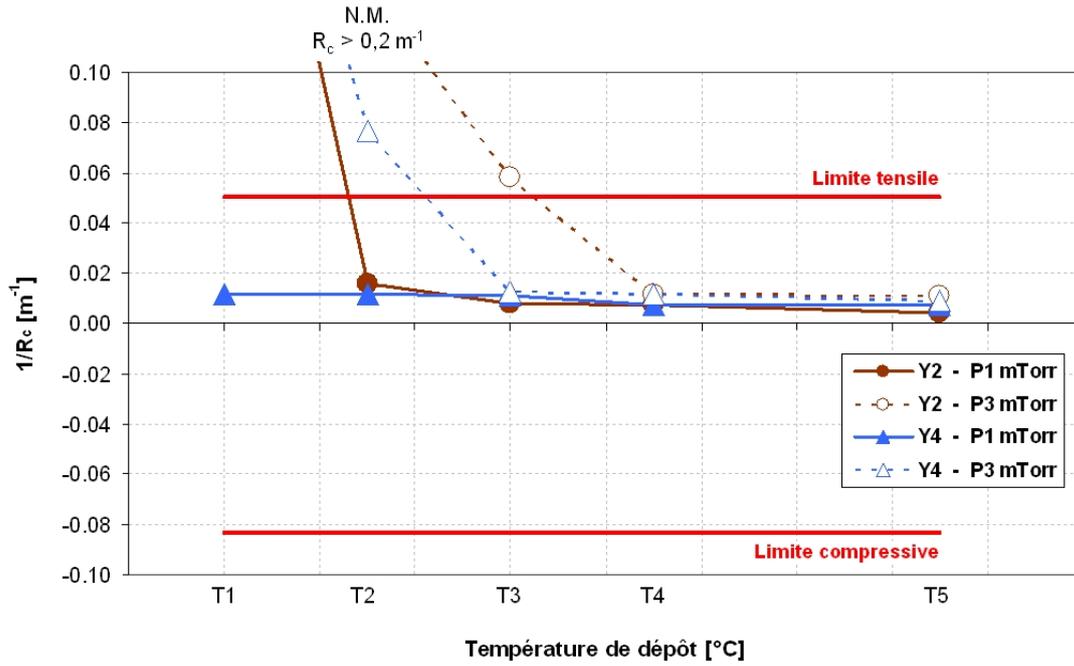


FIGURE 8.11 – Évolution de la déformation des plaques PICS2 RC4714 après dépôt polysilicium en fonction de la pression  $P_{\text{dép}}$ , de la quantité de phosphine  $\gamma_{\text{PH}_3}$  et de la température de dépôt  $T_{\text{dép}}$ . Mesures réalisées sur toutes les plaques à raison de 4 plaques par modulation.

pouvons constater qu'à température élevée ( $T_{\text{dép}} > T_4$  °C), la déformation est faiblement tensile ( $+70 \text{ m} < \mathcal{R}_c < +200 \text{ m}$ ) et ce, quelle que soit la dilution ou la pression de dépôt appliquée. En revanche, nos mesures mettent clairement en évidence qu'il existe une température de transition  $T_{\text{trans}}$  pour laquelle la déformation des plaques augmente brutalement vers des valeurs tensiles particulièrement élevées ( $\mathcal{R}_c < +8 \text{ m}$ ). De plus, il apparaît que cette température de transition est une fonction de la pression de dépôt ainsi que de la dilution en phosphine utilisée. Ainsi, pour une quantité de phosphine  $\gamma_{\text{PH}_3} = \gamma_4$ , la brusque variation du rayon de courbure des plaques PICS2 est visible pour  $T_{\text{dép}} < T_3$  °C si une pression  $P_{\text{dép}} = P_3$  mTorr est appliquée alors qu'à dilution identique, aucune variation n'est appréciable pour une pression  $P_{\text{dép}} = P_1$  mTorr. Par ailleurs, si l'on diminue la quantité de phosphine introduite, la variation de courbure est atteinte pour une température de dépôt plus élevée et cela est d'autant plus vrai que la pression de dépôt est importante. Ainsi, pour le rapport de gaz  $\gamma_{\text{PH}_3} = \gamma_2$ , l'évolution du rayon de courbure est visible pour  $T_{\text{dép}} < T_3$  °C à  $P_{\text{dép}} = P_1$  mTorr contre  $T_{\text{dép}} < T_4$  °C si  $P_{\text{dép}} = P_3$  mTorr.

### 8.4.4.3 Conclusions

De manière similaire à ce que nous avons remarqué à propos du phénomène de *Bull's Eye*, la déformation des plaques PICS2 à l'issue de la phase de dépôt est une fonction du triplet de conditions  $(P_{\text{dép}}, T_{\text{dép}}, \gamma_{\text{PH}_3})$ . Ainsi, il apparaît qu'il existe des conditions de transition inter-dépendantes  $(P_{\text{trans}}, T_{\text{trans}}$  et  $\gamma_{\text{trans}})$  pour lesquelles la déformation des plaques passe de faiblement  $(+70 \text{ m} < \mathcal{R}_c < +200 \text{ m})$  à très fortement tensile  $(\mathcal{R}_c < +8 \text{ m})$ . Par conséquent, si l'on veut minimiser la déformation des plaques après dépôt, il convient de se placer « au dessus » de ces conditions de transition. Dans la pratique, cela se traduit par la nécessité de travailler à pression faible, température de dépôt élevée et quantité de phosphine introduite importante. Or, d'après notre étude sur l'uniformité du dépôt (*Bull's Eye*) et sur les résistances carrées, de telles conditions ont pour conséquence d'augmenter les non-uniformités. Il faut donc réaliser un compromis entre la limitation du phénomène de *Bull's Eye*, l'amélioration de l'uniformité des résistances carrées et la réduction de la déformation des plaques PICS2 après dépôt.

Nos précédents travaux ont par ailleurs mis en évidence que la déformation des plaques PICS2 pouvait également être impactée par la recristallisation du matériau. Par conséquent, si l'on veut prendre en considération l'ensemble des facteurs susceptibles de modifier la courbure des plaques pendant le procédé, il est nécessaire d'étudier la déformation des plaques à l'issue de l'étape de recristallisation et ce, en fonction des conditions de dépôt appliquées mais également en fonction de la température du recuit.

## 8.4.5 Recristallisation et déformation des plaques PICS2

### 8.4.5.1 Effet de la température de recristallisation à conditions de dépôt variables

Nous venons de mettre en évidence que la déformation des plaques après dépôt est intimement liée aux conditions appliquées lors de la croissance du film et plus précisément au triplet  $\{ P_{\text{dép}} ; T_{\text{dép}}, \gamma_{\text{PH}_3} \}$ . Par ailleurs, les mesures de déformation de plaques PICS2 réalisées en production ont montré que l'étape de recristallisation apporte une contribution supplémentaire à la déformation des substrats (cf Introduction, page 27). Sur la base de ces résultats, il nous a semblé intéressant de caractériser l'évolution de la courbure de plaque pour différentes température de recristallisation ainsi que pour différentes conditions de dépôt. À cette fin, nous avons choisi d'étudier le cas de films dopés *in-situ* avec une quantité de phosphine intermédiaire  $(\gamma_{\text{PH}_3} = \gamma_3)$ , réalisés à pression modérée  $(P_{\text{dép}} = P_1 \text{ mTorr})$  et

déposés à trois températures différentes ( $T_{\text{dép}} = T_2 \text{ °C}$ ,  $T_4 \text{ °C}$  et  $T_5 \text{ °C}$ ). Nous tenons à préciser que l'évaluation de films réalisés à plus basse température ( $T_{\text{dép}} = T_1 \text{ °C}$  par exemple) s'est avérée particulièrement délicate en raison de la déformation des plaques (cf Figure 8.10). En effet, dans ce cas, la déformation des substrats est telle que ceux-ci ne sont plus manipulables avec les systèmes de préhension par vide. De plus, même chargées manuellement (avec les doigts et non avec une pipette à vide), ces plaques sont si déformées qu'elles ne « tiennent » quasiment pas sur les nacelles des fours de recuit. D'autre part, celles-ci doivent être chargées de manière non conventionnelle en augmentant l'espace entre deux plaques sous peine que l'une et l'autre rentrent en contact (risque de contamination particulière). Enfin, de telles plaques sont si fragiles qu'elles sont susceptibles de se briser au moindre choc physique (coup de pipette à vide, pression du couvercle de la boîte de transport, etc...) ou thermique (entrée des plaques dans l'enceinte de recuit trop rapide etc...).

Les recuits appliqués lors de cette étude sont les mêmes que ceux utilisés afin de caractériser les propriétés électriques des couches de polysilicium après recristallisation. Les résultats sont présentés sur la Figure 8.12 :

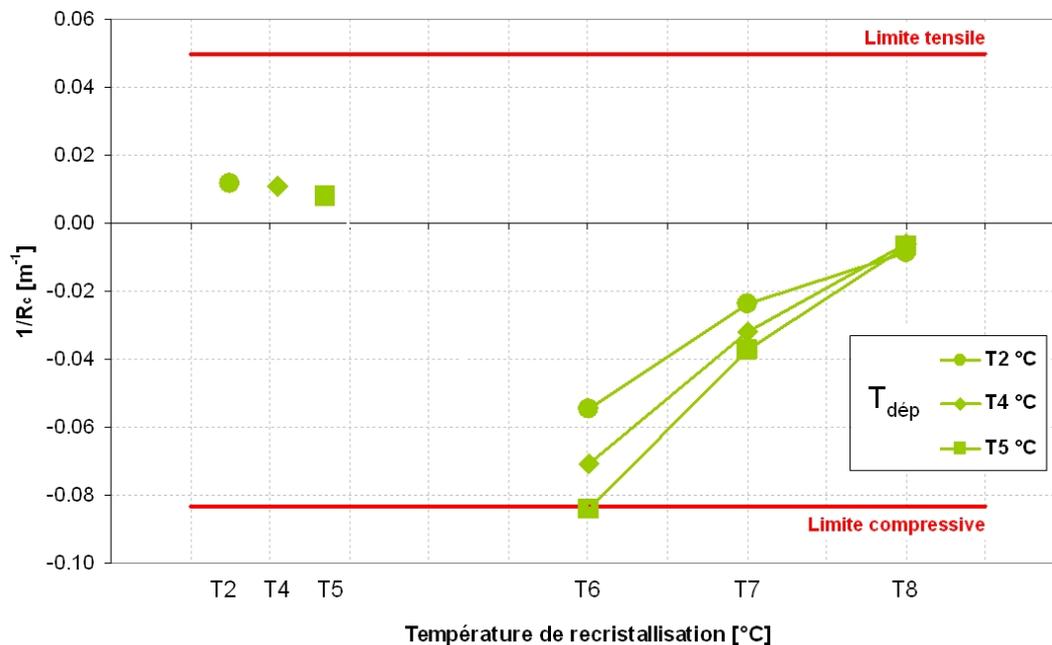


FIGURE 8.12 – Évolution de la déformation des plaques PICS2 RC4714 en fonction de la température de recristallisation. Paramètres fixes :  $P_{\text{dép}} = P_1$  mTorr et quantité de phosphine  $\gamma_{\text{PH}_3} = \gamma_3$ . Variable : température de dépôt : (○) =  $T_2 \text{ °C}$ , (◇) =  $T_4 \text{ °C}$  et (□) =  $T_5 \text{ °C}$  et température de recristallisation. Mesures réalisées sur toutes les plaques à raison de 2 plaques par modulation.

La Figure 8.12 met tout d'abord en évidence que la déformation légèrement tensile des plaques avant l'étape de recristallisation est d'autant plus élevée que la température de dépôt est faible. Ainsi, les plaques PICS2 dont le film a été réalisé à  $T_{\text{dép}} = T_2$  °C (○) présentent un rayon de courbure  $(\mathcal{R}_c)_{T_2} \approx + 85$  m, alors que l'on mesure  $(\mathcal{R}_c)_{T_4} \approx + 95$  m à  $T_{\text{dép}} = T_4$  °C (◇) et  $(\mathcal{R}_c)_{T_5} \approx + 125$  m à  $T_{\text{dép}} = T_5$  °C (□).

L'application d'un recuit modifie considérablement la courbure des plaques qui passe de tensile à compressive. De plus, il apparaît que l'intensité de cette déformation compressive est inversement proportionnelle à la température de recuit. Ainsi, plus la température de recuit est élevée et plus la déformation des plaques est faible. À titre d'exemple, pour  $T_{\text{dép}} = T_5$  °C (□), on mesure  $(\mathcal{R}_c)_{T_5+T_6} \approx - 12$  m pour  $T_{\text{rec}} = T_6$  °C,  $(\mathcal{R}_c)_{T_5+T_7} \approx - 26$  m pour  $T_{\text{rec}} = T_7$  °C et  $(\mathcal{R}_c)_{T_5+T_8} \approx - 145$  m pour  $T_{\text{rec}} = T_8$  °C. Par ailleurs, à  $T_{\text{rec}} = T_6$  °C, les plaques PICS2 sont d'autant plus déformées que la température appliquée lors de la phase de dépôt est élevée. Lorsque l'on augmente la température de recuit à  $T_{\text{rec}} = T_7$  °C, l'écart en termes de rayon de courbure entre ces différentes populations se réduit progressivement puis semble disparaître voire s'inverser pour  $T_{\text{rec}} = T_8$  °C. Ainsi, pour  $T_{\text{rec}} < T_8$  °C, plus la déformation tensile des plaques est élevée à l'issue de la phase de dépôt (i.e. plus le film a été déposé à basse température) et moins la déformation compressive après recristallisation est intense. Cette tendance n'est plus évidente à  $T_{\text{rec}} = T_8$  °C, température pour laquelle les plaques retrouvent leur rayon de courbure initial (i.e. celui qui était le leur avant l'opération de dépôt).

L'objectif de cette étude étant de déterminer des conditions de dépôt et de recristallisation qui minimisent la déformation des plaques PICS2, l'analyse des résultats présentés sur la Figure 8.12 permet de conclure à la nécessité de travailler avec une étape de recristallisation pratiquée à  $T_{\text{rec}} = T_8$  °C. Dès lors qu'une telle température de recuit est utilisée, les conditions de dépôt du films ne semblent pas avoir un impact significatif sur la déformation des plaques après recristallisation. Cependant, il faut garder à l'esprit que le matériau déposé doit également présenter une excellente uniformité de dépôt et de dopage. Ces uniformités sont non seulement conditionnées par les différents paramètres de dépôt mais également par ceux du recuit. Par conséquent, il nous a paru nécessaire de caractériser de façon précise la déformation des plaques après recristallisation à  $T_{\text{rec}} = T_8$  °C pour diverses conditions de dépôt.

## 8.4.5.2 Effet des conditions de dépôt à température de recristallisation optimale

## 8.4.5.3 Effet de la quantité de phosphine et de la température

Deux plaques PICS2 issues de chacune des modulations de dépôt évaluées au paragraphe 8.4.4 ont été recristallisées à  $T_{\text{rec}} = T_8$  °C. Les résultats sont présentés sur la Figure 8.13 :

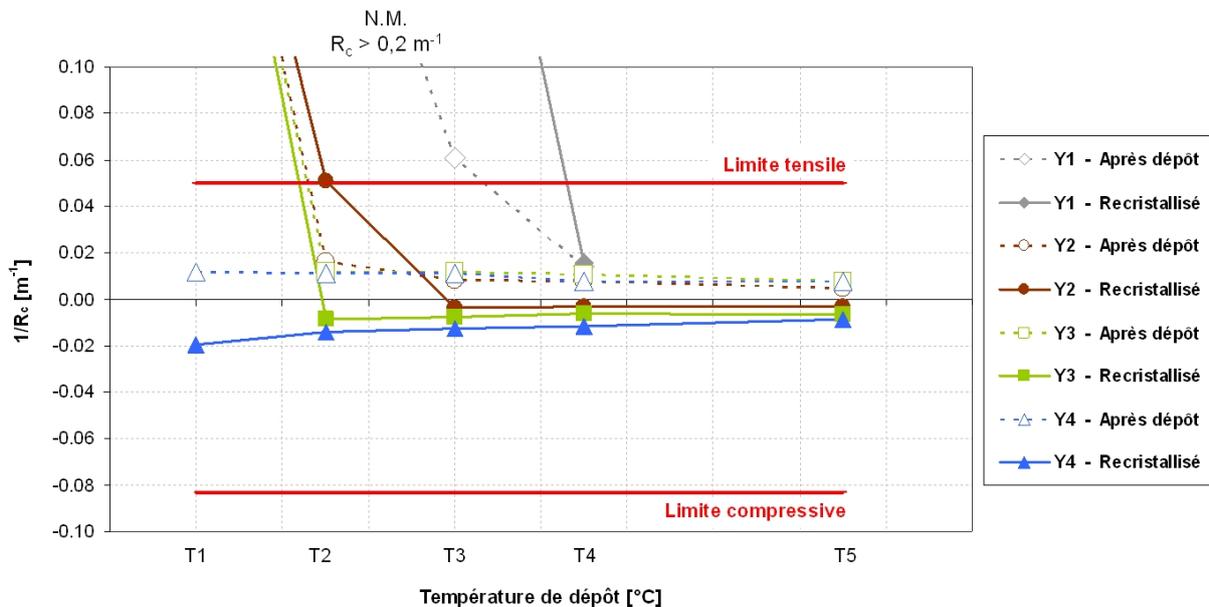


FIGURE 8.13 – Évolution de la déformation des plaques PICS2 RC4714 après recristallisation à  $T_{\text{rec}} = T_8$  °C en fonction de la température et de la quantité de phosphine utilisées pendant la phase de dépôt. Condition expérimentale fixe : pression  $P_{\text{dép}} = P_1$  mTorr. Variable principale : quantité de phosphine  $\gamma_{\text{PH}_3}$ . Variable secondaire : température de dépôt  $T_{\text{dép}}$ . Afin de faciliter l'interprétation des résultats, les valeurs mesurées après dépôt sont également indiquées : celles-ci sont représentées par des symboles différents (motifs évidés), reliés par des pointillés (au lieu de traits pleins). Mesures réalisées sur toutes les plaques à raison de 2 plaques par modulation.

La Figure 8.13 met clairement en évidence que la déformation des plaques PICS2 après recristallisation à  $T_{\text{rec}} = T_8$  °C n'est pas systématiquement compressive, contrairement aux expériences menées au paragraphe précédent. De plus, de manière analogue à ce que nous avons déjà remarqué auparavant, il existe des conditions de transition pour lesquelles la déformation des plaques évolue fortement après recristallisation vers des valeurs extrêmement tensiles.

Tout d'abord, il apparaît que plus la concentration en phosphine est élevée et plus la température de transition est basse. De plus, dès lors que  $T_{\text{dép}} > T_{\text{trans}}$ , plus la quantité de

phosphine est élevée et plus la déformation des plaques PICS2 est compressive après recristallisation. Ainsi, après recuit des films réalisés à  $T_{\text{dép}} = T_4$  °C, on mesure  $(\mathcal{R}_c)_{T_4+T_8} \approx + 65$  m avec  $\gamma_{\text{PH}_3} = \gamma_1$  contre  $(\mathcal{R}_c)_{T_4+T_8} \approx - 300$  m avec  $\gamma_{\text{PH}_3} = \gamma_2$ ,  $(\mathcal{R}_c)_{T_4+T_8} \approx - 165$  m avec  $\gamma_{\text{PH}_3} = \gamma_3$  et  $(\mathcal{R}_c)_{T_4+T_8} \approx - 85$  m avec  $\gamma_{\text{PH}_3} = \gamma_4$ . Cette étude permet également de confirmer que la tendance mise en évidence au paragraphe précédent s'inverse effectivement à  $T_{\text{rec}} = T_8$  °C. Ainsi, pour  $T_{\text{dép}} > T_{\text{trans}}$  et  $T_{\text{rec}} = T_8$  °C, plus le dépôt a été réalisé à basse température et plus la déformation après recuit tend vers des valeurs compressives. Cela s'avère particulièrement visible dans le cas de films fortement dopés ( $\gamma_{\text{PH}_3} = \gamma_4$ ). On trouve notamment  $(\mathcal{R}_c)_{T_5+T_8} \approx - 115$  m à  $T_{\text{dép}} = T_5$  °C contre  $(\mathcal{R}_c)_{T_4+T_8} \approx - 80$  m à  $T_{\text{dép}} = T_4$  °C et  $(\mathcal{R}_c)_{T_1+T_8} \approx - 50$  m à  $T_{\text{dép}} = T_1$  °C.

Cette étude souligne que la quantité de phosphine est un paramètre capital quant à la déformation des plaques PICS2 après recristallisation. Il est important de remarquer que les conditions de transitions définies après recuit s'avèrent être très similaires à celles déterminées à partir des mesures réalisées à l'issue de la phase de dépôt. Afin de compléter cette étude, nous avons également étudié le cas de films réalisés à pression supérieure.

#### 8.4.5.4 Effet de la pression de dépôt

Les films réalisés à pression supérieure ont également été recristallisés à haute température. Les rayons de courbure mesurés après cette étape sont présentés sur la Figure 8.14.

La Figure 8.14 démontre que la courbure des plaques PICS2 à l'issue de la phase de recristallisation est également une fonction de la pression appliquée lors du dépôt. D'une manière générale, il existe une température de transition pour laquelle on observe une brusque variation du rayon de courbure. Cette température de transition est d'autant plus basse que la pression est faible et/ou que la quantité de phosphine injectée est élevée. Il est par ailleurs intéressant de remarquer que pour une quantité de phosphine faible, une augmentation de la pression de dépôt conduit à faire passer la courbure des plaques de compressive à tensile après recristallisation.

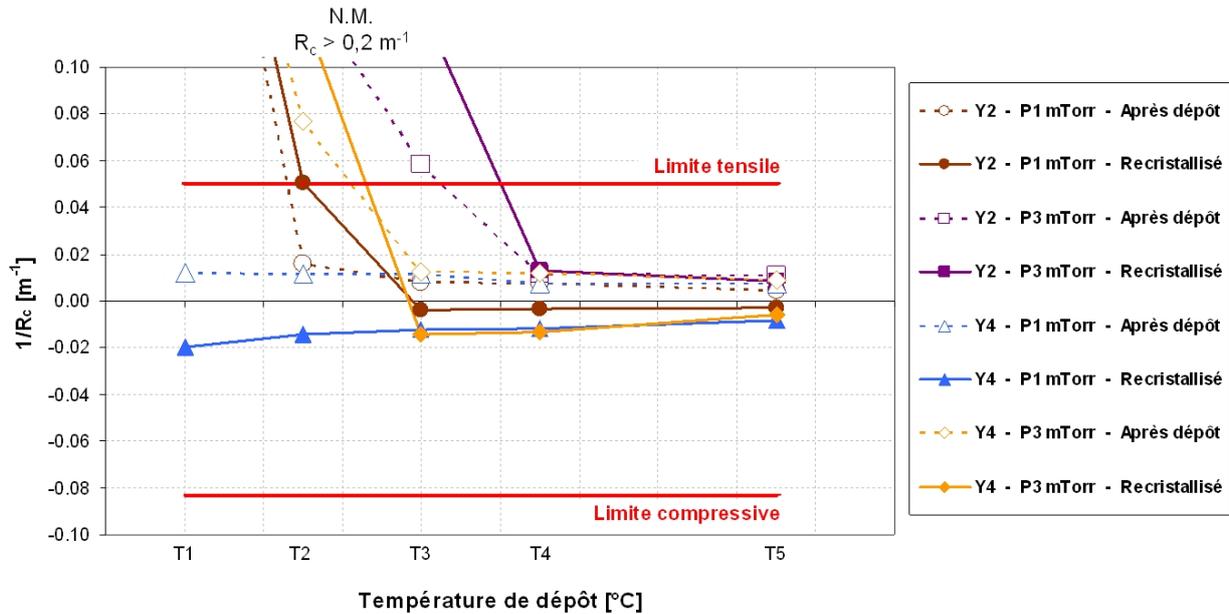


FIGURE 8.14 – Évolution de la déformation des plaques PICS2 RC4714 après recristallisation à  $T_{\text{rec}} = T_8$  °C en fonction de la pression  $P_{\text{dép}}$ , de la quantité de phosphine  $\gamma_{\text{PH}_3}$  et de la température de dépôt  $T_{\text{dép}}$ . Afin de faciliter l'interprétation des résultats, les valeurs mesurées après dépôt sont également indiquées : celles-ci sont représentées par des symboles évidés reliés par des pointillés. Mesures réalisées sur toutes les plaques à raison de 2 plaques par modulation.

