

Les dépôts en phase vapeur (CVD)

B. ROUSSET

PLAN

I - INTRODUCTION GENERALE

II - PRINCIPE

III - DESCRIPTION DES MECANISMES

IV - LA CINETIQUE DE CROISSANCE

V - LES DIFFERENTS PROCEDES TECHNIQUES

**VI - APPLICATION AU DEPOT DE POLYSILICIUM ET DE NITRURE
DE SILICIUM ; CARACTERISATION**

VII - LES CONTRAINTES

**VIII – PROTOTYPE D'UN REACTEUR CVD SPECIFIQUE AUX
MICROSYSTEMES**

- REFERENCES

INTRODUCTION

COUCHE MINCE D'UN MATERIAU

- **Caractéristique d'une couche mince**

Valeur élevée du rapport surface/volume comparée à celle du même rapport du matériau massif

- **Exemple de différentes couches minces**

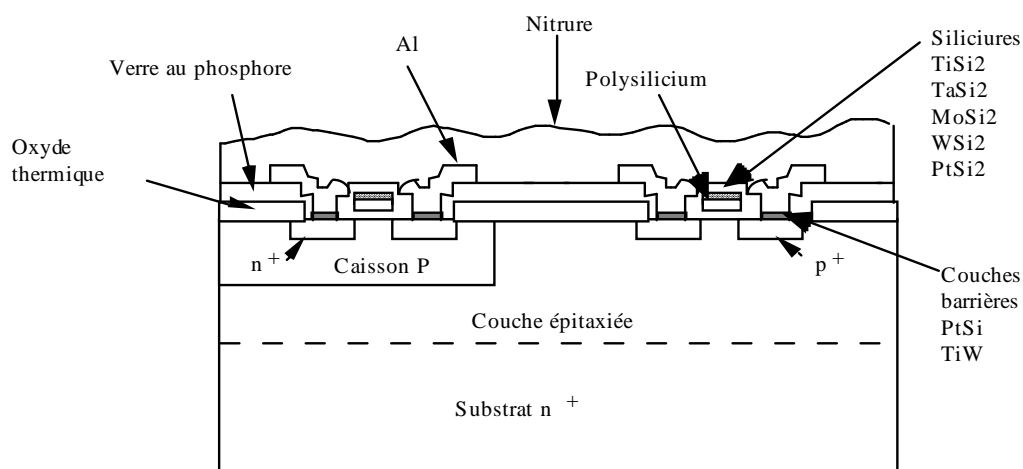


Figure 1 : Vue en coupe d'une cellule CMOS

- **Catégories de couches minces**

I - Interaction d'espèces en phase vapeur et du substrat sur lequel elles se déposent

II - Dépôt d'espèces sur le substrat n'entraînant aucune modification de ce dernier

- A partir d'une phase vapeur obtenue par réaction physique (Physical Vapor Deposition) telles que l'évaporation, la sublimation, le bombardement ionique.
- A partir d'une phase gazeuse contenant divers produits gazeux réagissant chimiquement entre eux (Chemical Vapor Deposition)

DEFINITION DU CVD

- Le CVD est un procédé dans lequel les constituants chimiques réagissent en phase vapeur ou sur un substrat chauffé pour former un dépôt solide.

- Matériaux obtenus :

- Conducteur

- Semi-conducteur

- Isolant

- Cette réaction fait intervenir plusieurs disciplines scientifiques et techniques qui sont :

- la thermodynamique

- la physique des plasmas

- la mécanique des fluides

- la chimie (pyrolyse, hydrolyse, oxydation, réduction, nitruration, carburation, cémentation)

- Recherche importante (Compréhension des phénomènes, modélisation)