#### 8.4.6 Caractérisation de la phase cristalline déposée

L'analyse détaillée de l'ensemble des paramètres de dépôt ( $P_{\text{dép}}$ ,  $T_{\text{dép}}$ ,  $\gamma_{\text{PH}_3}$ ) et de recuit ( $T_{\text{rec}}$ ) nous a permis de mettre en évidence des conditions de transition pour lesquelles la déformation des plaques PICS2 évolue vers des valeurs extrêmement tensiles, qui empêchent toute poursuite du procédé et condamnent les plaques au rebut. Nos travaux démontrent par ailleurs, que l'application ultérieure d'une étape de recristallisation conduit à une modification importante de la courbure de plaque qui s'avère être dépendante des conditions de dépôt appliquées. Or, la littérature met en évidence qu'il existe des conditions de transition pour lesquelles la phase du matériau déposé passe d'amorphe à polycristalline (cf Chapitre 3, page 60). Ainsi, alors que le triplet  $\{P_{\text{dép}} \ll \text{basse} \gg, T_{\text{dép}} \ll \text{élevée} \gg \text{ et } \gamma_{\text{PH}_3} \ll \text{importante} \gg\}$  favorise la nucléation, nous démontrons que ce même triplet permet un dépôt de silicium dopé *in-situ* qui ne déforme pas ou peu les plaques PICS2 à l'issue de la recristallisation et ce, d'autant plus que la température de recuit est élevée. À l'opposé, le triplet  $\{P_{\text{dép}} \ll \text{forte} \gg, T_{\text{dép}} \ll \text{basse} \gg \text{ et } \gamma_{\text{PH}_3} \ll \text{faible} \gg\}$  limite la nucléation et favorise les dépôts en phase amorphe. Cela se traduit sur plaques PICS2 par une forte déformation tensile après dépôt qui par ailleurs s'accroît sous l'effet du recuit. Les plaques PICS2 semblent donc se comporter comme de

véritables « capteurs de phase cristalline déposée » dont la signature physique se traduit par une déformation plus ou moins tensile, tant après dépôt qu’après recristallisation.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons caractérisé par microscopie électronique en transmission (MET) deux films non recristallisés dont les paramètres de dépôt sont très proches mais pour lesquels les signatures en termes de déformation des plaques PICS2 sont très différentes. Les résultats sont présentés sur la Figure 8.15.

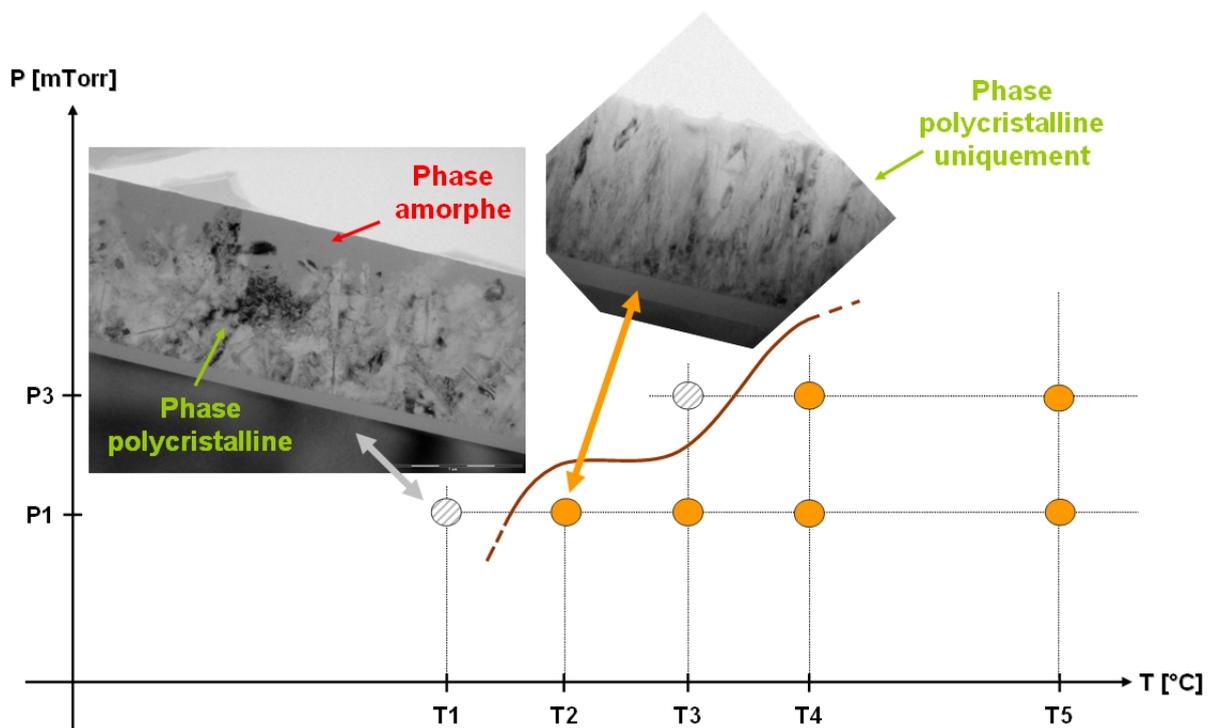


FIGURE 8.15 – Présentation de la zone de transition définissant les conditions expérimentales de pression et température pour lesquelles on note une déformation significative des plaques PICS2 (cercles hachurés) et une déformation limitée (cercles pleins) après la phase de dépôt. Paramètre fixe : quantité de phosphine  $\gamma_{\text{PH}_3} = \gamma_2$ . La zone de transition du phénomène de *warping* PICS2 correspond au changement de phase cristalline déposée.

D’après ces analyses, il apparaît que les morphologies des films analysés ne sont pas les mêmes. Ainsi, alors que le film déposé à  $T_{\text{dép}} = T_2$  °C est entièrement polycristallin, le dépôt réalisé à  $T_{\text{dép}} = T_1$  °C présente deux phases : l’une cristalline qui s’étend sur les 700 premiers nanomètres de croissance, l’autre amorphe sur les 300 nm restants. Ces premières constatations ont été confirmées par des clichés SAED (*Selected Area Electron Diffraction*) ainsi qu’une analyse à Haute Résolution présentés sur la Figure 8.16.

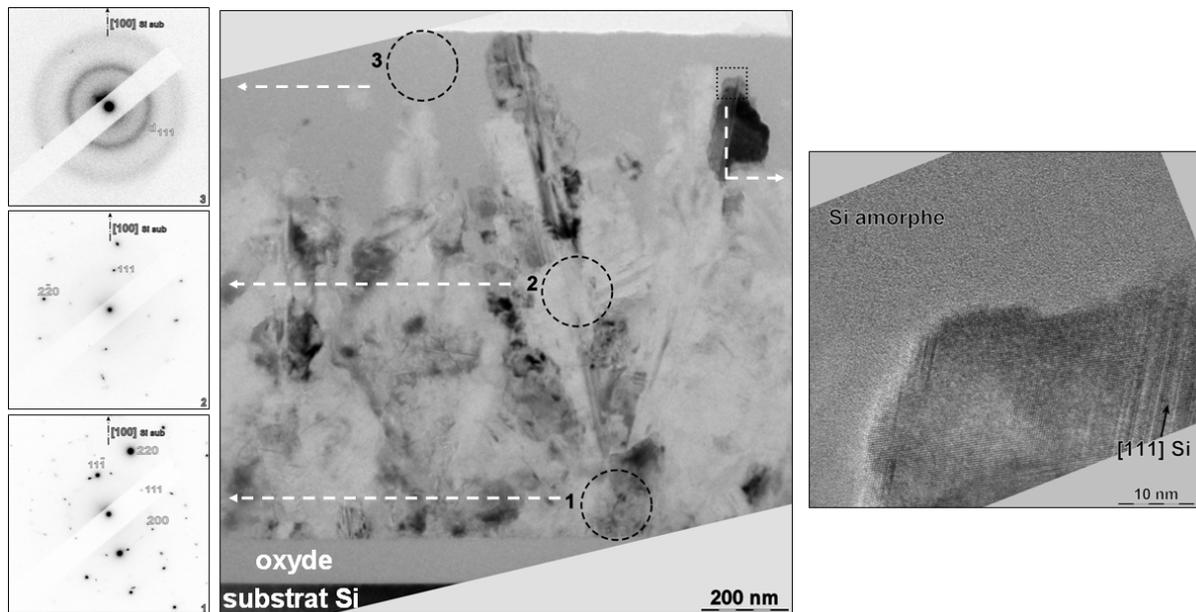


FIGURE 8.16 – Présentation des analyses SAED et Haute Résolution du film déposé à  $P_{dép} = P_1$  mTorr,  $T_{dép} = T_1$  °C et  $\gamma_{PH_3} = \gamma_2$ .

Les clichés SAED ont été réalisés dans chacune des phases. Les résultats obtenus confirment que les premiers micromètres de croissance sont polycristallins (taches SAED bien définies) alors que la zone supérieure du dépôt est amorphe (cercles diffus). L'analyse Haute-Résolution pratiquée à l'interface polycristallin-amorphe confirme par ailleurs l'absence d'organisation du réseau cristallin dans la phase supérieure du dépôt. Ces analyses confirment par conséquent que la déformation des plaques PICS2 évolue brusquement lorsque le film passe de phase polycristalline à phase mixte.

Aussi, afin de réaliser des dépôts qui permettent la poursuite du procédé, il convient de se placer « au dessus » des conditions de transition phase mixte - phase polycristalline. Toutefois, de telles conditions, nous l'avons vu, entraînent un dépôt dont les uniformités en épaisseur et en dopage sont d'autant plus dégradées que l'on s'éloigne du point de transition. Il est par ailleurs nécessaire d'appliquer un recuit à haute température afin de limiter la déformation des plaques. Compte tenu de ces résultats, il est possible de définir les conditions de dépôt applicables sur plaques PICS2 pour lesquelles la déformation après recristallisation à  $T_{rec} = T_8$  °C est acceptable d'un point de vue industriel. Ces résultats sont synthétisés sur la Figure 8.17.

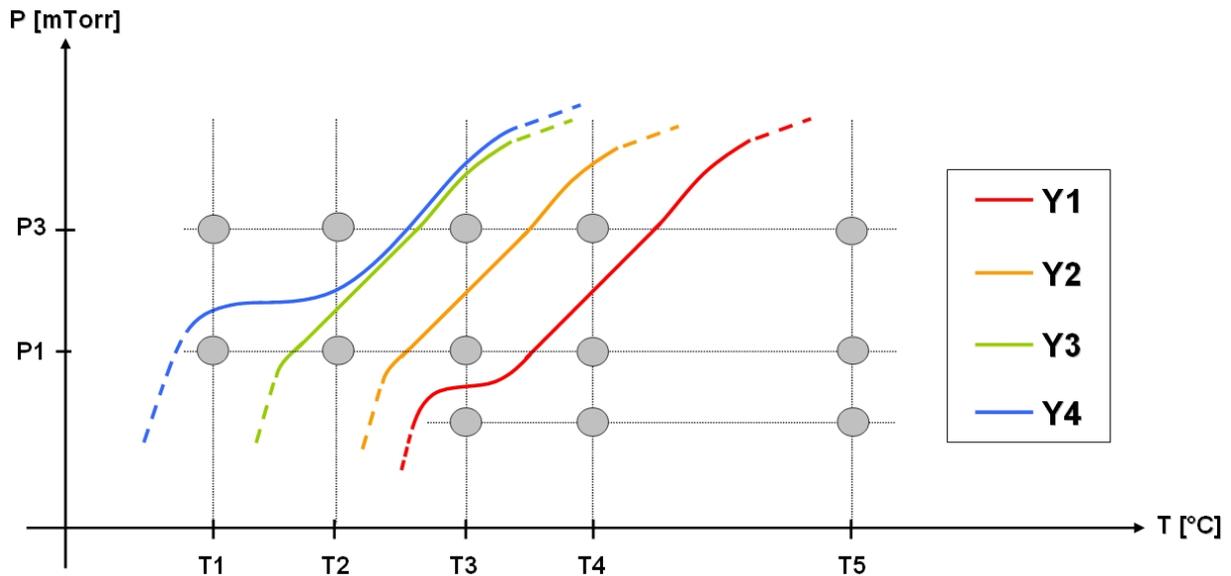


FIGURE 8.17 – Présentation des conditions expérimentales de pression, température et quantité de phosphine applicables lors de la phase de dépôt permettant la fabrication de plaques PICS2 peu ou pas déformées après recristallisation à  $T_{\text{rec}} = T_8$  °C. Mise en évidence de la zone de transition variable en fonction de la quantité de phosphine injectée pendant le dépôt (symbolisée par les lignes de couleurs relatives au rapport de flux en phosphine). De gauche à droite :  $\gamma_{\text{PH}_3} = \gamma_4$ ,  $\gamma_{\text{PH}_3} = \gamma_3$ ,  $\gamma_{\text{PH}_3} = \gamma_2$  et  $\gamma_{\text{PH}_3} = \gamma_1$ . À gauche de ces différentes lignes ( $P_{\text{dép}}$  « forte »,  $T_{\text{dép}}$  « basse »), la phase déposée est mixte (voire amorphe) et les plaques PICS2 fortement déformées. Les conditions pour lesquelles les plaques sont les moins déformées se situent à droite des lignes de couleur ( $P_{\text{dép}}$  « basse »,  $T_{\text{dép}}$  « élevée ») et correspondent aux films réalisés en phase polycristalline.

#### 8.4.7 Corrélation avec le stress résiduel

Afin de prédire le sens de déformation des plaques PICS2, nous avons cherché à établir une corrélation entre le stress de la couche déposée et la déformation mesurée sur plaques PICS2. Pour ce faire, nous avons étudié la courbure des plaques témoins positionnées face aux substrats PICS2 dont la déformation tant après dépôt qu'après recristallisation a été présentée au paragraphe précédent. La méthode utilisée pour caractériser les contraintes est celle dite « des courbures » dont nous avons rappelé le principe au Chapitre 6, page 97. Les analyses ont été réalisées avec l'équipement MX204 qui offre une plus grande précision que le FSM8800, notamment dans le cas de faibles déformations comme c'est typiquement le cas avec des plaques sans structures 3D. Nous rappelons ici que la méthode des courbures nécessite la mesure de deux rayons de courbure : l'un avant tout dépôt, dont le but est de définir une déformation de référence (cas d'un film dont la contrainte est nulle) ainsi qu'une mesure après dépôt. La différence de ces deux rayons de courbure permet de s'affranchir de

la déformation initiale de substrat et de ne prendre ainsi en considération que la déformation induite par le film déposé. Les couches de polysilicium étudiées ici ont été déposées par LPCVD et sont donc bifaciales. Il est par conséquent nécessaire de retirer le film en face arrière afin de pouvoir utiliser la méthode des courbures. Cette opération a été effectuée par gravure sèche à l'aide d'une chimie chlorée (Figure 8.18).

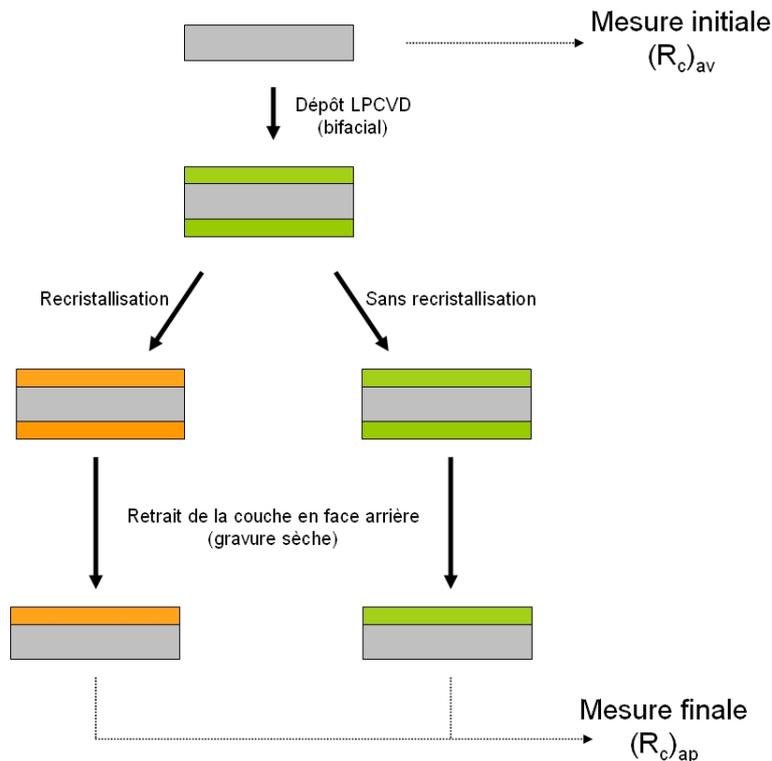


FIGURE 8.18 – Protocole expérimental suivi afin d'utiliser la méthode des courbures pour la détermination du stress résiduel des couches déposées.

#### 8.4.7.1 Cas des films non recristallisés

Nous nous sommes tout d'abord intéressés au cas des dépôts non recristallisés réalisés avec différentes quantités de phosphine injectées. Toutefois, afin de réduire notre domaine d'étude, nous nous sommes limités à la caractérisation des films déposés à pression constante  $P_{\text{dép}} = P_1$  mTorr. Les résultats sont rassemblés sur la Figure 8.19 :

La Figure 8.19 met très clairement en évidence que le stress évolue énormément en fonction des conditions de dépôt. Il apparaît notamment qu'il existe des conditions de transition pour lesquelles le stress passe de fortement compressif à fortement tensile. Ainsi, pour les films

faiblement dopés  $\gamma_{\text{PH}_3} = \gamma_2$ , on note que la contrainte passe de compressive ( $\sigma \approx -400$  MPa) à tensile ( $\sigma \approx +250$  MPa) dans la gamme de température comprise entre  $T_1$  °C et  $T_3$  °C. Cette zone de transition est également observable dans le cas des films moyennement dopés ( $\gamma_{\text{PH}_3} = \gamma_3$ ) mais celle-ci prend place à une température inférieure (entre  $T_1$  °C et  $T_2$  °C). Enfin, dans le cas des couches fortement dopées *in-situ* ( $\gamma_{\text{PH}_3} = \gamma_4$ ), le stress mesuré reste fortement compressif quelle que soit la température de dépôt. Notre étude démontre par conséquent que la température de transition  $T_{\text{trans}}$  pour laquelle la contrainte change de signe est une fonction de la quantité de phosphine injectée pendant la phase de dépôt.

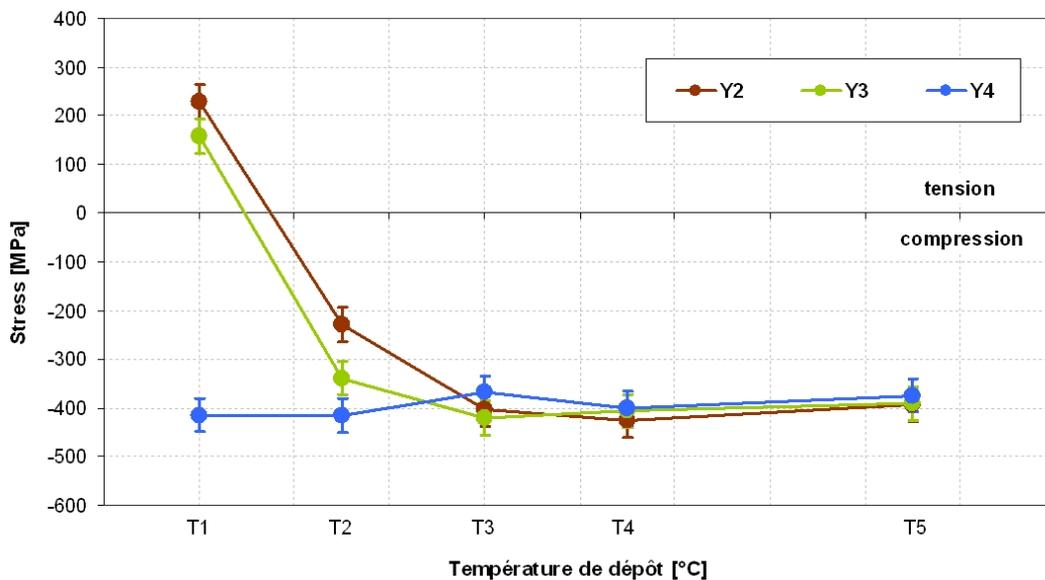


FIGURE 8.19 – Stress résiduel déterminé par la méthode des courbures dans le cas de films réalisés à différentes températures  $T_{\text{dép}}$  et quantités de phosphine  $\gamma_{\text{PH}_3}$ . Condition expérimentales fixe : pression  $P_{\text{dép}} = P_1$  mTorr. Variable principale : quantité de phosphine  $\gamma_{\text{PH}_3}$ . Variable secondaire : température de dépôt  $T_{\text{dép}}$ . Cas des films non recristallisés. Mise en évidence d’une température de transition dépendante de la quantité de phosphine utilisée lors du dépôt. Mesures réalisées sur toutes les plaques à raison de deux plaques par modulation.

Par comparaison directe des températures de transitions déterminées lors de l’étude du phénomène de *warping* des substrats PICS2, nous pouvons constater que celles-ci sont identiques aux température de transitions correspondant à un changement de signe de la contrainte. Par conséquent, nous pouvons affirmer que l’extrême déformation tensile des plaques PICS2 observées après dépôt « en dessous » des conditions de transitions est due à une modification de la contrainte du film qui passe de compressive à tensile. Par ailleurs, nous rappelons que cette évolution de la contrainte avec les conditions de dépôt semble être la

conséquence de la modification de la structure cristalline du matériau qui passe de polycristalline à amorphe. Dans la grande majorité des cas évalués, il y a donc une bonne corrélation entre le stress de la couche de polysilicium déposée et la déformation des plaques PICS2 de type RC4714 :

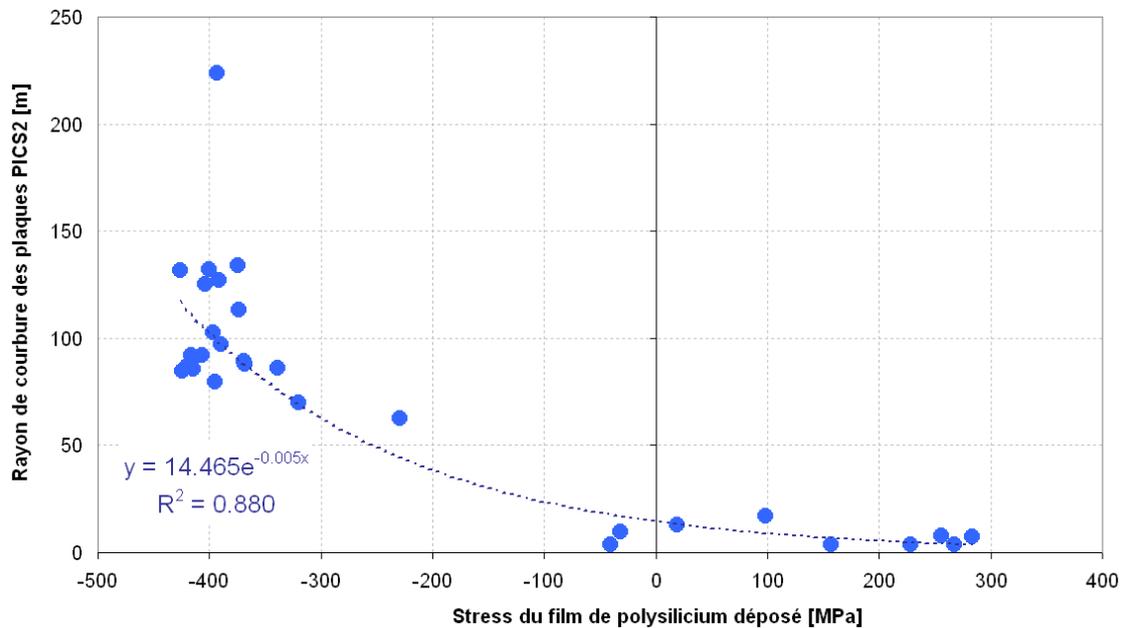


FIGURE 8.20 – Corrélation entre le stress de la couche de polysilicium déposée et la déformation des plaques PICS2. Cas des films non recristallisés.

#### 8.4.7.2 Cas des films recristallisés

Parallèlement à ces travaux, nous avons réalisé une étude tout à fait similaire sur les films recristallisés. Nous avons tout d'abord caractérisé le cas de films recuits à plusieurs températures différentes (Figure 8.21) puis nous avons caractérisé l'évolution de la contrainte après recristallisation à  $T_{\text{rec}} = T_8$  °C en faisant varier les conditions de dépôt (Figure 8.22).

Les Figures 8.21 et 8.22 démontrent que la contrainte des films recristallisés est extrêmement faible (comprise entre  $-50$  MPa et  $+50$  MPa) et qu'elle ne varie pas quelles que soient les conditions de dépôt et de recristallisation. Or, d'après l'étude précédente, la déformation des plaques PICS2 est tout d'abord une fonction des conditions appliquées lors de la phase de dépôt mais également de la température de recristallisation. Par conséquent, la corrélation précédemment établie entre le stress du film et la courbure de plaque PICS2 disparaît dès lors qu'il s'agit de films recristallisés.

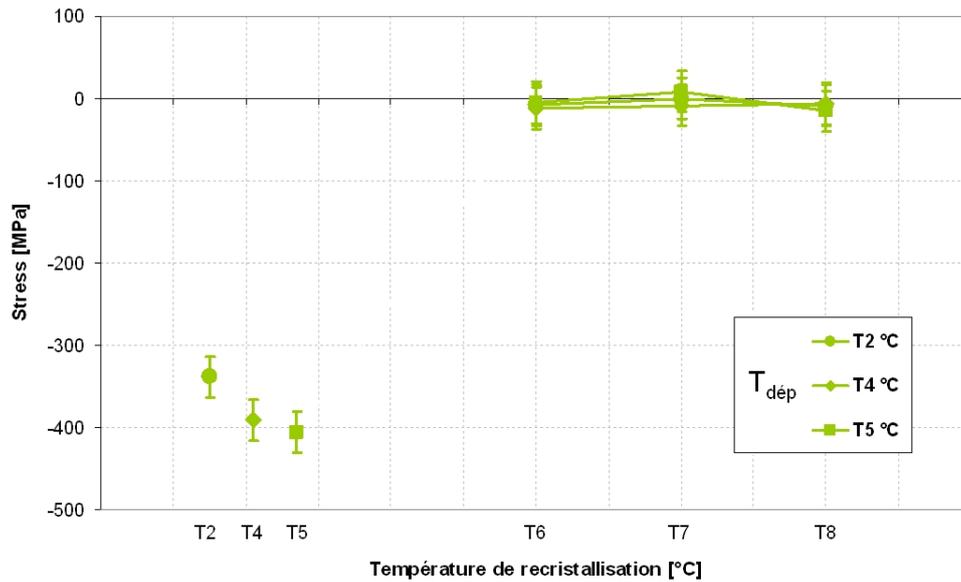


FIGURE 8.21 – Évolution du stress des films de polysilicium en fonction de la température de recristallisation. Paramètre fixe :  $P_{\text{dép}} = P_1$  mTorr et quantité de phosphine  $\gamma_{\text{PH}_3} = \gamma_3$ . Variable : température de dépôt  $T_{\text{dép}}$  : (○) =  $T_2$  °C, (◇) =  $T_4$  °C, (□) =  $T_5$  °C et température de recristallisation  $T_{\text{rec}}$ . Mesures réalisées sur toutes les plaques à raison de 2 plaques par modulation.

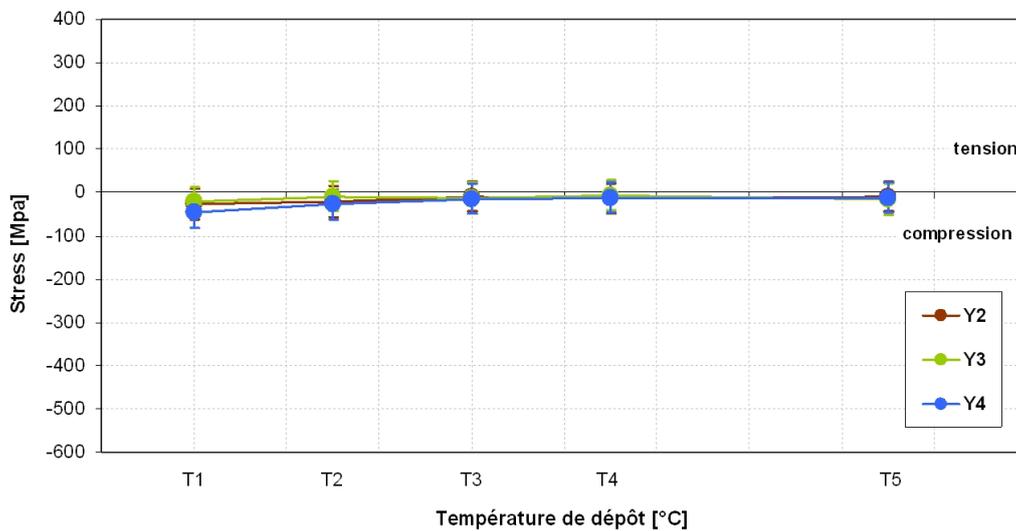


FIGURE 8.22 – Stress résiduel déterminé par la méthode des courbures dans le cas de films recristallisés à  $T_{\text{rec}} = T_8$  °C et réalisés à différentes températures  $T_{\text{dép}}$  et quantités de phosphine  $\gamma_{\text{PH}_3}$ . Condition expérimentale fixe : pression  $P_{\text{dép}} = P_1$  mTorr. Variable principale : quantité de phosphine  $\gamma_{\text{PH}_3}$ . Variable secondaire : température de dépôt  $T_{\text{dép}}$ . Mesures réalisées sur toutes les plaques à raison de deux plaques par modulation.

### 8.4.7.3 Conclusion

Afin d'expliquer l'origine de la déformation des plaques PICS2, nous avons caractérisé la contrainte des films de polysilicium en fonction des conditions de dépôt et de recristallisation.

L'étude des films non recristallisés révèle qu'il existe des conditions de transitions pour lesquelles la contrainte des films de polysilicium évolue fortement et passe de compressive à tensile. Cette transition compression/tension correspond parfaitement à la transition phase polycristalline/phase mixte de la morphologie du dépôt. L'évolution de la contrainte résiduelle des films non recristallisés est donc la conséquence de l'évolution de la morphologie du film. La comparaison directe entre la variation de la contrainte et celle de la courbure des plaques PICS2 indique qu'il existe une excellente corrélation entre ces deux paramètres : on observe en effet que la déformation des plaques PICS2 passe de faiblement à fortement tensile dès lors que la contrainte passe de fortement compressive à fortement tensile. L'évolution de la courbure des plaques PICS2 avec les conditions de dépôt apparaît donc comme la conséquence de l'évolution de la contrainte résiduelle qui est elle-même une fonction de la phase cristalline déposée.

L'étude des films recristallisés nous apprend que l'opération de recuit entraîne une modification majeure de la contrainte des couches de polysilicium. Ainsi, quelles que soient les conditions de dépôt ( $P_{\text{dép}}, T_{\text{dép}}, \gamma_{\text{PH}_3}$ ) ou de recristallisation ( $T_{\text{rec}}$ ), la contrainte résiduelle est ramenée vers une valeur quasi nulle comprise entre  $-50$  MPa et  $+50$  MPa. La comparaison de ces valeurs avec la courbure des plaques PICS2 à l'issue du recuit montre que la corrélation établie entre ces deux paramètres n'existe plus dans le cas de films recristallisés.

D'après ces analyses, la présence de structures 3D semblent être un frein à la relaxation des contraintes par recristallisation. En effet, quel que soit le budget thermique sur plaques témoins, les substrats retrouvent leur déformation initiale (celle qu'ils avaient avant dépôt) à l'issue de l'étape de recristallisation. Dans le cas de plaques PICS2, seuls les substrats dont le film a été déposé en phase polycristalline puis recristallisé à  $T_{\text{rec}} = T_8$  °C retrouvent leur déformation initiale. Les plaques PICS2 recristallisées à des températures inférieures présentent une forte déformation compressive, signe d'une relaxation incomplète des contraintes résiduelles. Par ailleurs, les films déposés en phase mixte ou amorphe entraînent une déformation des plaques PICS2 extrêmement tensile après dépôt qui s'intensifie sous l'effet du recuit. Ainsi, les plaques dont les films sont déposés en phase mixte ou amorphe ne retrouvent pas leur courbure initiale après recristallisation. Il apparaît donc que la présence de structures tri-

dimensionnelles empêche la relaxation des contraintes tensiles alors qu'elle ne fait que freiner la relaxation des contraintes compressives. Ceci semble indiquer que les modes de relaxation des films amorphes ou mixtes et des couches polycristallines sont différents.

Afin de vérifier ces diverses hypothèses, il conviendrait d'étudier la contrainte résiduelle par le biais de techniques d'analyse plus fines que la méthode des courbures. En effet, cette dernière ne permet pas de décorrélérer la contribution du stress thermique de celle du stress intrinsèque car cette méthode caractérise la contrainte d'un point de vue macroscopique. Une caractérisation par diffraction des rayons X permettrait sans doute de mettre plus en lumière l'évolution de la contrainte intrinsèque du matériau en insistant sur les variations microscopiques de celle-ci induites par les modifications de la morphologie du dépôt. Cependant, une telle étude se limiterait au cas des films déposés en phase cristalline car l'absence de plans cristallins dans les films amorphes empêche une étude par diffraction.

## 8.5 Conclusion générale de l'étude sur le triplet

$$\{ P_{\text{dép}} ; T_{\text{dép}} ; \gamma_{\text{PH3}} \}$$

Dans le but d'améliorer les conditions de procédé utilisées dans la réalisations des films de polysilicium dopés *in-situ* phosphore sur des structures tridimensionnelles à fort rapport d'aspect, nous avons réalisé une étude approfondie sur les principaux indicateurs que sont l'uniformité de l'épaisseur des films (étendue du phénomène de *Bull's Eye*), l'uniformité du dopage (en termes de résistances carrées) et l'importance de la déformation des plaques (dans le cas de substrats PICS2 de type RC4714) et ce, tant après dépôt qu'après recristallisation. À cette fin, nous avons caractérisé l'évolution de chacun de ces indicateurs en fonction des paramètres de dépôt ( $P_{\text{dép}}$ ,  $T_{\text{dép}}$  et  $\gamma_{\text{PH}_3}$ ) et de recristallisation ( $T_{\text{rec}}$ ).

Cette étude globale révèlent qu'il existe des conditions de dépôt inter-dépendantes pour lesquelles on observe de brusques variations de l'ensemble des indicateurs. L'information capitale qui émane de ces expériences et que ces conditions de transitions ( $P_{\text{trans}}$ ,  $T_{\text{trans}}$  et  $\gamma_{\text{trans}}$ ) s'avèrent être les mêmes pour chacun des indicateurs étudiés. Ainsi, « au dessus » des conditions de transitions ( $P_{\text{dép}}$  « basse »,  $T_{\text{dép}}$  « élevée » et  $\gamma_{\text{PH}_3}$  « importante »), le phénomène de *Bull's Eye* est étendu, la déformation des plaques est limitée et les non-uniformités de dopage sont grandes. À l'opposé, « en dessous » des conditions de transitions ( $P_{\text{dép}}$  « élevée »,  $T_{\text{dép}}$  « faible » et  $\gamma_{\text{PH}_3}$  « limitée »), l'effet *Bull's Eye* disparaît, l'uniformité de dopage après recristallisation est exceptionnellement bonne mais la déformation des plaques est telle (tant

après dépôt qu'après recuit) qu'elle les condamne au rebut. L'analyse de la microstructure par MET des films non recristallisés révèle que les couches déposées « en deça » des conditions de transitions présentent une morphologie mixte amorphe-polycristalline alors qu'elle est intégralement polycristalline « au dessus » des conditions de transitions. Nous mettons par conséquent en évidence que ces conditions particulières délimitent les domaines pour lesquels la phase cristalline déposée passe d'amorphe à mixte puis polycristalline.

Nos travaux démontrent ainsi qu'il n'est pas possible d'améliorer simultanément chacun des indicateurs sur les plaques PICS2 et qu'il est donc nécessaire de réaliser un compromis. Ainsi, afin de fabriquer les films les moins résistifs et les plus uniformes possibles (en termes de dopage) tout en limitant la déformation des plaques, il est nécessaire de pratiquer une étape de recristallisation à haute température ( $T_{\text{rec}} \approx T_8$  °C). Cependant, dans la mesure où les propriétés des films sont avant tout conditionnées par les valeurs prises par les paramètres de dépôt, et ce, même après l'application d'une recristallisation, il convient également de choisir ces derniers avec précautions. Comme la possibilité d'acheminer les plaques tant après dépôt qu'après recristallisation est la condition *sine qua non* au bon déroulement du procédé, le film doit être réalisé en phase polycristalline ce qui d'après nos travaux, semble signifier que l'on se place nécessairement dans une régime limité par le transport de masse (LTM). Toutefois, il est possible de fortement limiter les non-uniformités (en épaisseur et en dopage) sans pour autant détériorer la déformation des plaques à condition d'utiliser des conditions de dépôt à la limite des conditions de transitions.

Il faut cependant garder à l'esprit que les objectifs de notre étude sont d'améliorer les uniformités de dépôt et de dopage mais également d'augmenter la productivité de l'opération de dépôt. Or, ces essais n'ont été réalisés que sur un nombre limité de substrats (quatre plaques PICS2 par triplet  $\{P_{\text{dép}}, T_{\text{dép}}, \gamma_{\text{PH}_3}\}$  évalué), qui de plus, étaient positionnés face à des témoins (et non face à une autre plaque PICS2 comme c'est le cas en production). Par conséquent, le choix des paramètres de dépôt doit également prendre en considération la « capacité » du triplet choisi à « tenir » une charge d'au moins 25 plaques PICS2.

Afin d'éviter tout risque de transition phase polycristalline/phase mixte, nous avons privilégié le rapport de flux  $\gamma_{\text{PH}_3} = \gamma_4$ . De plus, un tel rapport de flux met en œuvre une grande quantité de phosphine ce qui permet d'envisager des dépôts sur un nombre important de substrats PICS2 sans risque de déplétion en gaz réactifs le long de la charge. Afin d'assurer une vitesse de dépôt relativement élevée sans que la réactivité des gaz ne nuisent à l'uniformité de l'épaisseur et des résistances carrées, nous avons opter pour une pression de dépôt rela-

tivement faible ( $P_{\text{dép}} = P_1$  mTorr) et une température élevée ( $T_{\text{dép}} = T_5$  °C). Enfin, en vue d'améliorer les propriétés électriques des films de polysilicium tout en minimisant la déformation des plaques PICS2, nous avons choisi la température de recristallisation  $T_{\text{rec}} = T_8$  °C. Nous avons par la suite décidé d'évaluer ces conditions en production. Cette problématique est l'objet du chapitre suivant.



# Chapitre 9

## Évaluation de nouvelles conditions de production

Les travaux présentés au chapitre précédent nous ont permis de définir un nouveau couple de conditions (recette de dépôt et de recristallisation) offrant un compromis entre les trois problématiques liées au dépôt de polysilicium dopé *in-situ* sur plaques PICS2. Ces conditions sont présentées sur le Tableau 9.1.

<b>CONDITIONS INITIALES</b>	Pression $P_{\text{dép}}$	$P_2$ mTorr	$T_{\text{rec}}$ $T_7$ °C
	Température $T_{\text{dép}}$	$T_5$ °C	
	Quantité de $\text{PH}_3$ $\gamma_{\text{PH}_3}$	$\gamma_5$	
	Flux total $\phi_{\text{total}}$	$\phi_1$ sccm	
<b>CONDITIONS ÉVALUÉES</b>	Pression $P_{\text{dép}}$	$P_1$ mTorr	$T_{\text{rec}}$ $T_8$ °C
	Température $T_{\text{dép}}$	$T_5$ °C	
	Quantité de $\text{PH}_3$ $\gamma_{\text{PH}_3}$	$\gamma_4$	
	Flux total $\phi_{\text{total}}$	$\phi_2$ sccm	

TABLE 9.1 – Présentation du couple de conditions initiales et du couple à évaluer.

Afin d'évaluer ces conditions en production, nous avons réalisé une étude en fonction de la quantité de plaques PICS2 RC4714 insérées dans le four. Nous avons ainsi caractérisé l'uniformité des dépôts en termes d'épaisseur puis de résistance carrée sur des charges de 12, 25 et 50 plaques. Nous nous sommes enfin intéressés à la déformation des substrats pendant le procédé.

## 9.1 Uniformité de l'épaisseur déposée

### 9.1.1 Étude sur une charge de 12 plaques PICS2

Nous avons débuté notre évaluation en production en caractérisant l'épaisseur des films réalisés avec 12 plaques PICS2 chargées en fin de nacelle N°3. Les résultats sont présentés sur la Figure 9.1.

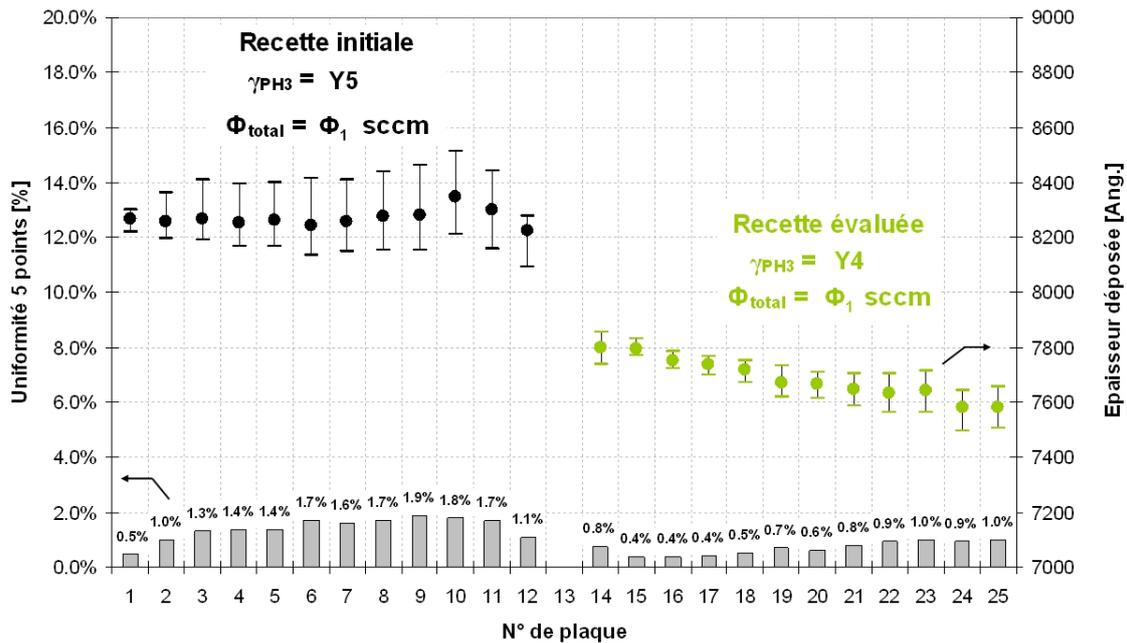


FIGURE 9.1 – Évolution de l'épaisseur déposée sur une charge de 12 plaques PICS2 RC4714 en fonction du programme de dépôt employé. L'uniformité en épaisseur (mesurée sur toutes les plaques à raison de 5 mesures par plaque) est également reportée. Mise en évidence d'une légère augmentation de l'épaisseur le long de la charge ( $\approx + 200 \text{ \AA}$ ) ainsi que d'une réduction importante des non-uniformités intra- (1,4 % à 0,7 %) et inter-plaque (2,5 % à 2,3 %) avec le programme évalué.

Ces mesures démontrent que les conditions choisies permettent de réaliser un dépôt dont les non-uniformités sont inférieures à celle mesurées lorsque les conditions initiales sont utilisées. Ainsi, les uniformités moyennes intra- (sur une plaque) et inter-plaque (sur toute la charge évaluée) basées sur les mesures d'épaisseur aux 5 PCM passent respectivement de 1,4 % à 0,7 % et de 2,5 % à 2,3 %. Ce nouveau programme permet par conséquent d'améliorer l'uniformité des films réalisés et simplifie ainsi le suivi de production de par ces meilleures « performances ».

Ces résultats concordent avec les travaux réalisés au chapitre précédent. Ainsi, même

sur une quantité élevée de plaques PICS2, une réduction de la pression de dépôt et de la quantité de phosphine s'accompagne d'une amélioration significative de l'uniformité du dépôt. Toutefois, ces mesures montrent que l'épaisseur moyenne augmente légèrement le long de la charge ( $\approx + 200 \text{ \AA}$ ), ce qui a pour conséquence de dégrader l'uniformité inter-plaque. Pour réduire ce phénomène, il conviendrait par exemple d'appliquer un gradient de température sur les enroulements chauffants de manière à limiter la réactivité des gaz en fin de charge.