DESCRIPTION D'UN DEPOT LPCVD DE SILICIUM POLYCRISTALLIN

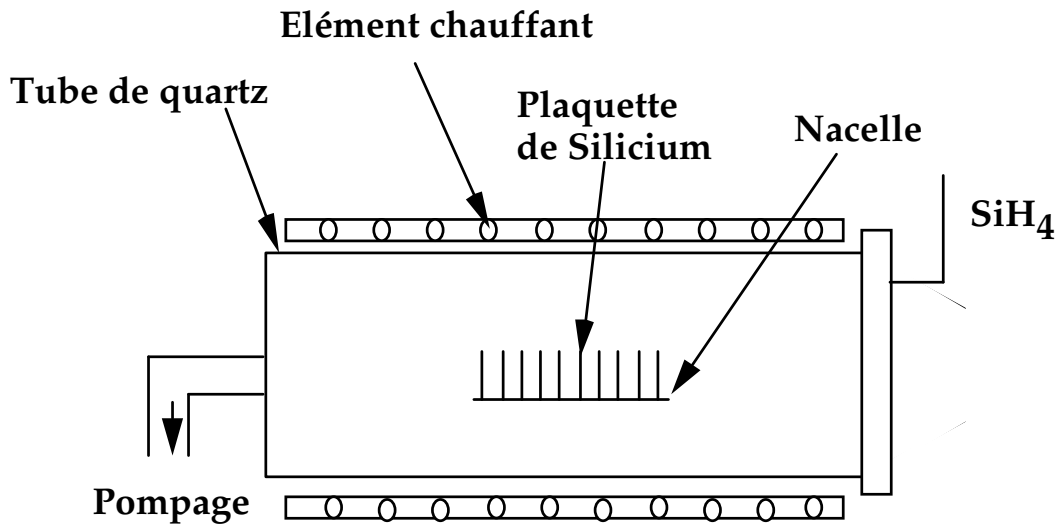
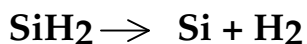


Figure 2 : Réacteur standard de dépôt de silicium polycristallin

Etapas :

- Mise en température du tube
- Pompage dans le tube
- Introduction du gaz
- Décomposition de SiH₄ au contact du substrat sous l'action de la température



- Dépôt de Si sur les substrats
- Pompage des produits volatiles
- Contrôle des paramètres :
 - débit de gaz
 - pression à l'intérieur du tube
 - température

LES DEPOTS CVD. CAS DU SILICIUM POLYCRISTALLIN

Principe :

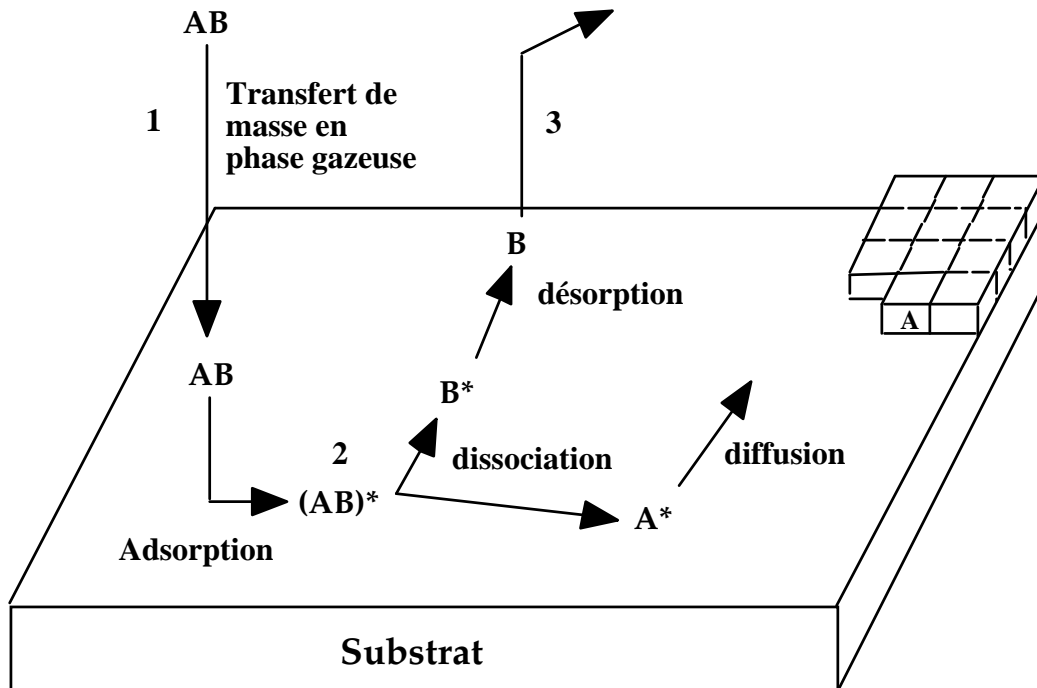


Figure 3 : Représentation schématique des mécanismes de dépôt en phase vapeur [11]

- (1) Mise en présence d'un composé volatil du matériau SiH_4 et du substrat
- (2) Dissociation du SiH_4 en Silylène SiH_2 (pyrolyse : Décomposition chimique obtenue par chauffage sans catalyseur).
- (3) Adsorption du SiH_2 sur un site de surface disponible
- (4) Dissociation du SiH_2 en Si et H_2
- (5) Désorption de H_2
- (6) Migration du Si jusqu'à son incorporation dans le réseau cristallin

METHODES D'ACTIVATION ET NATURE DES COUCHES OBTENUES PAR CVD

1) Activation thermique

- Première méthode utilisée
- Les espèces actives sont obtenues par pyrolyse et/ou sur le substrat
- Le chauffage du substrat peut être direct ou indirect
 - direct : radiation thermique (mur chaud)
 - indirect : passage de courant électrique
induction magnétique
utilisation de photon (laser, UV) (mur froid)

2) Activation électrique

Obtention des espèces actives par décharge électrique (plasma en continu, RF, μ ondes, ...)