## 9.1.2 Étude sur une charge de 25 plaques PICS2

### 9.1.2.1 Essai à flux modéré

Nous avons poursuivi notre étude en caractérisant le profil de l'épaisseur déposée dans le cas d'une charge de 25 plaques PICS2 de type RC4714 positionnées sur la nacelle N°3. Les résultats sont présentés sur la Figure 9.2.

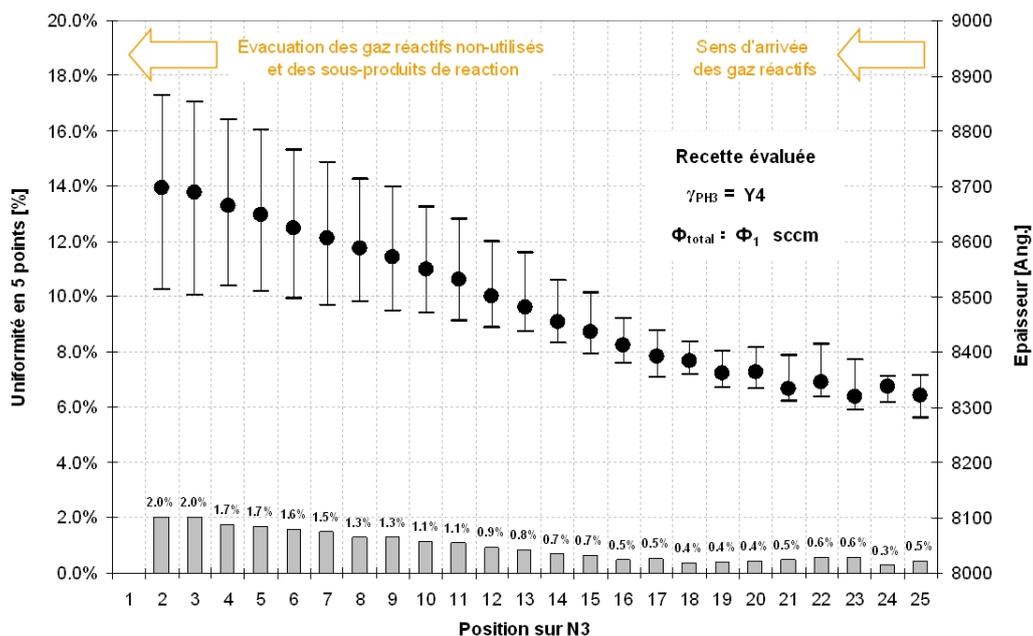


FIGURE 9.2 – Évolution de l'épaisseur déposée sur une charge de 25 plaques PICS2 de type RC4714 à l'aide de la nouvelle recette de dépôt mise au point ( $P_{\text{dép}} = P_1 \text{ mTorr}$ ,  $T_{\text{dép}} = T_5 \text{ °C}$ ,  $\gamma_{\text{PH}_3} = \gamma_4$  et  $\phi_{\text{total}} = \phi_2 \text{ sccm}$ ). Mise en évidence de l'augmentation progressive et simultanée de l'épaisseur (+ 375 Å en moyenne) ainsi que des non-uniformités du dépôt (multipliées par 4 : de  $\approx 0,5 \%$  à  $\approx 2,0 \%$ ) le long de la charge. Mesures réalisées sur un lot de 25 plaques à raison de 5 mesures par plaque.

Cette expérience révèle que l'épaisseur déposée varie selon la position des plaques sur la nacelle. Ainsi, les plaques qui « voient » les gaz réactifs en premier (i.e. positionnées en fin

de nacelle) présentent une épaisseur nettement inférieure à celles qui les « voient » en dernier (i.e. positionnées en début de nacelle). Cette augmentation d'épaisseur le long de la charge s'accompagne d'une élévation simultanée des non-uniformités qui peuvent être multipliées par 4. De tels résultats semblent être la conséquence d'un épuisement de la phosphine le long de la charge tel que celui rencontré lors de nos essais sur le phénomène de *Bull's Eye* à différents rapports de flux  $\gamma_{\text{PH}_3}$ . En effet, d'après la littérature, un défaut en phosphine vient modifier la cinétique de dépôt et entraîne ainsi une augmentation de la vitesse de dépôt dans la zone de déplétion. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons mesuré les résistances carrées au cours du procédé. Parallèlement à ces travaux, nous avons évalué l'effet d'une augmentation de flux total sur ce phénomène.

### 9.1.2.2 Essai à fort flux

Afin de réduire les non-uniformités, nous avons décidé d'évaluer l'impact d'une augmentation du flux total des espèces gazeuses sur l'épaisseur déposée. Pour ce faire, nous avons augmenté les débits de silane  $\phi_{\text{SiH}_4}$  et de phosphine  $\phi_{\text{PH}_3}$  tout en gardant le rapport des flux  $\frac{\phi_{\text{PH}_3}}{\phi_{\text{SiH}_4}}$  constant. Par ailleurs, afin de ne pas modifier la résistivité des films déposés, pression et température de dépôt sont restés inchangés. Les résultats de cette étude sont présentés sur la Figure 9.3.

La Figure 9.3 démontre qu'une augmentation de flux total permet de réduire le phénomène d'augmentation d'épaisseur le long de la charge, notamment sur les plaques positionnées en début de nacelle (les dernières à « voir » les gaz). Pour autant, l'augmentation de flux n'a pas que des avantages car un apport en gaz réactifs trop élevé dégrade l'uniformité mesurée sur les plaques positionnées en fin de nacelle (les premières à « voir » les gaz, à droite sur l'essai N°3). Ainsi, afin de limiter la quantité de gaz introduite par opération de dépôt tout en cherchant à uniformiser le profil de l'épaisseur, la recette à flux intermédiaire ( $\phi_{\text{total}} = \phi_3$  sccm) présente un excellent compromis. Sur un lot de 25 plaques PICS2 RC4714, cette recette offre de bonnes « performances » en termes d'uniformité avec respectivement 1,0 % et 2,3 % pour les uniformités intra- et inter-plaque.

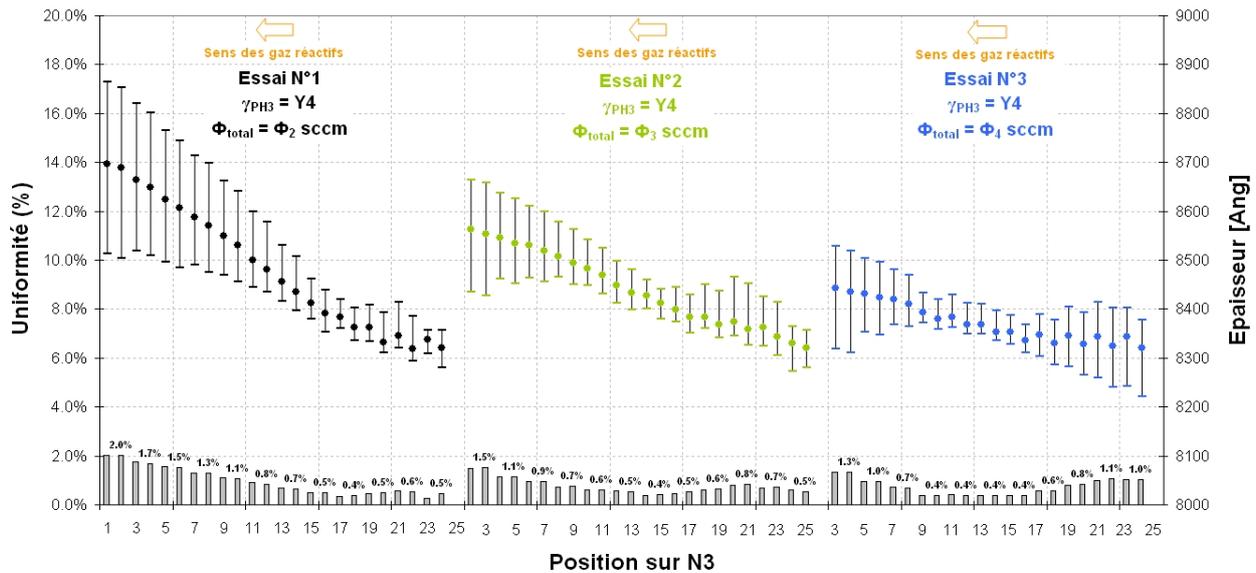


FIGURE 9.3 – Évolution de l’épaisseur déposée sur une charge de 25 plaques PICS2 de type RC4714 à dilution constante ( $\gamma_{PH_3} = \gamma_4$ ) pour trois valeurs de flux total différentes :  $\phi_{total\ n^{\circ}1} = \phi_2$  sccm (à gauche),  $\phi_{total\ n^{\circ}2} = \phi_3$  sccm (au centre) et  $\phi_{total\ n^{\circ}3} = \phi_4$  sccm (à droite). Pour chaque flux, les essais ont été réalisés sur un lot différent comportant 25 plaques. L’augmentation de l’épaisseur le long de la charge diminue avec une augmentation du flux : + 380 Å avec  $\phi_{total} = \phi_2$  sccm, + 240 Å avec  $\phi_{total} = \phi_3$  sccm et + 125 Å avec  $\phi_{total} = \phi_4$  sccm. Mesures réalisées sur l’intégralité des plaques à raison de 5 points de mesure par plaque.

### 9.1.3 Étude sur une charge de 50 plaques PICS2

Le dernier essai porte sur l’étude du profil en épaisseur dans le cas d’une charge de 50 plaques PICS2. Pour cette expérience, nous n’avons pas utilisé le programme à flux modéré mais avons directement évalué celui à fort flux. Les lots PICS2 étaient positionnés sur les nacelles N°2 et N°3. Les résultats sont présentés sur la Figure 9.4.

Cet essai met en évidence une forte dégradation de l’épaisseur déposée en fonction de la position des plaques sur la charge. Les plaques positionnées sur la nacelle standard (i.e. nacelle N°3, utilisée lorsqu’un seul lot de 25 plaques est chargé, en noir sur la Figure 9.4), présentent un profil en épaisseur qui varie peu. En effet, l’écart sur l’épaisseur moyenne déposée entre la première et la dernière plaque de cette nacelle est de l’ordre de 100 Å. Il est intéressant de noter que les résultats obtenus sur la nacelle N°3 sont assez similaires à ceux obtenus sur cette même nacelle lorsqu’un seul lot de 25 plaques est chargé (cf « Essai N°2 », au centre sur la Figure 9.3). En effet, la seule différence est que l’on note une légère diminution de l’épaisseur déposée dans le sens de l’arrivée des gaz (- 100 Å) et non une augmentation (+ 240 Å). L’uniformité tant intra-plaque qu’inter-plaque est très similaire à celle relevée

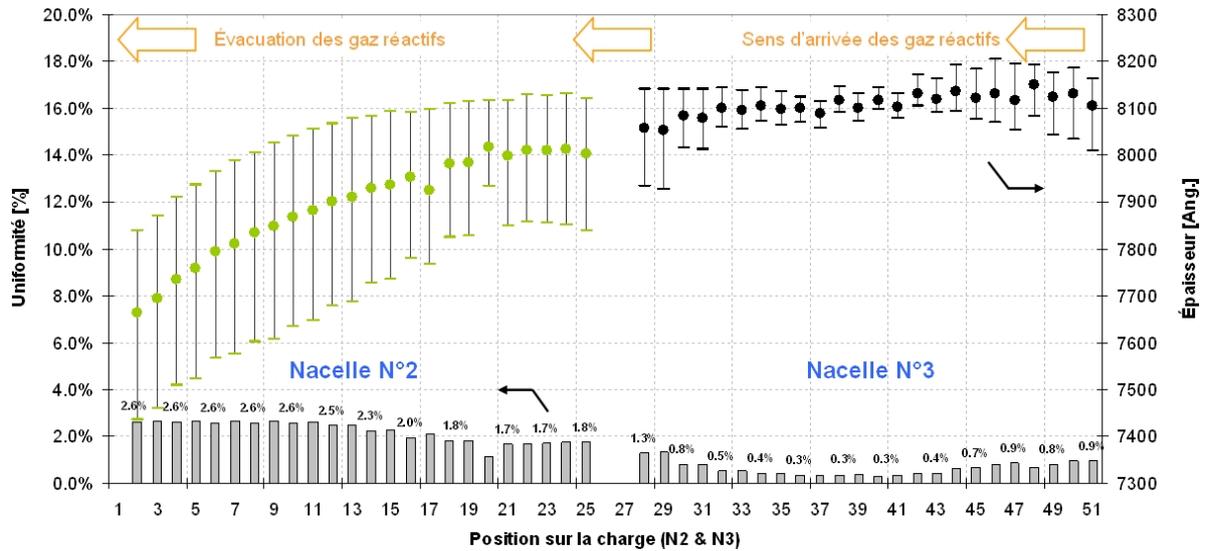


FIGURE 9.4 – Évolution de l'épaisseur déposée dans le cas d'une charge de 50 plaques PICS2 de type RC4714 réparties sur N2 (à gauche) et N3 (à droite) avec le nouveau programme de dépôt. Mise en évidence sur les plaques positionnées en début de charge (N2) de la forte dégradation de l'uniformité du film tant intra-plaque (0,6 % sur N3, 2,2 % sur N2) qu'inter-plaque (1,7 % sur N3, 4,4 % sur N2) et d'une chute de l'épaisseur déposée (8100 Å sur N3, 8000 Å fin N2 et 7650 Å début N2). Mesures réalisées sur l'intégralité des plaques à raison de 5 mesures par plaques.

dans le cas d'une charge de 25 plaques. Ainsi, le positionnement d'un lot supplémentaire sur la nacelle N°2 n'a qu'une faible influence tant sur l'épaisseur que sur l'uniformité du film déposé sur la nacelle N°3.

Les résultats obtenus sur la nacelle N°2 (à gauche) sont beaucoup plus dispersés que ceux obtenus sur la nacelle N°3. On note tout d'abord une nette différence en termes d'uniformité entre les plaques positionnées en fin de nacelle N°2 et début de nacelle N°3 (pourtant uniquement espacées de quelques millimètres) puis une augmentation forte et continue des non-uniformités intra-plaque jusqu'à une valeur limite d'environ 2,6 %. Cette dégradation de l'uniformité du dépôt s'accompagne d'une réduction importante ( $\approx 350 \text{ \AA}$ ) de l'épaisseur moyenne déposée, qui diminue de façon continue, dans le sens d'arrivée des gaz réactifs. Nous avons émis comme hypothèse que ce phénomène pouvait être lié à une mauvaise régulation de la température.

## 9.2 Uniformité de la résistance carrée

### 9.2.1 Cas d'une charge de 12 plaques PICS2

Les résultats présentés sur la Figure 9.5 ont été mesurés en fin de procédé, lors de l'évaluation PCM finale, après recristallisation des films de polysilicium. Nous rappelons ici que le nouveau couple de conditions comprend une étape de recristallisation à  $T_{rec} = T_8$  °C contre  $T_7$  °C en standard.

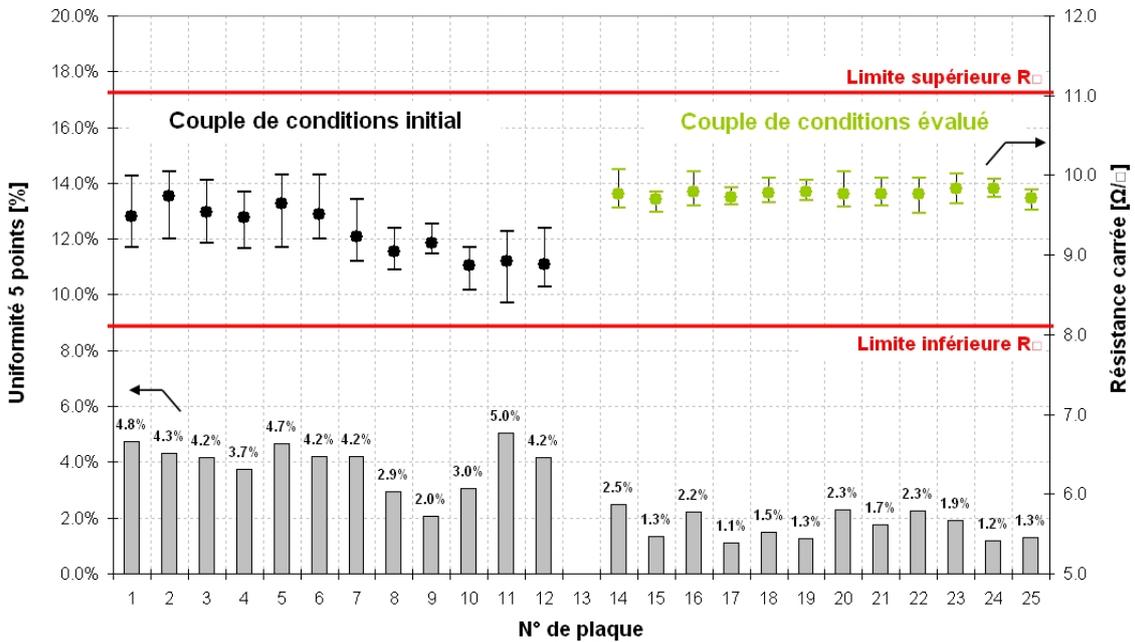


FIGURE 9.5 – Évolution de la résistance carrée sur une charge de 12 plaques PICS2 RC4714 en fonction des conditions de procédé appliquées. L'uniformité de ce paramètre (mesurée sur toutes les plaques à raison de 5 mesures par plaque) est également reportée. Mise en évidence d'une importante réduction des non-uniformités intra-plaque (divisée par deux : de  $\approx 3,5$  % à  $\approx 1,7$  %) et inter-plaque (divisée par trois : de  $\approx 9,0$  % à  $\approx 2,8$  %) lorsque les nouvelles conditions de dépôt et de recristallisation sont appliquées.

Les résultats reportés sur la Figure 9.5 mettent clairement en évidence les améliorations apportées par les nouvelles conditions de dépôt et de recuit. Ce nouveau couple de condition permet ainsi de diviser les non-uniformités inter-plaque par deux et les non-uniformités intra-plaque par trois. Ces résultats confirment notamment l'amélioration des propriétés de conduction grâce à l'application d'une étape de recristallisation à plus haute température.

## 9.2.2 Cas d'une charge de 25 plaques PICS2

### 9.2.2.1 Essai à fort flux

Dans la mesure où les résultats des essais à flux modéré et fort flux sont très similaires, nous ne présentons ici que les résultats de l'essai réalisé avec le flux le plus élevé ( $\phi_{\text{total}} = \phi_3$  sccm). Ces derniers sont présentés sur la Figure 9.6.

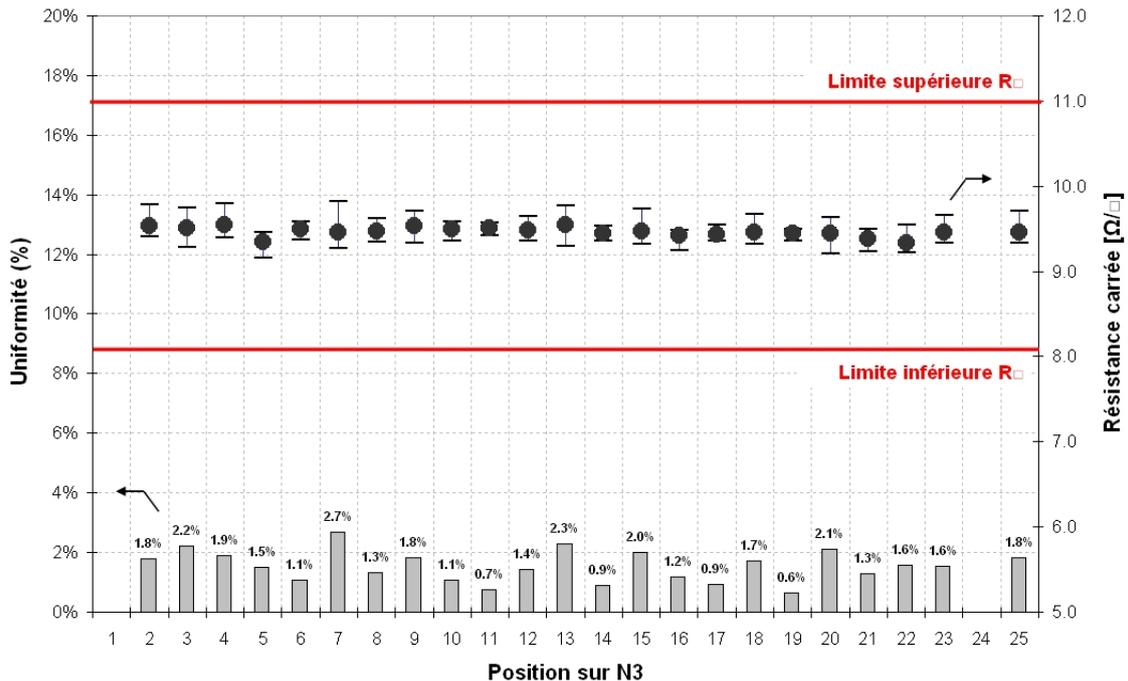


FIGURE 9.6 – Évolution de la résistance carrée sur une charge de 25 plaques PICS2 RC4714 avec le nouveau couple de condition évalué. L'uniformité de ce paramètre (mesurée sur toutes les plaques à raison de 5 mesures par plaque) est également reportée. Ces nouvelles conditions présentent d'excellentes uniformités intra-plaque ( $\approx 1,7\%$ ) et inter-plaque ( $\approx 3,2\%$ ).

Les mesures présentées sur la Figure 9.6 démontrent que le nouveau couple de conditions permet de traiter 25 plaques PICS2 sans détériorer l'uniformité sur les résistances carrées. En effet, les films réalisés dans ces conditions présentent des non-uniformités deux à trois fois moindres que celles obtenues avec l'ancienne recette qui de plus, ne traite que 12 plaques par opération de dépôt. Combinés aux mesures d'épaisseur, ces résultats permettent par ailleurs de caractériser l'évolution de la résistivité le long de la charge. Ainsi, il apparaît que la résistivité croît dans le sens d'arrivée des gaz. Ces résultats confirment par conséquent l'hypothèse d'un appauvrissement en phosphine comme explication de l'augmentation de la vitesse de dépôt le long de la nacelle.

Ces considérations sont en accord avec les résultats expérimentaux relevés dans la littérature. Ainsi, comme nous l'avons déjà expliqué, la présence de structures 3D vient considérablement perturber la cinétique de dépôt. Cette perturbation correspond à une « hyper consommation » des gaz réactifs par les plaques PICS2 dont la conséquence est l'apparition d'un gradient de concentration des espèces gazeuses le long de la nacelle. Or, la vitesse de dépôt, dans le cas d'un film dopé *in-situ* phosphore est fortement impactée par la concentration en phosphine (cf paragraphe 2.2.3, page 54). Ainsi, une infime diminution de la concentration en phosphine en début de nacelle se traduit par une nette augmentation de l'épaisseur déposée sur les plaques positionnées à cet endroit. Si par ailleurs on étudie la vitesse à laquelle se dépose le polysilicium dans le cas de plaques faiblement alimentées en phosphine, on remarque également un phénomène d'appauvrissement qui cette fois est radial. De manière analogue, la vitesse de dépôt en centre de plaque (la dernière zone à « voir » les gaz) est fortement supérieure à celle mesurée plus proche du bord en raison de l'épuisement de la phosphine le long du rayon de la plaque.

### 9.2.3 Cas d'une charge de 50 plaques PICS2

Afin de parfaire notre étude, nous avons également évalué le cas d'une charge de 50 plaques PICS2. Les résultats sont présentés sur la Figure 9.7.

Cette étude met en évidence que la résistance carrée mesurée sur plaque PICS2 varie en fonction de la position des plaques dans le tube pendant la phase de dépôt. Ainsi, les plaques positionnées sur la nacelle N°3 (en noir sur la Figure 9.7) présentent une résistance carrée dont la valeur moyenne augmente légèrement selon le trajet des gaz réactifs. Les plaques chargées sur la nacelle N°2 présentent quant à elles une différence importante en termes de résistance carrée moyenne selon leur position. Ainsi, un écart de  $1,1 \Omega/\square$  est mesuré entre la première et la dernière plaque de la nacelle N°2, soit près de trois fois l'écart mesuré sur N3. Cette forte augmentation de la résistance carrée moyenne le long de la charge s'accompagne d'une nette dégradation de l'uniformité de ce paramètre tant intra-plaque qu'inter-plaque. Afin de faciliter l'interprétation de ces résultats, nous avons représenté la résistivité moyenne mesurée sur ces plaques PICS2 en fonction de leur position respective lors de la phase de dépôt. Pour ce faire, nous avons combiné les mesures présentées sur les Figures 9.4 et 9.7 selon l'Équation (6.3). Les résultats sont présentés sur la Figure 9.8.

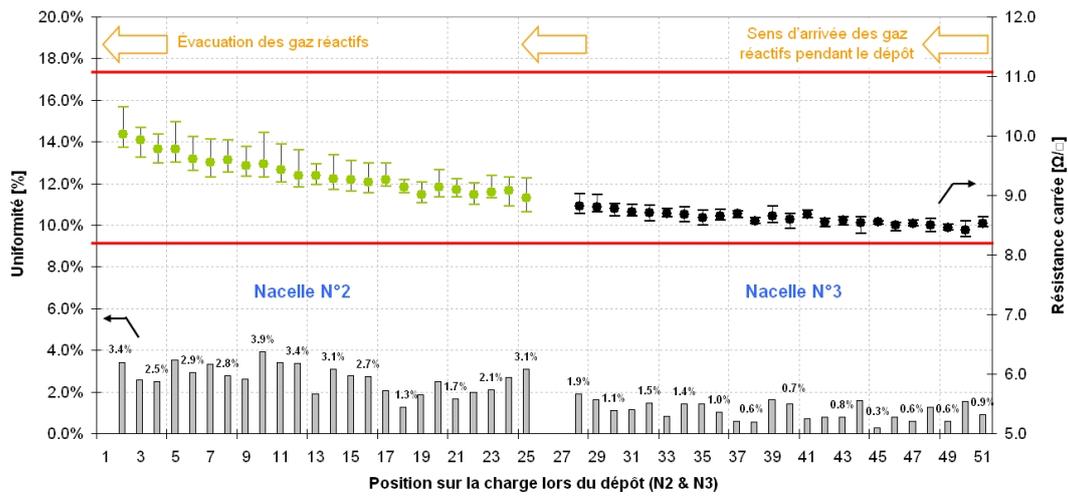


FIGURE 9.7 – Évolution de la résistance carrée dans le cas d’une charge de 50 plaques PICS2 de type RC4714 réparties sur N2 (à gauche) et N3 (à droite) lorsque le nouveau couple de conditions (dépôt et recuit) est utilisé. Mise en évidence sur les plaques positionnées en début de charge (N2) de la forte dégradation de l’uniformité des résistances carrées tant intra-plaque (1,1 % sur N3, 2,7 % sur N2) qu’inter-plaque (4,1 % sur N3, 9,4 % sur N2) et d’une augmentation de la résistance carrée moyenne (+ 1,1  $\Omega/\square$  sur N2, + 0,4  $\Omega/\square$  sur N3). Mesures réalisées sur l’intégralité des plaques à raison de 5 mesures par plaques.

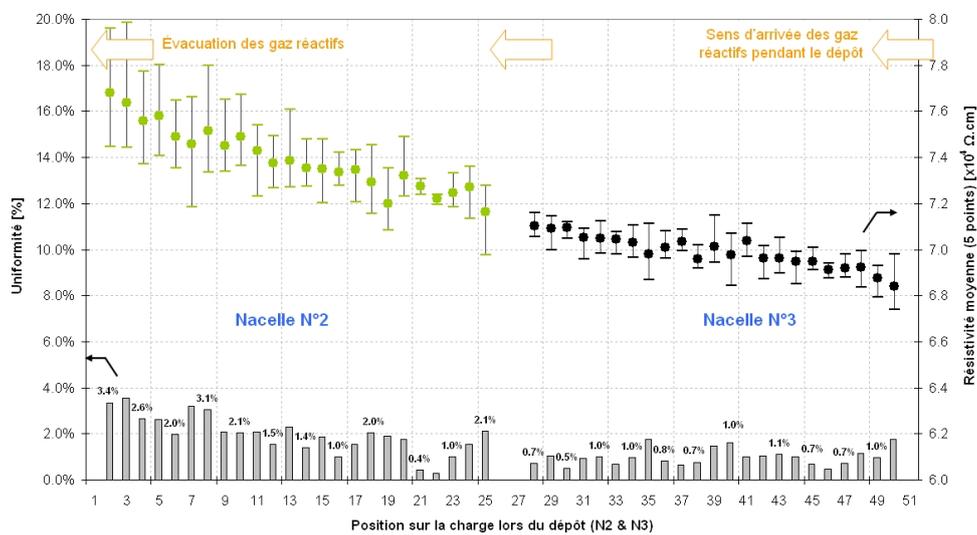


FIGURE 9.8 – Évolution de la résistivité du film déposé dans le cas d’une charge de 50 plaques PICS2 de type RC4714 réparties sur N2 (à gauche) et N3 (à droite) lorsque le nouveau couple de conditions (dépôt et recuit) est appliqué. Mise en évidence pour l’intégralité des plaques d’une augmentation de ce paramètre selon le trajet des gaz réactifs et d’une nette dégradation de l’uniformité de la résistivité sur les plaques positionnées sur la nacelle N°2.

Cette série d'expériences met en évidence que la résistivité du matériau déposé n'est pas constante le long de la charge. Ainsi, il s'avère que les plaques positionnées sur la nacelle N°3 présentent un film dont la résistivité est inférieure à celle mesurée sur les plaques chargées sur N2. Ceci signifie que la quantité de phosphine intégrée au film lors de sa croissance est supérieure au plus près de l'arrivée des gaz. Cependant, dans le cas présent, ce sous-apport en phosphine sur la nacelle N°2 ne s'accompagne pas d'une augmentation de la vitesse de dépôt comme nous l'avons noté sur l'essai à 25 plaques à flux modéré mais se traduit au contraire par une diminution de celle-ci. Par ailleurs, sur cette même nacelle, les non-uniformités du dépôt en épaisseur augmentent fortement et se stabilisent autour de 2,6 %. Il semble donc que sur la nacelle N°2, le dépôt ne se déroule pas selon un modèle d'appauvrissement en phosphine tel que celui évoqué précédemment. Nous attribuons ce phénomène à deux principales raisons.

Tout d'abord, la chute de la vitesse de dépôt peut être due à l'application d'un gradient de température inadapté au niveau des enroulements chauffants. En effet, alors que la nacelle N°3 correspond à la zone de chauffe la plus stable (en centre du four, influencée principalement par Z2), la nacelle N°2 est quant à elle chauffée par les enroulements Z2 et Z3. Durant cette expérience, les consignes de température pour Z2 et Z3 étaient identiques. Ainsi, tout porte à croire que l'application d'une plus grande température en Z3 pourrait augmenter la réactivité des gaz dans cette zone et par conséquent limiter la chute de la vitesse de dépôt voire conduire à une augmentation de celle-ci. Il est donc probable qu'un gradient de concentration en phosphine se soit établi au niveau de la nacelle N°2, entraînant une augmentation vitesse de dépôt et une dégradation importante de l'uniformité du dépôt mais que parallèlement, cette augmentation de vitesse de croissance ait été compensée par le gradient de température défavorable.

En second lieu, la croissance du film peut avoir été fortement perturbée par le dégagement de dihydrogène  $H_2$ , sous-produit de réaction de décomposition du silane (cf Chapitre 2). En effet, en raison de l'importante surface développée par les plaques PICS2, une quantité élevée de dihydrogène est dégagée lors de la phase de dépôt. Or, une augmentation de la concentration en hydrogène conduit à déplacer l'équilibre de la réaction dans le sens de la consommation d'hydrogène, c'est à dire dans le sens inverse du dépôt. Par conséquent, toute élévation importante de la concentration en hydrogène conduit à une diminution de la vitesse de dépôt. Afin d'étudier plus en détail l'impact de chacun des gaz pendant le dépôt, il conviendrait d'installer un équipement capable d'analyser localement la concentration en gaz réactif. Une autre possibilité, sans doute plus aisée à mettre en œuvre, serait d'insérer un équipement à même de caractériser la proportion des différentes espèces gazeuses en sortie

de tube, entre le bâti de dépôt et le système de pompage.

D'un point de vue purement industriel, les résistances fabriquées en polysilicium sont acceptables lorsque deux lots de 25 plaques PICS2 RC4714 sont traités par opération. En effet, les valeurs de résistance carrée mesurées en 5 points, bien que dispersées (notamment concernant le lot positionné sur la nacelle N°2), sont dans les spécifications définies par le cahier des charges. Pour autant, les dispersions sur les valeurs d'épaisseur et de résistance carrée montrent que l'étape est loin d'être maîtrisée ce qui la rend peu compatible, du moins en l'état, avec un procédé industriel. Par conséquent, en vue d'une augmentation de productivité à 50 plaques PICS2 par opération de dépôt, il convient de remanier la recette utilisée.

### 9.3 Évolution de la courbure de plaques

Le dernier critère d'évaluation est celui de la déformation des plaques pendant le procédé. Pour mener à bien cette étude, nous avons procédé à la mesure du rayon de courbure de l'ensemble des plaques à chaque étape clé du procédé PICS2. Les résultats sont présentés sur la Figure 9.9 :

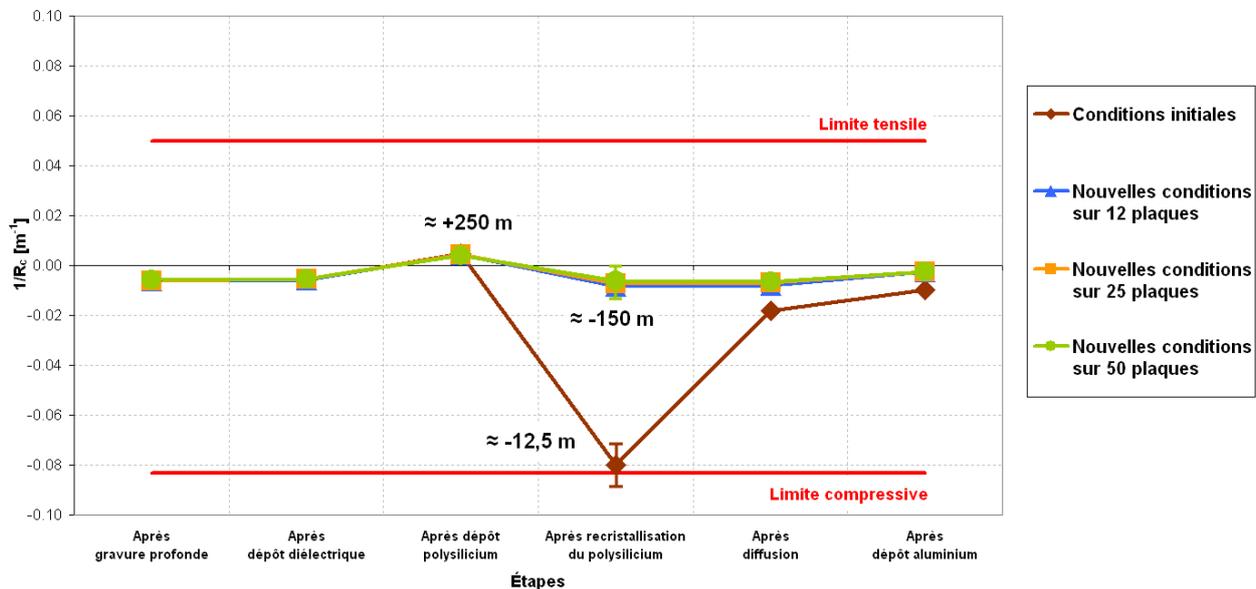


FIGURE 9.9 – Évolution de la déformation des plaques PICS2 pendant le procédé en fonction des conditions appliquée : le nouveau couple de conditions permet de réduire significativement la courbure de plaque à l'issue de l'étape de recristallisation, et ce, quelle que soit la charge PICS2.

Les mesures de courbure de plaques révèlent que le nouveau couple de conditions permet

de réduire de manière significative la déformation des plaques pendant le procédé. En effet, quelle que soit la charge de plaques PICS2, l'application de ces nouvelles conditions réduit la courbure de plaque après recristallisation de la couche de polysilicium de  $-12$  m à environ  $-150$  m. D'un point de vue industriel, ces conditions permettent d'envisager la fabrication de tout type de plaques PICS2 sans risque de mise au rebut en raison de la déformation des substrats.

## 9.4 Conclusion générale sur l'évaluation des nouvelles conditions

Les résultats de l'étude sur le triplet de conditions  $\{P_{\text{dép}}, T_{\text{dép}}, \gamma_{\text{PH}_3}\}$  et sur la température de recristallisation ( $T_{\text{rec}}$ ) nous ont permis d'identifier de nouvelles conditions de dépôt et de recuit susceptibles de résoudre les problématiques inhérentes au dépôt de polysilicium sur plaques PICS2. Nous avons ainsi évalué ces nouvelles recettes dans le cadre d'une production industrielle à raison de 12, 25 et 50 plaques PICS2 par opération de dépôt.

Cette étude révèle que ce nouveau couple de conditions offre la possibilité de doubler la productivité de l'étape tout en améliorant la précision sur les résistances carrées d'un facteur 2. Les mesures du rayon de courbure des plaques fabriquées dans ces conditions démontrent par ailleurs que la déformation des substrats reste extrêmement limitée pendant tout le procédé. La recette de dépôt évaluée présente toutefois des limites. Ainsi, en raison des fortes non-uniformités de l'épaisseur sur une charge de 50 plaques PICS2, nous montrons que cette recette n'est pas applicable en production sur un si grand nombre de plaques. Par conséquent, afin d'augmenter la charge utile à 50 plaques PICS2, il conviendrait d'évaluer une nouvelle recette de dépôt qui minimiserait la réactivité des gaz. À cette fin, l'étude complète présentée au Chapitre 8 représente une excellente base de départ.

Ces travaux ont donné lieu à la mise en production de ces nouvelles conditions de procédé en remplacement des conditions initiales, à raison de 25 plaques traitées par opération de dépôt. Nous avons alors pu analyser la reproductibilité de ces résultats sur un nombre important de lots PICS2. L'industrialisation du procédé a ainsi confirmé que cette recette de dépôt permettait de multiplier la productivité par deux tout en limitant les dispersions intra- et inter-plaque en épaisseur (Figure 9.10).

En mesurant l'ensemble des résistances fabriquées en polysilicium sur l'intégralité des

plaques produites, nous avons par ailleurs démontré que ce nouveau couple de conditions permet d'améliorer significativement l'uniformité des résistances fabriquées (Figure 9.11).

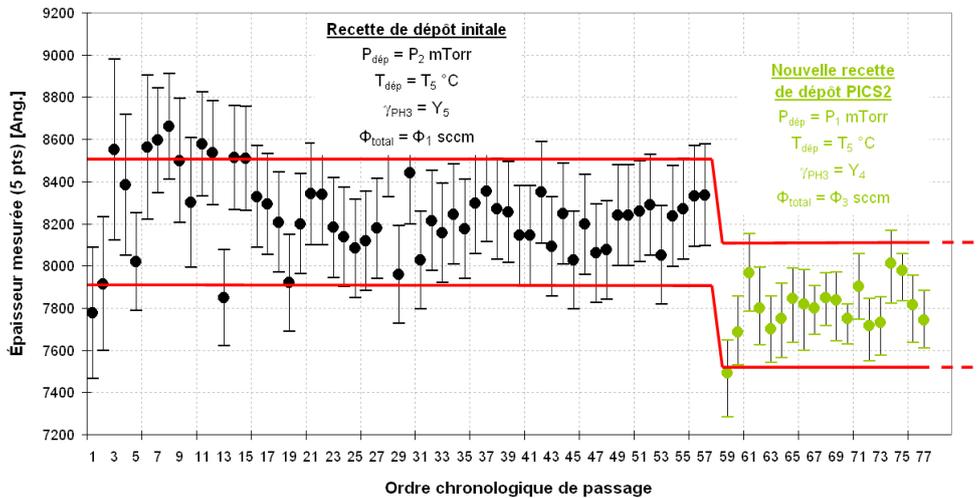


FIGURE 9.10 – Évolution des dispersions inter-plaques en épaisseur relevées sur les lots PICS2 (type RC4714, 25 plaques par lot) traités en production. Mise en évidence de la réduction des dispersions par la mise en œuvre de la nouvelle recette de dépôt ainsi que des nouvelles spécifications sur l'épaisseur visée ( $7800 \text{ \AA} \pm 300 \text{ \AA}$ ). Mesures réalisées sur l'intégralité des plaques à raison de 5 points de mesure par plaque.

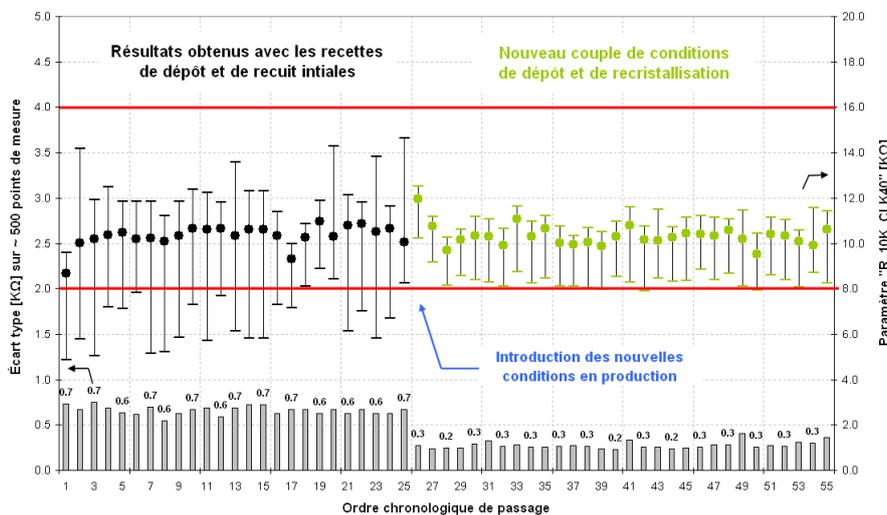


FIGURE 9.11 – Évolution du paramètre « R-10K-CLK40 » (correspondant à une résistance réalisée en polysilicium dont la valeur cible est  $10 \text{ k}\Omega$ ) et de l'écart type mesuré sur ce paramètre pour une cinquantaine de lots PICS2 de type RC4714. Mise en évidence de la forte diminution de l'écart type sur ce paramètre (divisé par 2,3) depuis l'introduction du nouveau couple de conditions de dépôt et de recuit. Mesures automatiques réalisées en fin de procédé (CSP) sur l'intégralité des plaques à raison d'environ 500 points de mesure par plaque.

Enfin, l'utilisation des nouvelles conditions de recristallisation a permis de résoudre la problématique de déformation de plaque pendant le procédé. Depuis ce jour, aucune plaque PICS2 n'a été mise au rebut pour cause de déformation trop élevée.

## 9.5 Tableau récapitulatif

L'ensemble des améliorations apportées par ces travaux sont synthétisées dans le Tableau 9.2 :

INDICATEURS DE PERFORMANCE	ÉVOLUTION
Charge utile PICS2	$\times 2$
Rayon de courbure ( $\mathcal{R}_c$ )	$\times 12$
Dispersion en épaisseur	$\div 1,2$
Dispersion des résistances carrées	$\div 3$
Écart type sur les résistances fabriquées en polysilicium	$\div 2,3$

TABLE 9.2 – Synthèse des améliorations apportées sur les principaux indicateurs de performances du procédé PICS2 depuis l'introduction du nouveau couple de conditions de dépôt et de recristallisation en production. Le rayon de courbure indiqué est celui mesuré après recuit de la couche de polysilicium (l'étape de plus forte contribution à la courbure des plaques). Les dispersions correspondent aux mesures inter-plaques réalisées sur des lots de 25 plaques à raison de 5 mesures par plaques. L'écart type correspond quant à lui aux mesures réalisées en fin de procédé lors du test final (CSP) à raison de 500 mesures par plaques.



# Chapitre 10

## Caractérisation physique des films déposés

### 10.1 Introduction

Après le développement et la mise en production du nouveau couple de conditions, nous nous sommes focalisés sur la compréhension du phénomène d'accroissement des propriétés de conduction du matériau sous l'effet de la recristallisation. Nous avons ainsi orienté nos recherches selon deux axes principaux :

- la caractérisation des grains de polysilicium : leur taille et leur orientation
- la caractérisation du dopage du matériau : mesure de la quantité d'atomes dopants et de la mobilité des porteurs de charge

Pour mener à bien cette étude, nous avons tout d'abord préparé quatre films de polysilicium déposés sur des plaques témoins (i.e. avec une sous couche d'oxyde de silicium de l'ordre de 100 nm). Le premier échantillon, que l'on appellera « A », correspond au film de polysilicium réalisé avec les conditions de dépôt initiales. Le second échantillon, dénommé « AA » correspond quant à lui au même film de polysilicium « A » sur lequel les conditions de recristallisation initiales ont été appliquées. Nous avons par la suite préparé un troisième échantillon dénommé « B » qui correspond au film de polysilicium préparé avec la nouvelle recette de production puis un quatrième échantillon, appelé « BB » qui correspond à une couche de polysilicium « B » recristallisée avec les nouvelles conditions de recuit.

Afin de caractériser ces quatre échantillons, nous avons mis en œuvre différentes méthodes d'analyses physiques présentées dans le Tableau 10.1 :

TECHNIQUE D'ANALYSE	INFORMATION
Spectrophotométrie	Épaisseur
4 pointes	Résistance carrée
Effet Hall	Nombre de porteurs de charge majoritaires
SIMS	Quantité d'atomes dopants
MET	Morphologie du dépôt
DRX	Microstructure

TABLE 10.1 – Présentation des différentes techniques d'analyse utilisées.

En premier lieu, nous avons caractérisé le dopage de chacun des échantillons puis nous nous sommes focalisés sur leurs caractéristiques nano-structurales.

## 10.2 Étude sur le dopage du matériau

### 10.2.1 Analyses SIMS

Afin de caractériser les propriétés électriques des couches déposées, nous avons dans un premier temps réalisé un dosage des atomes de phosphore par Spectroscopie de Masse des Ions Secondaires (SIMS) sur chacune des plaques témoins. Les résultats de cette étude sont présentés sur la Figure 10.1.

Dans le cas des échantillons non recuits A et B, la Figure 10.1 révèle que la quantité d'atomes dopants n'est pas identique en tout point des films. Ainsi, il apparaît que la concentration en phosphore augmente avec la profondeur d'analyse. Par conséquent, les échantillons A et B présentent une quantité supérieure d'atomes dopants au sein des premiers nanomètres de croissance (i.e. à l'interface polysilicon/SiO<sub>2</sub>) qu'à la surface. Ces mesures font par ailleurs apparaître que la concentration en atomes dopants de l'échantillon B est légèrement inférieure à celle de l'échantillon A, ce qui s'explique par la quantité de phosphine injectée lors du dépôt qui est légèrement plus faible avec la nouvelle recette.

Les échantillons recristallisés présentent un profil de dopage beaucoup plus uniforme sur toute leur épaisseur. Ainsi, la concentration en atomes dopants mesurée en surface est la

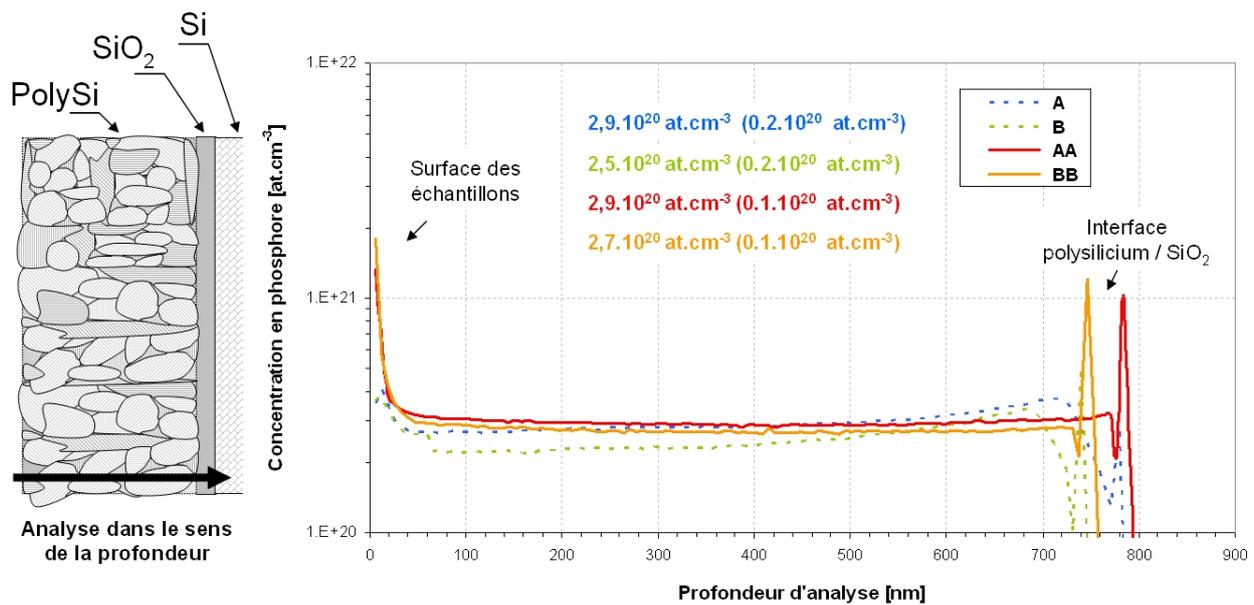


FIGURE 10.1 – Concentration en phosphore déterminée par SIMS pour chacun des échantillons de polysilicium. Mise en évidence de l’uniformisation du profil de dopage par l’étape de recristallisation. Les concentrations moyennes sont reportées avec le même code couleur que sur le graphique. Les écarts types correspondants sont indiqués entre parenthèses

même qu’à l’interface polysilicium/SiO<sub>2</sub>. Il apparaît par ailleurs que les concentrations en phosphore des couches recuites A et B sont presque identiques.

Ces analyses SIMS mettent ainsi en évidence que les quatre types d’échantillons analysés présentent une quantité équivalente d’atomes de phosphore dont la répartition le long de la couche est d’autant plus uniforme que l’échantillon est recristallisé.

Il est important de noter que l’analyse SIMS mesure la quantité totale d’atomes dopants au sein des films, qu’ils soient électriquement actifs ou non. Pour cette raison, des analyses supplémentaires ont été nécessaires. L’effet Hall nous a ainsi permis de quantifier la quantité d’atomes de phosphore participants à la conduction.

## 10.2.2 Résistivité des films réalisés

Afin de compléter les analyses SIMS, la résistivité des différents films a été calculée selon l’Équation (6.3) sur la base des mesures d’épaisseur et de résistance carrée précédemment réalisées. Les résultats sont présentés sur la Figure 10.2.

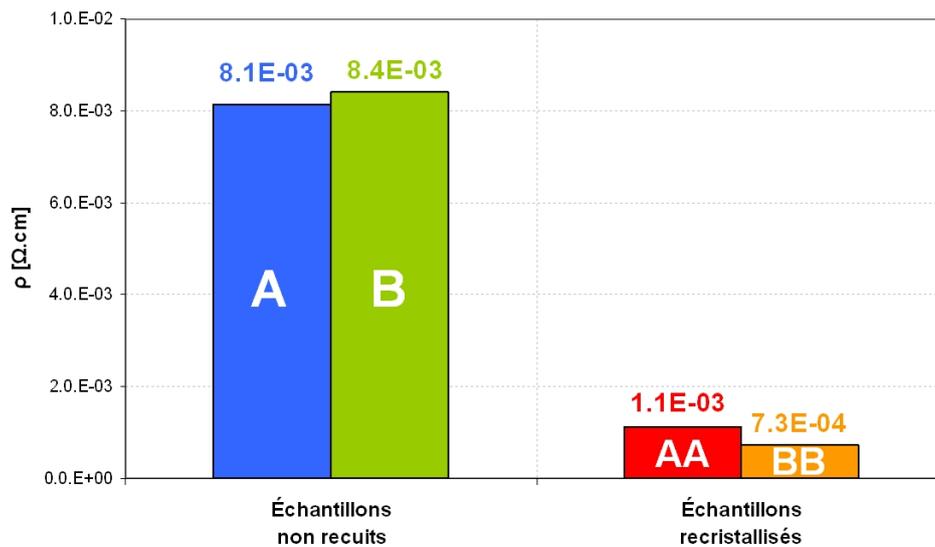


FIGURE 10.2 – Résistivité des différents échantillons analysés. Mise en évidence de la forte réduction de ce paramètre sous l’effet du recuit et de la différence notable (35 %) entre les échantillons recristallisés AA et BB. Les valeurs de résistivité sont indiquées selon le même code couleur que celui utilisé précédemment.

Ce graphique met en évidence que les échantillons non recuits présentent une résistivité très similaire et près de 10 fois supérieure à leur homologue respectif recristallisé. Il apparaît par ailleurs que l’étape de recristallisation B permet de fabriquer des films polysilicium beaucoup moins résistifs que ceux obtenus par recristallisation A. Ces résultats sont en accord avec la littérature et notamment ceux présentés sur la Figure 5.9 (page 92), qui montrent que pour un film donné, la résistivité après recristallisation est d’autant plus faible que la température de recuit est élevée.

### 10.2.3 Mesures par effet Hall

La caractérisation électrique des échantillons a enfin été complétée par une analyse par effet Hall. Cette technique permet de quantifier la quantité de porteurs de charge majoritaires pour chaque type d’échantillon et par conséquent de déterminer la quantité d’atomes de phosphore participant à la conduction. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 10.2.

En confrontant les résultats issus des analyses SIMS et Hall, nous avons déterminé l’efficacité de dopage  $\eta$  des différentes couches analysées. Ce paramètre se définit comme étant le rapport entre la quantité d’atomes dopants électriquement actifs  $N$  (quantifiés par effet Hall) et la quantité totale d’atomes de phosphore  $C_p$  (déterminée par SIMS) tel que :

Échantillon	[P] par effet Hall [ $\text{cm}^{-3}$ ] Porteurs de charge électriquement actifs	[P] par SIMS [ $\text{cm}^{-3}$ ] Quantité totale d'atome de phosphore
A	$9,3 \cdot 10^{19}$	$2,9 \cdot 10^{20}$
AA	$1,8 \cdot 10^{20}$	$3,0 \cdot 10^{20}$
B	$8,1 \cdot 10^{19}$	$2,5 \cdot 10^{20}$
BB	$2,4 \cdot 10^{20}$	$2,7 \cdot 10^{20}$

TABLE 10.2 – Concentrations en atomes de phosphore déterminées par SIMS et par effet Hall.

$$\eta = \frac{N}{C_p} \quad (10.1)$$

où :  $\eta$  est l'efficacité de dopage

$N$  est la quantité d'atomes dopants électriquement actifs (Hall)

$C_p$  est la quantité totale d'atomes dopants au sein du film (SIMS)

En effectuant ce calcul sur la base des valeurs présentées dans le Tableau 10.2, nous avons obtenu les résultats suivants :

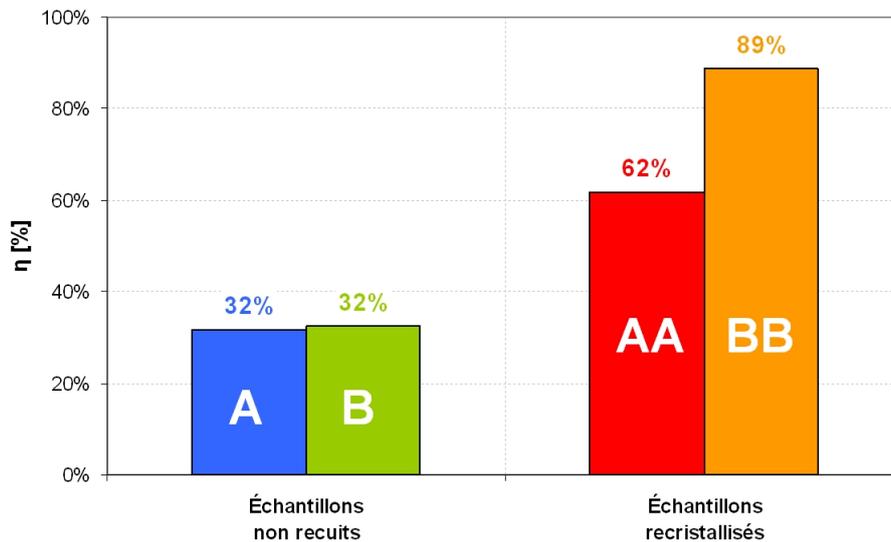


FIGURE 10.3 – Efficacité de dopage des quatre films de polysilicium analysés. Mise en évidence de la forte augmentation de ce paramètre sous l'effet du recuit et de la différence notable entre les échantillons recristallisés AA et BB. Les valeurs d'efficacité de dopage sont indiquées selon le même code couleur que celui utilisé précédemment.

Avant recuit, les deux types de polysilicium A et B présentent des résultats identiques en termes d'efficacité de dopage. Ainsi, pour ces deux types d'échantillon, l'efficacité de dopage n'excède pas 32 %, ce qui signifie que seul un tiers de l'ensemble des atomes dopants incorporés dans la couche est électriquement actif.

Après recristallisation, une nette augmentation de l'efficacité de dopage est observable mais selon le recuit, cette variation n'a pas lieu dans les mêmes proportions. L'échantillon AA présente en effet une efficacité de dopage de 62 % alors que celle-ci est de 89 % pour l'échantillon BB. Cette analyse révèle donc qu'une fraction beaucoup plus importante d'atomes dopants électriquement actifs est présente au sein de l'échantillon BB.

### 10.2.4 Conclusions

Les différentes analyses réalisées afin de caractériser électriquement les couches fabriquées montrent que des performances électriques très différentes peuvent être obtenues. Dans notre cas, nous avons montré qu'une efficacité de dopage beaucoup plus élevée pouvait être obtenues à partir d'échantillons similairement dopés. Ces analyses réalisées sur plaques témoins sont en accord avec les observations faites sur les plaques PICS2 préparées dans les mêmes conditions.

Ces résultats sont également en accord avec la littérature qui fait état de meilleures performances électriques dès lors que les films minces sont recristallisés à haute température et ce, de manière d'autant plus grande que la température de recuit appliquée est élevée. Pour comprendre ces résultats, il convient de rappeler que le polysilicium peut être décrit comme un arrangement complexe de grains (monocristallin ou non) séparés les uns des autres par des joints de grain, ces derniers correspondant à des zones partiellement cristallines où s'accumulent de nombreuses impuretés (cf Chapitres 3, 4 et 5). La recristallisation à haute température permet d'initier une nouvelle croissance cristalline (modification importante de la taille des grains) ce qui a pour conséquence de diminuer la quantité de joint de grain. Dans le même temps, l'énergie apportée au film sous forme de chaleur permet la diffusion des atomes dopants au sein du matériau en cours de réarrangement qui peuvent alors devenir électriquement actifs. Toutes ces modifications sont à l'origine des évolutions notables des propriétés électriques du matériau. Aussi, afin de caractériser l'effet de la recristallisation sur la morphologie de dépôt des quatre films précédemment analysés, nous avons effectué une étude structurale de ces différents échantillons : des analyses par microscopie électronique en transmission ont tout d'abord été réalisées puis nous nous sommes focalisés sur le calcul de la taille de grain par diffraction des rayons X.

## 10.3 Caractérisation nano-structurale des échantillons

### 10.3.1 Étude par MET

Dans un premier temps, nous avons étudié la morphologie de dépôt des différents films. Les résultats sont présentés sur la Figure 10.4 :

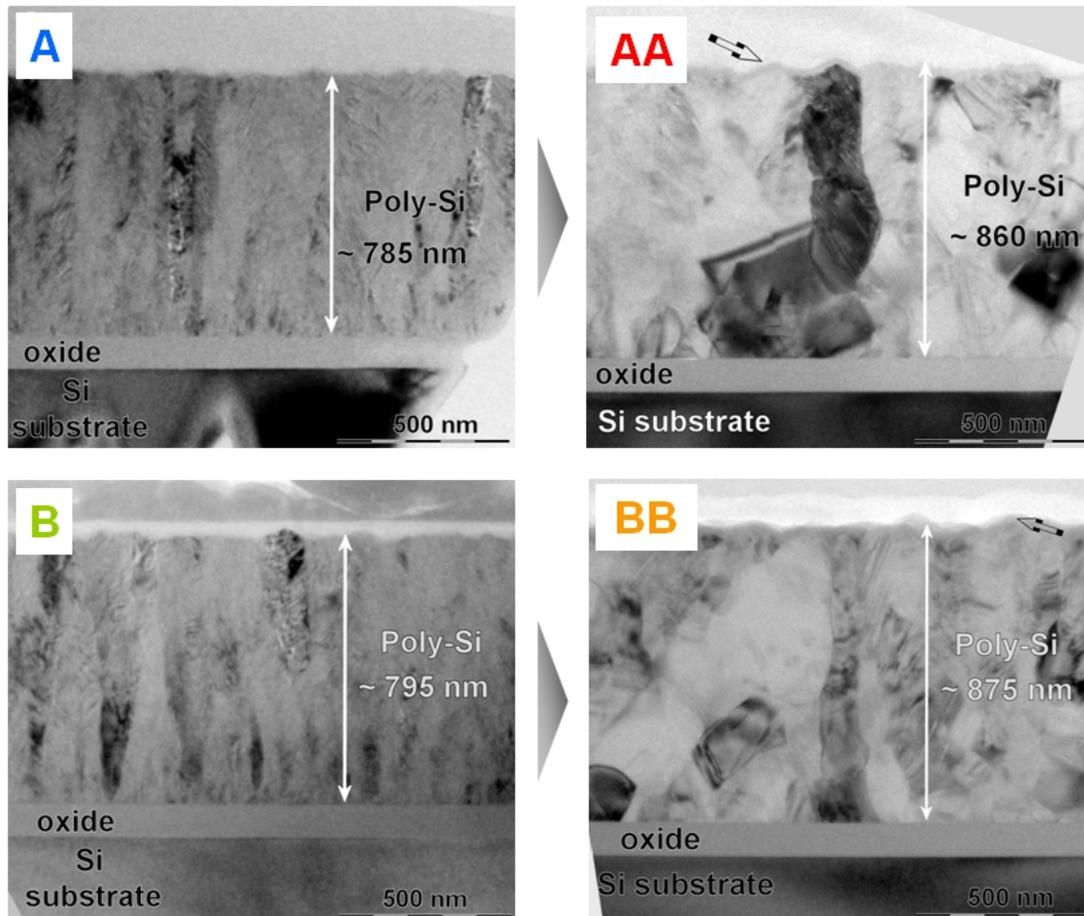


FIGURE 10.4 – Micrographies MET à faible grossissement montrant les similarités en termes de microstructure entre les deux types d'échantillons non recuits (A et B) dont la croissance est colonnaire ainsi qu'entre les deux films recristallisés (AA et BB) dont les grains ont grossi dans les trois directions de l'espace. Les flèches noires signalent la présence d'une fine couche d'oxyde qui recouvre la surface des films recristallisés (*capping layer*).

Ces micrographies MET basse résolution montrent clairement les effets de la recristallisation. Les films non recuits A et B présentent une structure colonnaire composée de nombreux grains « en forme de V » dont la largeur maximale s'élargie progressivement pour atteindre approximativement les 100 nm au niveau de la surface. Au sein des grains colonnaires, des

contrastes marqués en « chevrons » sont par ailleurs clairement visibles. Ceux-ci sont observables sur toute l'épaisseur des films A et B.

Des micrographies à plus fort grossissement associées aux clichés SAED correspondants mettent en évidence l'évolution de la microstructures des films non recristallisés A et B sur toute leur épaisseur (Figure 10.5).

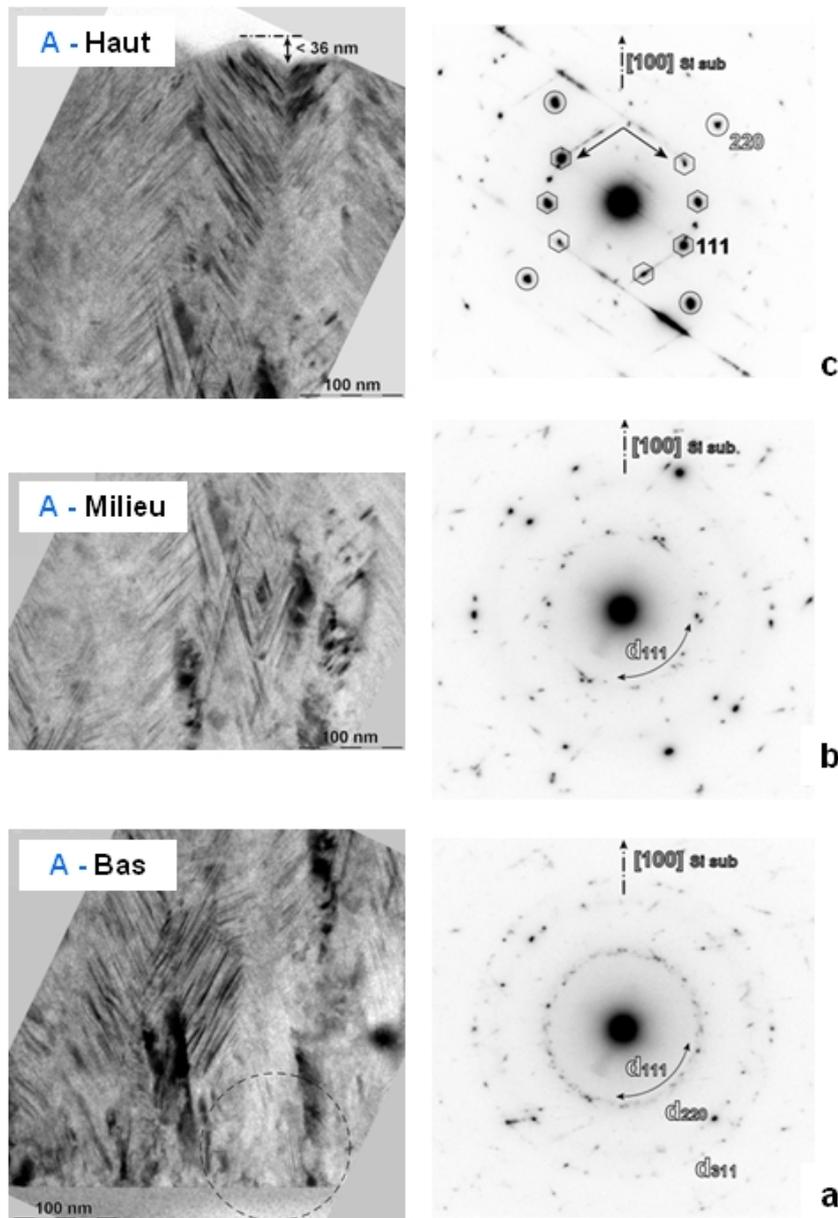


FIGURE 10.5 – Micrographies MET et clichés SAED correspondants mettant en évidence une taille de grain plus petite au niveau de l'interface film/substrat.

Sur les premiers nanomètres de croissance (à environ 70 nm de l'interface polysilicium/SiO<sub>2</sub>), les grains sont de petite taille et présentent une forme globalement sphérique. Le cliché SAED correspondant à cette zone (10.5a) est typique d'un film composé de petits grains sans orientation privilégiée et présente plusieurs anneaux de taches qui peuvent être indexés dans la maille de silicium.

Par la suite, la taille de grain augmente graduellement le long de la direction de croissance (qui correspond à la direction cristallographique [100] du substrat), les grains prenant alors la forme de cônes inversés comme nous venons de l'évoquer. Les stries (assemblages de lignes diffuses noires et blanches) correspondent à de nombreux défauts d'empilement et sont synonymes de contraintes au sein du matériau. Par ailleurs, des taches assez bien définies (parfois dédoublées), indicatives de grains plus gros mais sans orientation particulière par rapport à la direction de croissance peuvent également être constatées sur le cliché SAED 10.5b.

Au niveau de la surface, la dimension latérale des grains atteint une valeur maximale d'environ 100 nm. Par ailleurs, de nombreux défauts d'empilement parallèles sont observables. En effet, le cliché SAED correspondant (Figure 10.5c) présente plusieurs ensembles de taches orientées  $\langle 111 \rangle$  avec des stries diffuses et parallèles à la direction  $\langle 111 \rangle^*$  du réseau réciproque. Ces stries correspondent donc à des défauts de cisaillement au sein des plans denses (111) de la maille de silicium. Leur orientation indique que ces grains ont leur axe principal [100] parallèle à la direction de croissance, et par conséquent, parallèle à la direction [100] du substrat.

Concernant les films recristallisés (Figure 10.4), la croissance cristalline engendrée par le traitement thermique ne semble pas suivre de direction cristalline privilégiée. Les grains, dont la taille maximale peut atteindre l'épaisseur du film, présentent beaucoup moins de défauts d'empilement. Par ailleurs, il semble parfois que ces défauts soient de taille supérieure à ceux relevés dans le cas des échantillons non recristallisés comme l'illustre la Figure 10.6. Ce phénomène est en fait dû à un problème d'interférence du faisceau d'électrons qui « déforme » la réalité. Sur cette image, une fine couche de nature différente est également observable. Celle-ci recouvre l'intégralité de la couche de polysilicium et correspond à la *capping layer*, fine couche d'oxyde formée lors de l'étape de recristallisation afin d'emprisonner les atomes de phosphore au sein du film.

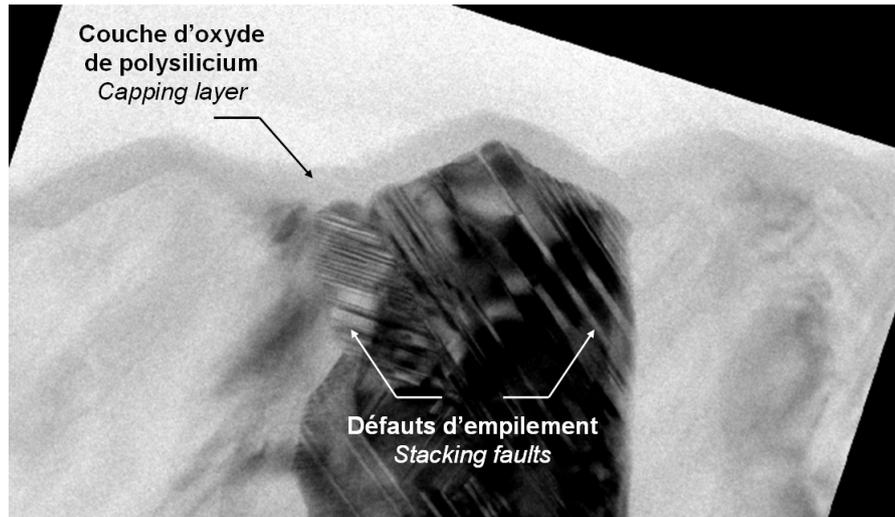


FIGURE 10.6 – Micrographies MET à plus fort grossissement mettant en évidence les quelques contrastes en chevrons résiduels au sein des films recristallisés ainsi que de la fine couche d'oxyde formée lors du recuit (*capping layer*) estimée à  $\approx 20$  nm.

### 10.3.1.1 Conclusions

Afin de caractériser la morphologie des films de polysilicium, nous avons analysé nos quatre échantillons par microscopie électronique en transmission. Cette étude révèle tout d'abord que les deux types de polysilicium non recristallisés (A et B) présentent une morphologie de croissance colonnaire, constituée de grain en forme de « V » dont la taille augmente progressivement pour atteindre environ 100 nm à la surface des films. L'analyse à plus fort grossissement montre par ailleurs que ces films présentent de nombreux défauts d'empilement qui se caractérisent par des contrastes en chevrons au sein des grains colonnaires. Du point de vue de l'analyse MET, les échantillons A et B présentent donc des caractéristiques très similaires.

Les films recristallisés (AA et BB) ont une morphologie très différentes des films non recuits. Ces couches sont en effet composées de gros grains qui peuvent atteindre l'épaisseur du film et dont les défauts d'empilement ont presque tous disparu. Les films sont par ailleurs recouverts d'une fine couche d'oxyde de polysilicium de l'ordre de 20 nm qui correspond à la *capping layer* formée lors de la recristallisation afin d'éviter l'exo-diffusion des atomes de phosphore. Au regard de ces analyses, les morphologies des films AA et BB sont très similaires.

Malgré ces analyses MET détaillées, il n'est pas aisé de différencier les deux types d'échantillons non recuits (A et B) l'un de l'autre. Cette remarque s'applique également aux échan-

tillons recristallisés AA et BB. En effet, une caractérisation globale de l'état de cristallisation ne peut être réalisée sur la base d'images en deux dimensions. Pour cette raison, nous avons également utilisé la diffraction des rayons X.

### 10.3.2 Les cristallites par DRX

La méthode de mesure par DRX permet de sonder toute l'épaisseur des films de polysilicium sur une surface d'environ  $2 \text{ mm}^2$ . Par conséquent, comparée à l'analyse MET qui caractérise la morphologie des films de manière très localisée, la diffraction des rayons X peut être considérée comme donnant des informations macroscopiques. Nous rappelons ici que ces mesures ont été réalisées afin de déterminer la taille et les orientations cristallines privilégiées des cristallites contenus dans nos couches de polysilicium. À cette fin, les échantillons ont été scannés dans les trois directions de l'espace. Pour chacune des 936 positions du détecteur, l'information recueillie est un diffractogramme tel que ceux présentés sur la Figure 10.7.

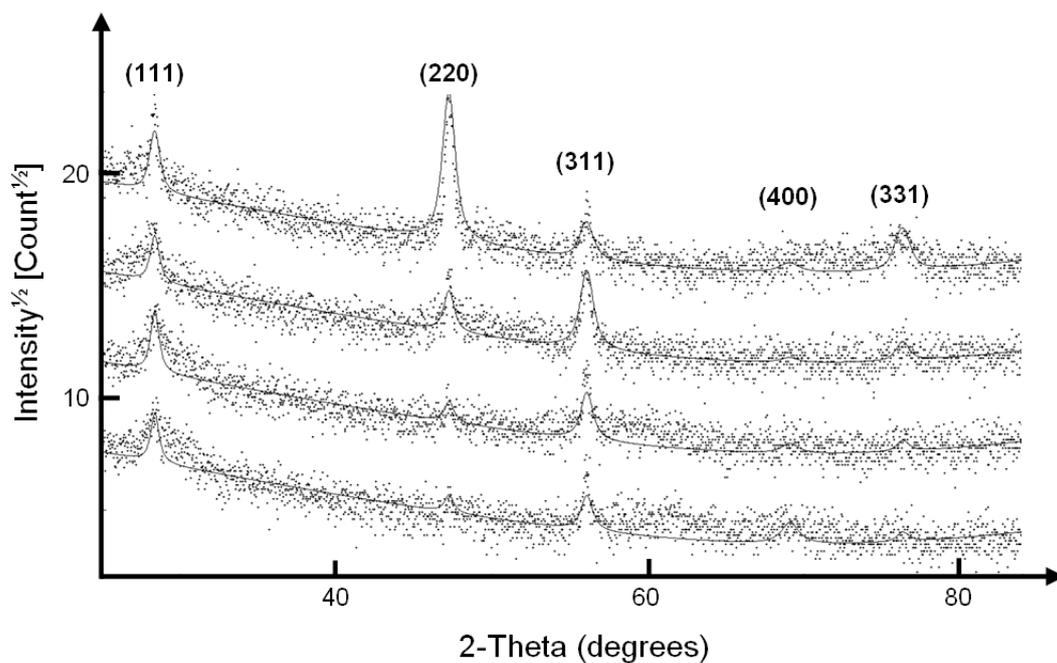


FIGURE 10.7 – Diffractogrammes obtenus pour l'échantillon BB avec indexation des raies. Les points correspondent aux valeurs expérimentales (la Zone A de la Figure 10.8) et les traits continus correspondent aux diagrammes recalculés (la Zone B de la Figure 10.8).

Un exemple typique de la qualité des mesures et de leur affinement est présenté sur la Figure 10.8 ainsi que dans le Tableau 10.3.

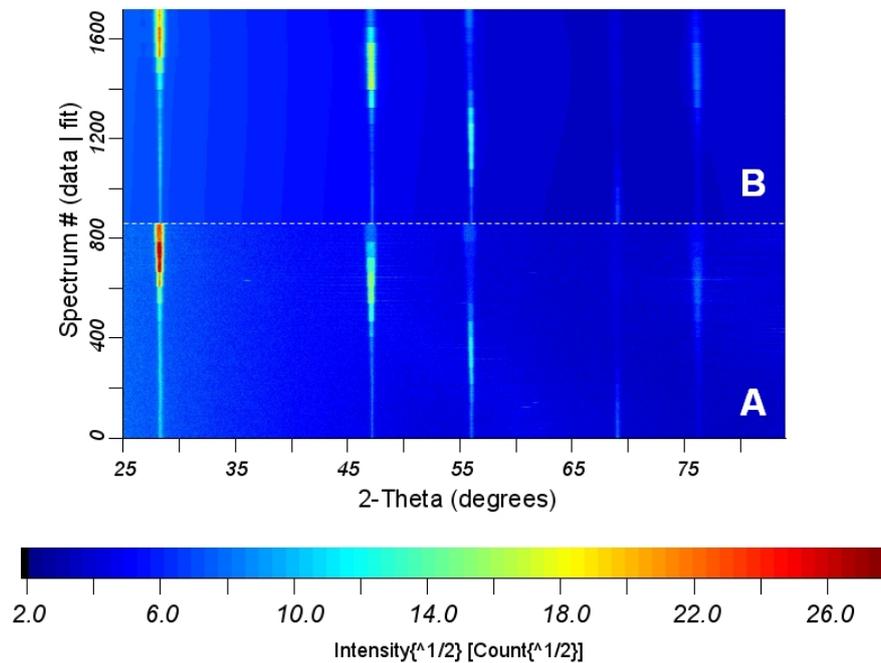


FIGURE 10.8 – Présentation des diagrammes observés (A, en bas) et re-calculés par le logiciel MAUD (B, en haut) pour l'échantillon BB à différentes orientations. Au pied de chacun des diagrammes,  $\chi = 0^\circ$ ; en haut des diagrammes,  $\chi = 60^\circ$ . Chaque diagramme correspond à un step de  $\chi = 5^\circ$ . Les diagrammes observés et recalculés présentent un excellente corrélation et de bons facteurs de confiance, notamment pour des ensembles de 936 diagrammes (cf Tableau 10.3).

Échantillon	Param. de maille [Å]	Taille des cristallites [nm]			Param. de texture [m.r.d.]			Facteur de confiance [%]	
	a	[111]	[220]	$\gamma = \frac{[111]}{[220]}$	Max	Min	$F^2$ [m.r.d.] <sup>2</sup>	$R_w$	$R_{exp}$
A	5,42884 (6)	136,5 (2)	119,6 (2)	1,14	7,28	0,07	27,14	22,3	18,7
AA	5,43282 (2)	2152 (2)	467 (3)	4,6	10,36	0,15	16,63	23,0	18,5
B	5,43109 (6)	122,9 (2)	118,7 (2)	1,03	7,50	0,05	20,42	22,3	18,6
BB	5,43566 (2)	6388 (77)	973 (35)	6,52	12,10	0,06	20,38	23,5	18,7

TABLE 10.3 – Liste des paramètres structuraux et microstructuraux obtenus après affinement des acquisitions DRX par le logiciel MAUD.  $\Gamma$  : facteur anisotrope de forme des grains,  $F^2$  : index de texture. Les facteurs de confiance R des différents affinements sont également indiqués ( $R_w$  : weighted,  $R_{exp}$  : experimental).

Quelles que soient les conditions de dépôt et de recristallisation, la structure des films est celle d'une maille de silicium standard de type diamant et dont le paramètre de maille est de l'ordre de  $5,43 \text{ \AA}$  (Tableau 10.3). L'étude de la structure cristallographique (Figure 10.9) révèle que toutes les figures de pôles (400) présentent un maximum en termes de m.r.d (*multiple of a random distribution*) en leur centre, correspondant à la normale au plan du film Z, c'est à dire selon la direction [100] des substrats de silicium. Une autre densité importante d'orientations est visible sur le pourtour de ces figures de pôles, démontrant l'existence d'une texture de fibre cyclique dont l'axe  $\langle 100 \rangle$  est aligné avec Z. D'après les trois figures de pôles recalculées et normalisées, cette texture de fibre est majeure ce qui signifie qu'une quantité importante des cristallites ont leur direction  $\langle 100 \rangle$  parallèle à la direction [100] du substrat. Toutefois, l'anneau observé sur le pourtour des figures (400) n'est pas parfaitement homogène le long des directions X et Y de l'échantillon. Il existe par conséquent une composante d'orientation mineure correspondant dans notre cas à une relation épitaxiale entre le film et son substrat. Ces deux composantes d'orientations sont observables sur l'ensemble des échantillons, y compris ceux recristallisés.

L'étape de recristallisation entraîne une augmentation de la densité des textures dont la proportion varie selon l'échantillon. Il apparaît en effet que la densité maximum est atteinte au centre de la figure de pôle (400) de l'échantillon BB (12.1 m.r.d., contre 10.36 m.r.d. pour l'échantillon AA). Le film recristallisé BB est par conséquent davantage texturé que le film AA, preuve que la nouvelle étape de recristallisation permet un accroissement de la densité de texture.

Les analyses DRX nous ont par ailleurs permis de déterminer la taille et la forme moyenne des cristallites. Les résultats sont présentés sur la Figure 10.10.

Nos mesures indiquent que ces deux paramètres dépendent principalement des conditions de recristallisation. D'après notre étude, les échantillons non recristallisés (A et B) sont en effet composés de petits cristallites de l'ordre de  $120 \text{ \AA}$  dont la forme ne présente par d'anisotropie particulière (le facteur anisotropique de forme  $\Gamma$  est proche de 1 (cf Tableau 10.3)).

Les deux types de traitements thermiques entraînent une forte croissance cristalline qui s'accompagne d'une densification de la texture. D'après nos mesures, les échantillons recristallisés (AA et BB) sont constitués de cristallites ellipsoïdaux, allongés selon la direction [111] et dont la plus grande dimension est de l'ordre de  $2150 \text{ \AA}$  pour l'échantillon AA et de  $6400 \text{ \AA}$  pour le film BB. Une représentation de la forme des cristallites est proposée sur la

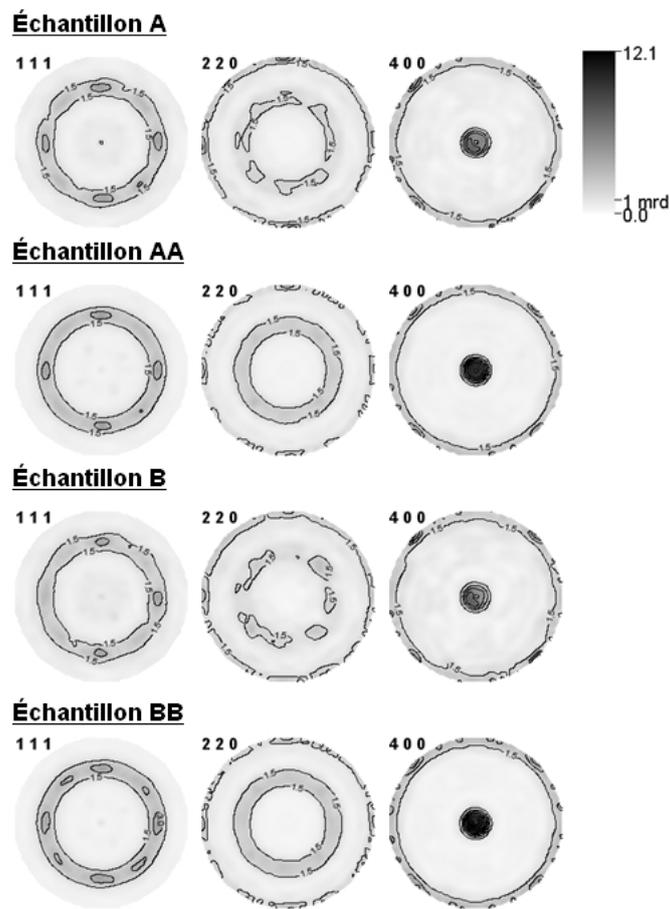


FIGURE 10.9 – Figures de pôles normalisées [111], [220] et [400] des quatre échantillons analysés. L'échelle est identique pour l'ensemble des figures présentées.

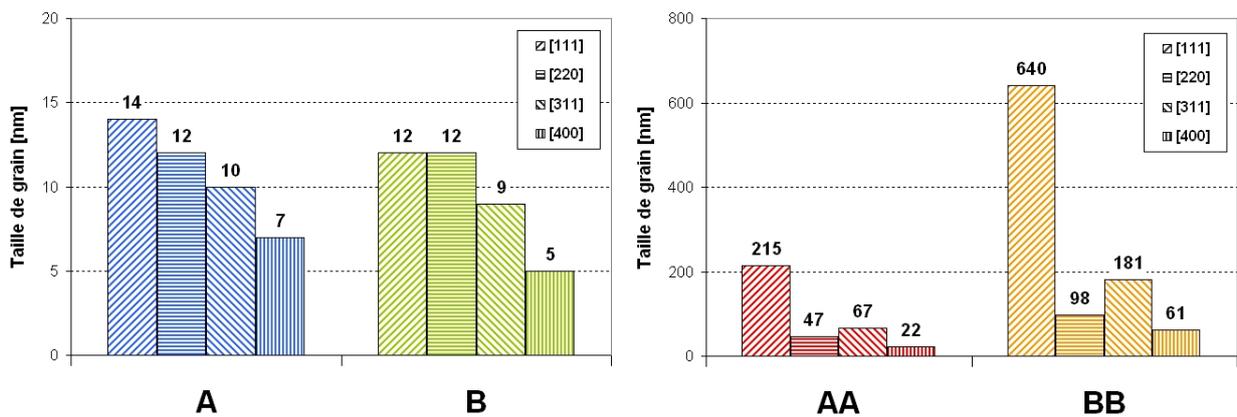


FIGURE 10.10 – Taille de grain selon les axes cristallographiques [111], [220], [311] et [400] pour chacun des quatre échantillons analysés.

Figure 10.11. Ces résultats concordent avec les observations faites sur les micrographies MET qui mettent en évidence une nette augmentation de la taille de grain sous l'effet du recuit.

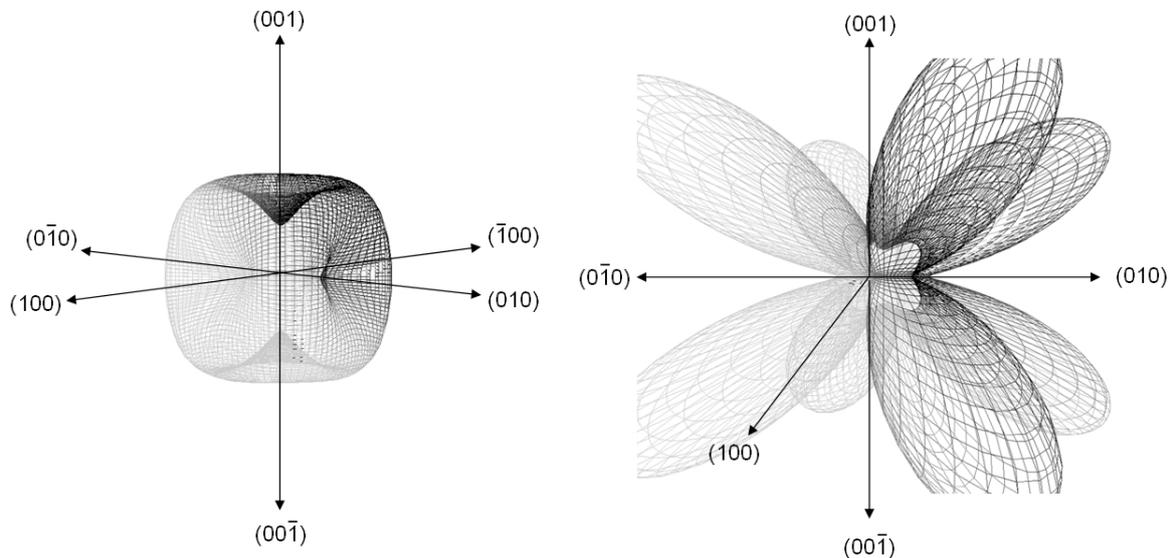


FIGURE 10.11 – Représentation en trois dimensions de la forme des grains dans le cas des échantillons non recuits (à gauche) et recristallisés (à droite). Les échantillons recristallisés présentent des cristallites allongés selon l'axe  $[111]$ .

## 10.4 Conclusions sur la caractérisation physique des films déposés

Comme le montrent les analyses SIMS et les mesures de résistivité, les échantillons non recristallisés présentent une résistivité dix fois plus faible comparés à leur homologue recuit alors que la proportion d'atomes dopants est la même dans ces quatre échantillons. Afin de comprendre ce comportement particulier, il convient de rappeler les principes de base de la théorie de la ségrégation aux joints de grain (cf Chapitre 4, page 76). Les joints de grains correspondent à des sites de faible énergie où les atomes dopants sont aisément piégés. Le cas échéant, ces atomes ne sont pas intégrés dans la matrice de silicium au niveau des sites substitutionnels et par conséquent, ne sont pas à même de mettre à disposition des porteurs de charges non mis en œuvre par une liaison covalente qui peuvent, si eux aussi ne sont pas piégés, augmenter la conductivité du matériau.

D'après nos mesures SIMS et les résultats obtenus par effet Hall, il apparaît qu'une très forte proportion (plus de 67 %) des atomes dopants incorporés dans le film est électriquement inactive dans le cas où aucune recristallisation n'est appliquée. Cette étude met clairement en évidence l'impact majeur du phénomène de ségrégation des atomes dopants aux joints de grain dans le cas de films non recuits. Nos mesures montrent également que pratiquer une étape de recristallisation sur ces films permet d'augmenter significativement l'efficacité de dopage. Nous attribuons ce phénomène à deux causes principales. Tout d'abord, l'étape de recristallisation fournit l'énergie thermique nécessaire pour faire diffuser les atomes de phosphore des joints de grains vers le cœur des grains ce qui augmente les chances pour que ceux-ci soient électriquement actifs. Nous avons appris par ailleurs que si l'apport énergétique est suffisant, une croissance cristalline significative peut être engendrée, notamment dans le cas de film fortement dopés phosphore tels que les nôtres (Chapitre 5, page 84). Les analyses MET réalisées mettent clairement en évidence que la morphologie des dépôts est fortement affectée par l'étape de recristallisation et que l'augmentation de la taille des cristaux est importante. Ces observations ont été corrélées avec les mesures faites par DRX qui donnent des informations complémentaires à propos de la direction privilégiée de croissance des grains : ces analyses révèlent que les cristallites croissent préférentiellement selon la direction [111], ce qui a pour conséquence de modifier leur forme qui devient ellipsoïdale. Ainsi, selon les conditions de procédé appliquées, les grains obtenus sur les échantillons recristallisés présentent des dimensions qui peuvent être de 20 à 60 fois supérieures à celles relevées pour les échantillons non recuits.

Ces grains, plus volumineux, limitent ainsi le phénomène de ségrégation des atomes dopants au niveau des joints de grain et entraînent par conséquent des dispersions bien plus faibles au regard des valeurs de résistivité, tel que nous l'avons observé par nos mesures sur les résistances fabriquées en polysilicium sur plaques PICS2 (cf Chapitre 9, page 168). De plus, en raison des grains de taille et de qualité cristalline supérieures, les porteurs de charge fournis par les atomes dopants sont moins susceptibles d'être piégés et sont ainsi plus efficacement utilisés pour participer aux processus de conduction. Ceci explique notamment les meilleurs résultats en termes d'efficacité de dopage. Il est par ailleurs intéressant de noter que l'augmentation de la taille de grain d'un facteur 3 entre les échantillons AA et BB s'accompagne d'un accroissement de l'efficacité de dopage d'environ 43 %, alors même que la quantité potentielle d'atomes dopants (SIMS) est similaire. Les conditions de recristallisation implémentées en production apparaissent ainsi bénéfiques en termes d'uniformité des valeurs de résistances de par l'accroissement supérieur de la taille de grain qu'elles permettent.

Les mesures MET réalisées sur les échantillons recristallisés ont permis de caractériser l'épaisseur de la fine couche d'oxyde formée lors de la recristallisation (*capping layer*). L'épaisseur de cette dernière est de l'ordre de la vingtaine de nanomètres, et ce, quelles que soient les conditions de recristallisation appliquées.

Les figures de pôles issues des analyses par DRX mettent en évidence que les films étudiés présentent tous une majeure partie de leurs grains orientés selon l'axe [100] de l'échantillon (perpendiculaire au substrat). L'étape de recristallisation ne modifie pas la texture du matériau à proprement parlé mais renforce la densité de texture des films ce qui signifie que davantage de cristallites, par ailleurs de plus grande taille, sont orientés selon ces directions privilégiées. Ce renforcement de la densité de texture est responsable du développement de grains et de joints de grain de meilleure qualité cristalline donnant lieu à des propriétés électriques améliorées.

Ces caractérisations physico-chimiques nous ont ainsi permis d'évaluer la corrélation entre la microstructure et les propriétés électriques des films réalisés.



# Conclusion générale

Cette thèse, effectuée au sein de la société NXP Semiconducteur, s'inscrit dans le cadre de l'intégration de composants passifs sur silicium mis en œuvre dans les sbSiP (*silicon based Systems in Package*) afin de miniaturiser la taille des composants électroniques.

Le site NXP de Caen est devenu spécialiste dans ce domaine depuis le développement et l'industrialisation du procédé PICS (*Passive Integration Connective Substrate*) qui permet une forte intégration sur silicium de composants passifs, notamment de condensateurs haute densité par la gravure de motifs tridimensionnels à fort rapport d'aspect. L'une des étapes technologiques les plus délicates de ce procédé consiste à combler les structures 3D à l'aide d'un film de silicium polycristallin dopé *in-situ* phosphore tout en réalisant, avec le même matériau, des résistances de précision. En effet, la présence de structures tridimensionnelles cause tout d'abord une dégradation significative de l'uniformité des films déposés. Par ailleurs, le remplissage des structures 3D entraîne une déformation des plaques qui peut les condamner au rebut.

Lors du développement de la nouvelle génération du procédé (PICS2), des travaux ont montré que les conditions de dépôt jusque là utilisées ne pouvaient plus être employées. Ces conditions de dépôt conduisent en effet au décollement de la couche de polysilicium lors de la recristallisation du matériau. Cette thèse avait donc pour ambition de redévelopper l'intégralité de la brique technologique « polysilicium » afin de l'adapter au cahier des charges du procédé PICS2. Ces travaux devaient notamment apporter des solutions techniques aux trois problématiques du dépôt de polysilicium sur plaques PICS2 que sont l'uniformité en épaisseur, l'uniformité des résistances carrées et la déformation des plaques pendant le procédé.

Nous avons dans un premier temps répondu aux impératifs de production en adaptant le processus de dépôt de polysilicium aux contraintes liées à la recette de dépôt initiale. Nous avons ainsi limité le nombre de plaques à 13 par opération de dépôt et avons par ailleurs mis en place une méthode de calcul qui permet de déterminer le temps de dépôt à appliquer

pour une charge de plaques donnée en fonction de la surface développée par l'ensemble des structures 3D. Ces nouvelles méthodes de travail, bien que limitatives du point de vue de la productivité de l'étape, ont toutefois permis d'améliorer de manière significative la capacité du processus de dépôt.

Nous nous sommes par la suite focalisés sur l'influence des différents paramètres régissant le dépôt de silicium dopé *in-situ* phosphine (Pression  $P_{\text{dép}}$ , Température  $T_{\text{dép}}$ , Quantité de phosphine  $\gamma_{\text{PH}_3}$ ) tout en nous intéressant à l'étape de recristallisation, notamment à l'impact de la température de recuit ( $T_{\text{rec}}$ ). Cette étude nous a permis de caractériser avec précision les variations induites par une modification de ces paramètres sur chacune de nos trois problématiques (uniformité en épaisseur, uniformité de dopage, déformation des plaques PICS2).

Ces travaux mettent tout d'abord en évidence qu'il existe des conditions de dépôt particulières, appelées conditions de transition, pour lesquelles on observe de brusques variations de nos indicateurs. Ainsi, « en dessous » des conditions de transition, les uniformités de l'épaisseur et des résistances carrées sont excellentes mais la déformation des plaques PICS2 est maximale, ce qui les condamne au rebut. À l'inverse, « au dessus » de ces conditions de transition, les uniformités précédemment évoquées ne sont pas optimales mais la déformation des plaques est significativement réduite. Des analyses complémentaires, réalisées par microscopie électronique en transmission, ont montré que ces conditions de transition délimitent les domaines pour lesquels la phase cristalline déposée passe d'amorphe à polycristalline. Ainsi, afin de fabriquer des plaques PICS2 qui puissent être acheminées jusqu'en fin de procédé, la phase déposée doit nécessairement être polycristalline. Toutefois, dans ces conditions, les films de polysilicium sont particulièrement peu uniformes. Il est par conséquent impossible de résoudre simultanément les trois problématiques liées au dépôt de polysilicium sur plaques PICS2 et un compromis doit donc être réalisé entre l'uniformité du dépôt (en termes d'épaisseur et de dopage) et la déformation des plaques.

Notre étude sur l'étape de recristallisation permet toutefois d'améliorer conjointement deux de ces indicateurs. En effet, au regard des propriétés électriques des films déposés, nos travaux démontrent que les performances de conduction des couches de polysilicium recristallisées dépendent autant des paramètres de dépôt que de la température du recuit. Ainsi, les non-uniformités des résistances carrées liées aux faibles performances des dépôts en phase polycristalline peuvent être limitées par l'application d'une recuit à haute température. Par ailleurs, l'ajustement de la température du recuit permet de fortement limiter la déformation des plaques PICS2 induite par la recristallisation du matériau. Ainsi, afin de fabriquer les

films les moins résistifs et les plus uniformes possibles (en termes de dopage) tout en limitant la déformation des plaques, il est nécessaire de pratiquer une étape de recristallisation à haute température. Nos travaux démontrent par conséquent que la phase cristalline des films à l'issue de la phase de dépôt conditionne à la fois leur propriétés électriques (résistivité, uniformité des résistances carrées) mais également leur propriétés mécaniques (contrainte résiduelle, déformation induite sur plaques PICS2), et ce, même après recristallisation du matériau.

Les travaux ont donné lieu à la définition de nouvelles conditions de procédé susceptibles d'améliorer la capabilité ainsi que la productivité de l'étape de dépôt. Nous avons ainsi travaillé à la qualification de ces conditions en production. Cette étude, menée sur différentes charges de 12, 25 et 50 plaques PICS2 a permis de démontrer le caractère industriel du nouveau couple de conditions. La mise en production de ces nouvelles recettes a ainsi apporté des solutions aux trois problématiques de la brique technologique « polysilicium » en parvenant à doubler la productivité de l'étape, diviser par deux les non-uniformités du dépôt, multiplier par un facteur compris entre 2 et 3 la précision sur les valeurs de résistances tout en limitant significativement la déformation des plaques PICS2 pendant le procédé. L'évaluation sur 50 plaques PICS2 par opération a cependant démontré les limites de la nouvelle recette de production malgré l'effet bénéfique du recuit tant sur la déformation des plaques que sur l'uniformisation des propriétés électriques.

Nous avons par la suite réalisé une étude approfondie visant à caractériser les raisons pour lesquelles les propriétés électriques des films de polysilicium sont améliorées par un recuit à haute température. Ces analyses démontrent tout d'abord que les films non recuits présentent une majeure partie (plus de 66 %) d'atomes dopants qui ne participent pas à la conduction, notamment en raison de la ségrégation des atomes de phosphore au niveau des joints de grain. Nos travaux montrent que l'étape de recristallisation conduit à une meilleure incorporation des atomes dopants dans le matériau ce qui se traduit par un doublement voire un triplement de l'efficacité de dopage. Ces meilleures performances électriques des films recristallisés sont attribuées à l'augmentation de la taille des cristallites, qui, selon nos expériences, s'allongent préférentiellement le long de l'axe [111] et adoptent ainsi une forme ellipsoïdale. Ces dimensions de cristaux accrues (entre 20 et 60 fois leur taille avant recuit) facilitent le déplacement des porteurs de charge et réduisent sensiblement le phénomène de ségrégation de par la limitation de la quantité de joints de grain. Nos mesures démontrent par ailleurs que l'application d'un recuit permet de renforcer la texture cristallographique des films déposés. Cette densification de la texture est à l'origine de joints de grain de meilleure

qualité cristalline qui contribuent ainsi à l'amélioration des propriétés de conduction des films.

Les perspectives de ces travaux sont particulièrement nombreuses tant au niveau scientifique qu'industriel. Du point de vue de la cinétique de dépôt, nos travaux semblent démontrer que la phase cristalline déposée est intimement liée au régime de dépôt appliqué. Cette hypothèse qui doit toutefois être validée par de nouvelles expériences, prouverait ainsi qu'il n'est pas envisageable d'augmenter la productivité de l'étape de polysilicium en modifiant les paramètres de dépôt pour se positionner dans le bon régime car le cas échéant, la phase déposée conduit à la destruction des plaques. La nécessité de réaliser des dépôts en phase polycristalline empêchent cependant une augmentation de la charge utile, notamment en raison de la déplétion en phosphine le long de la charge inhérente au régime de dépôt limité par le transport de masse. Afin de résoudre ce problème, une nouvelle configuration de l'équipement de dépôt basée sur deux points d'injection des gaz réactifs pourrait être envisagée. Nous avons également démarré des essais auprès de deux équipementiers afin d'évaluer une nouvelle méthode de dépôt appelée RTCVD (*Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition*). L'atout des équipement évalués est qu'ils ne traitent qu'une seule plaque par opération de dépôt. Par conséquent, ces machines sont susceptibles d'apporter des réponses intéressantes aux problématiques de productivité et de surconsommation des gaz réactifs. À ce jour, les essais sont en cours.

Au regard des propriétés électriques des films, une voie d'amélioration intéressante consisterait à évaluer l'impact du temps de recristallisation et notamment l'utilisation de nouveaux équipements de recuit basés sur la méthode RTA (*Rapid Thermal Annealing*). Une étude complète sur l'évolution de la taille de grain dans ces conditions particulières de recristallisation serait ainsi très intéressante à mener, notamment en s'appuyant sur des techniques telles que la microscopie en transmission et la diffraction des rayons X. À terme, une corrélation entre la taille de grain déterminée par MET et celle obtenue par DRX pourrait sans doute être établie.

Le dernier axe que nous aurions souhaité approfondir concerne l'évaluation des contraintes mécaniques dans le matériau et son impact sur la déformation des plaques PICS2. De ce point de vue, une corrélation entre la contrainte déterminée par DRX et celle calculée par la méthode des courbures serait intéressante à réaliser. La technique de spectroscopie Raman pourrait par ailleurs venir compléter ces travaux en apportant une information supplémentaire, notamment dans le cas de films amorphes non analysables en DRX. Ces travaux pourraient sans doute aboutir à la modélisation mathématique de la répartition des contraintes sur témoins (interface en 2D) qui pourrait par la suite être étendue aux plaques PICS (interface en

3D). Cette étude pourrait permettre à terme d'établir une corrélation entre la contrainte résiduelle et la déformation des plaques PICS quel que soit le motif tridimensionnel employé. Des travaux ont d'ores et déjà été initiés sur ce dernier point afin d'étudier l'impact du design des structures 3D sur la déformation des plaques. De nouveaux motifs sont par ailleurs à l'étude afin d'augmenter la densité d'intégration des capacités 3D pour les prochaines générations de PICS. La caractérisation de la déformation des plaques avec ces nouveaux design constituera sans nul doute une excellente base de travail.



# Bibliographie

- [1] F. Roozeboom, R. Elfrink, J. Verhoeven, J. van den Meerakker, and F. Holthuysen. High-value mos capacitor arrays in ultradeep trenches in silicon. *Microelectronic Engineering*, 53 :581–584, 2000.
- [2] F. Roozeboom, R.J.G. Elfrink, Th.G.S.M. Rijks, J.F.C.M. Verhoeven, A. Kemmeren, and J.E.A.M. Van Den Meerakker. High-density, low-loss mos capacitors for integrated rf decoupling. In Symp. on Microelectronics (IMAPS 2001) No34, editor, *The International journal of microcircuits and electronic packaging*, volume 24, pages 182–196. International Microelectronics and Packaging Society IMAPS, Reston, VA, ETATS-UNIS (1992-2002), 2001.
- [3] Erwann Picard. *Etude et optimisation d'une étape industrielle de dépôt polysilicium dopé in-situ au phosphore par LPCVD*. PhD thesis, Université de Rennes 1, 2008.
- [4] L. Guiraud, F. Le Cornec, F. Roozeboom, J.H. Klootwijk, and D. Chevie. Electric device comprising an improved electrode with a pillar having protusions or scores for enhanced stability, 2007.
- [5] Sébastien Jacqueline. *Etude du dépôt de diélectriques fins dans des systèmes à fort rapport d'aspect*. PhD thesis, Université de Caen, 2007.
- [6] Ted Kamins. *Polycrystalline silicon for integrated circuits and displays*. Kluwer Academic Publishers, 1998.
- [7] M.L Hitchman. Low pressure chemical vapour deposition - some considerations, some models, some insights. *Vacuum*, 41 :880–884, 1990.
- [8] Catherine Azzaro. *Analyse et modélisation du fonctionnement des réacteurs de LPCVD Cas du silicium pur ou dopé in-situ*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1991.
- [9] M.E. Coltrin, R.J. Kee, and J.A. Miller. A mathematical model of the coupled fluid mechanics and chemical kinetics in a chemical vapor deposition reactor. *Journal of The Electrochemical Society*, 131 :425–434, 1984.

- [10] R.F.C. Farrow. The kinetics of silicon deposition on silicon by pyrolysis of silane. *Journal of The Electrochemical Society*, 121 :899, 1974.
- [11] K. F. Jensen and D. B. Graves. Modeling and analysis of low pressure cvd reactors. *Journal of The Electrochemical Society*, 130 :1950–1957, 1983.
- [12] T. E. Wilke, K. A. Turner, and C. G. Takoudis. Chemical vapor deposition of silicon under reduced pressure in hot-wall reactors. *Chemical Engineering Science*, 41 :643–650, 1986.
- [13] F.C. Eversteyn and B.H. Put. Influence of ash<sub>3</sub>, ph<sub>3</sub>, and b<sub>2</sub>h<sub>6</sub> on the growth rate and resistivity of polycrystalline silicon films deposited from a sih<sub>4</sub>-h<sub>2</sub> mixture. *Journal of The Electrochemical Society*, 120 :106–110, 1973.
- [14] H. Kurokawa. P-doped polysilicon film growth technology. *Journal of The Electrochemical Society*, 129 :2620–2624, 1982.
- [15] A. Baudrant and M. Sacilotti. The lpcvd polysilicon phosphorus doped in situ as an industrial process. *Journal of The Electrochemical Society*, 129 :1109–1116, 1982.
- [16] C.-A. Chang. On the enhancement of silicon chemical vapor deposition rates at low temperatures. *Journal of The Electrochemical Society*, 123 :1245–1247, 1976.
- [17] W. Ahmed, E Ahmed, and M.L. Hitchman. An overview of the deposition chemistry and the properties of in situ doped polysilicon prepared by low pressure chemical vapour deposition. *Journal of Materials Science*, 30 :4115–4124, 1995.
- [18] B.S. Meyerson and W. Olbricht. Phosphorus-doped polycrystalline silicon via lpcvd. i. process characterization. *Journal of The Electrochemical Society*, 131 :2361–2365, 1984.
- [19] B.S. Meyerson and M.L. Yu. Phosphorus-doped polycrystalline silicon via lpcvd. ii. surface interactions of the silane/phosphine/silicon system. *Journal of The Electrochemical Society*, 131 :2366–2368, 1984.
- [20] J. Blazejowski and F. W. Lampe. Monosilylphosphine formation by rapid silylene insertion in the ir photochemistry of sih<sub>4</sub>—ph<sub>3</sub> mixtures. *Journal of Photochemistry*, 20 :9–16, 1982.
- [21] Pierre Temple-Boyer. Habilitation à diriger les recherches : Développement des matériaux dans le cadre des microtechnologies, Janvier 2004.
- [22] David Briand. *Silicium déposé par L.P.C.V.D. et dopé in-situ : dépôt, caractérisation et application*. PhD thesis, Université de Rennes 1, 1995.
- [23] M.L. Hitchman, J. Kane, and A.E. Widmer. Polysilicon growth kinetics in a low pressure chemical vapour deposition reactor. *Thin Solid Films*, 59 :231–247, 1979.

- [24] J. Bloem. Nucleation of silicon on amorphous and crystalline substrates. In T.O. Sedgwick and H Lydtin, editors, *Proc. Seventh International Conf. on CVD*, volume 79, pages 41–58. The Electrochemical Society, 1979.
- [25] F. Puel, S. Veessler, and D. Mangin. Cristallisation : Aspects théoriques. In *Techniques de l'Ingénieur - Dossier J2710*. Editions T.I., 2005.
- [26] E. Kinsbron, M. Sternheim, and R. Knoell. Crystallization of amorphous silicon films during low pressure chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 42 :835, 1983.
- [27] K. Zellama, P. Germain, S. Squelard, J. C. Bourgoïn, and P. A. Thomas. Crystallization in amorphous silicon. *Journal of Applied Physics*, 50 :6995, 1979.
- [28] G. Harbeke, L. Krausbauer, E. F. Steigmeier, A. E. Widmer, H. F. Kappert, and G. Neugebauer. High quality polysilicon by amorphous low pressure chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 42 :249, 1983.
- [29] G. Harbeke, L. Krausbauer, E. F. Steigmeier, A. E. Widmer, H. F. Kappert, and G. Neugebauer. Growth and physical properties of lpcvd polycrystalline silicon films. *Journal of The Electrochemical Society*, 131 :675, 1984.
- [30] D. Meakin, J. Stoemenos, P. Migliorato, and N. A. Economou. Structural studies of low temperature low pressure chemical deposited polycrystalline silicon. *Applied Physics Letters*, 61 :5031, 1987.
- [31] P. Joubert, B. Loisel, Y. Chouan, and L. Haji. The effect of low pressure on the structure of lpcvd polycrystalline silicon films. *Journal of The Electrochemical Society*, 134 :2541, 1987.
- [32] Thierry Kretz. *Etude de la cristallisation de silicium amorphe obtenu par pyrolyse de disilane par LPCVD dans des conditions ultra-pures. Application à la réalisation de transistors MOS en couche minces*. PhD thesis, Université de Strasbourg 1, 1993.
- [33] Y. Wada and S. Nishimatsu. Grain growth mechanism of heavily phosphorus implanted polycrystalline silicon. *Journal of The Electrochemical Society*, 125 :1499, 1979.
- [34] M. M. Mandurah, K. C. Saraswat, C. R. Helms, and T. I. Kamins. Dopant segregation in polycrystalline silicon. *Journal of Applied Physics*, 51 :5755, 1980.
- [35] C. Y. Wong, C. R. M. Grovenor, P. E. Batson, and D. A. Smith. Effect of arsenic segregation on the electrical properties of grain boundaries in polycrystalline silicon. *Journal of Applied Physics*, 57 :438, 1985.
- [36] H. J. Kim and C. V. Thompson. Compensation of grain growth enhancement in doped silicon films. *Applied Physics Letters*, 43 :399, 1986.

- [37] J.G.M. Mulder, P. Eppenga, M. Hendriks, and J. E. Tong. An industrial lpcvd process for in situ phosphorus-doped polysilicon. *Journal of The Electrochemical Society*, 137 :273, 1990.
- [38] M.E. Cowher and T.O. Sedgwick. Chemical vapor deposited polycrystalline silicon. *Journal of The Electrochemical Society*, 119 :1565, 1972.
- [39] M.E. Cowher and T.O. Sedgwick. Closure to discussion of chemical vapor deposited polycrystalline silicon. *Journal of The Electrochemical Society*, 119 :1565–1570, 1973.
- [40] T.I. Kamins. Hall mobility in chemically deposited polycrystalline silicon. *Journal of Applied Physics*, 42 :4357, 1971.
- [41] J.Y.W. Seto. The electrical properties of polycrystalline silicon films. *Journal of Applied Physics*, 46 :5247, 1975.
- [42] Mustapha Mokhtari. *Etude expérimentale et modélisation analytique des propriétés de conductivité électrique de couches minces déposées par LPCVD et fortement dopées in-situ*. PhD thesis, Université de Rennes 1, 1993.
- [43] Bouzid Hadjoudja. *Etude expérimentale et modélisation de la conduction électrique dans des couches de silicium polycristallin déposées par LPCVD, dopées bore ou arsenic par implantation ionique et soumises à différents traitements thermiques*. PhD thesis, Université de Rennes 1, 1985.
- [44] X Zhang, T. Y. Zhang, M. Wong, and Y. Zohar. Rapid thermal annealing of polysilicon thin films. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 7(4) :356–364, December 1998.
- [45] T. Aoyama, G. Kawachi, N. Konishi, T. Suzuki, Y. Okajima, and K. Miyata. Crystallization of lpcvd silicon films by low temperature annealing. *Journal of The Electrochemical Society*, 136 :1169, 1989.
- [46] T. I. Kamins, M.M. Mandurah, and K.C. Saraswat. Structure and stability of low pressure chemically vapor-deposited silicon films. *Journal of The Electrochemical Society*, 125 :927, 1978.
- [47] K. Nunan, G. Ready, P. Garone, G. Sturdy, and J. Sledziewski. Developing a manufacturable process for the deposition of thick polysilicon films for micromachined devices. In *Advanced Semiconductor Manufacturing Conference and Workshop, 2000 IEEE/SEMI*, pages 357–366, Boston, MA, September 2000.
- [48] S.G. Alberici and R. Piagge. Phosphorous degassing from poly silicon under thermal exposure : A tof-sims depth profile investigation. *Applied Surface Science*, 252 :7272–7274, 2006.

- [49] L. Lutterotti, S. Matthies, and H. R. Wenk. Maud : a friendly java program for material analysis using diffraction. In *IUCr : Newsletter of the CPD*, 1999.
- [50] P.J. Withers and K.D.H. Bhadeshia. Residual stress part 1 - measurement techniques. *Materials Science and Technology*, 17 :355, 2001.
- [51] *Frontier Semiconductor Inc. FSM8800 Instructions Manual*.
- [52] *Eichhorn + Hausmann GMBH. MX204 Instructions Manual*.
- [53] G.G. Stoney. The tension of metallic films deposited by electrolysis. *Proceedings of the Royal Society of London*, 9 :172, 1909.
- [54] L.B. Freund. Substrate curvature due to thin film mismatch strain in the nonlinear deformation range. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 48 :1159–1174, 2000.
- [55] Daniel Chateigner. Combined analysis : structure-texture-microstructure-phase-stresses-reflectivity determination by x-ray and neutron scattering. [http ://www.ecole.ensicaen.fr/ chateign/texture/index.htm](http://www.ecole.ensicaen.fr/~chateign/texture/index.htm), 2005.