NATURE DES COUCHES OBTENUES [3]

Ce procédé permet d'obtenir des couches d'épaisseur variable de pratiquement tous les métaux, alliages ou composés métalliques, isolants sur des matériaux conducteurs ou isolants.

Métaux : Cu, Al, Pt, Fe, ...

Carbures de : Be, Si, Ti, ...

Nitrides de : Ti, Be, Al, Si, ...

Borures de : Al, Si, Ti, ...

Siliciures de : Ti, W, Cu, ...

Oxydes de : Al, Si, Ti, ...

LA VITESSE DE DEPOT

La vitesse de dépôt est directement liée à la température à laquelle les réactions chimiques se produisent à la surface, une fois que les espèces réactives ont traversé la couche limite.

$$v = v_0 e^{-E_a/KT} \quad (\text{loi d'Arrhenius})$$

E_a : énergie d'activation en eV

T : Température en °K

v_0 : constante dépendant de la pression et des débits

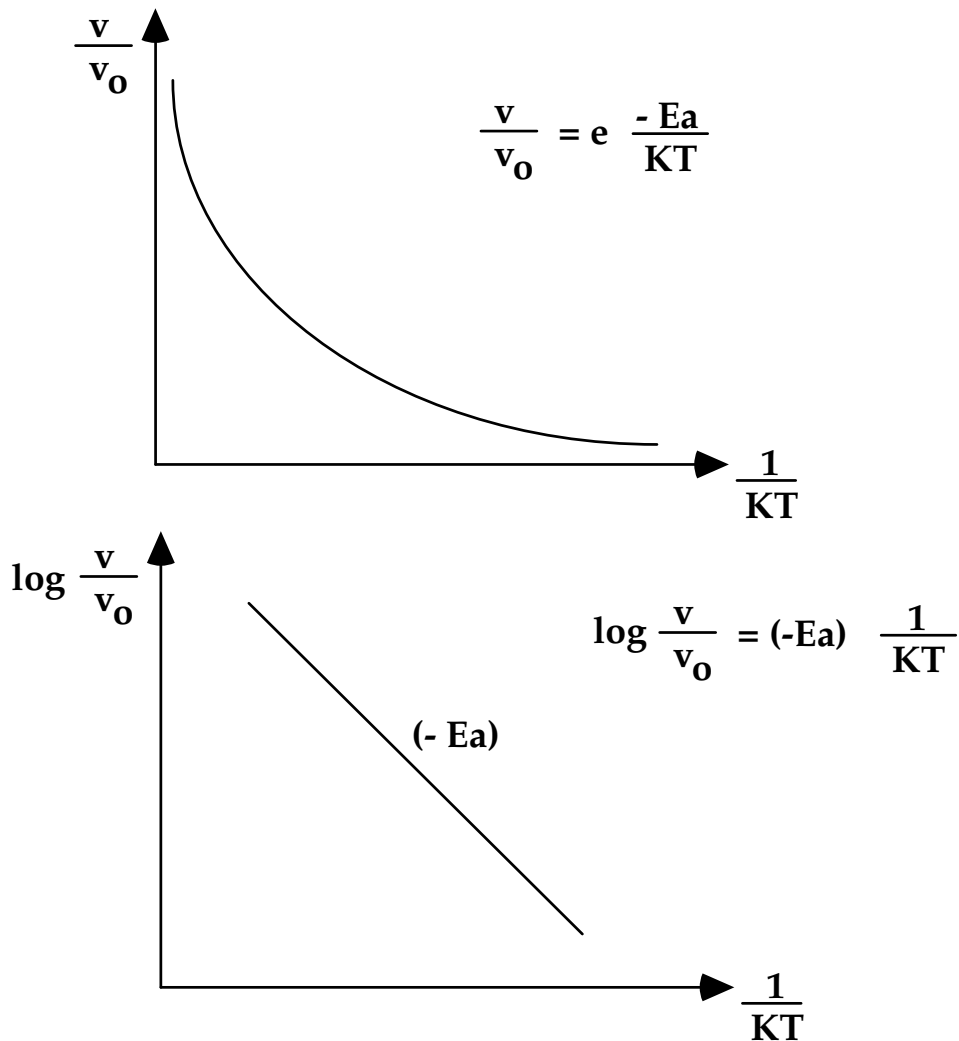
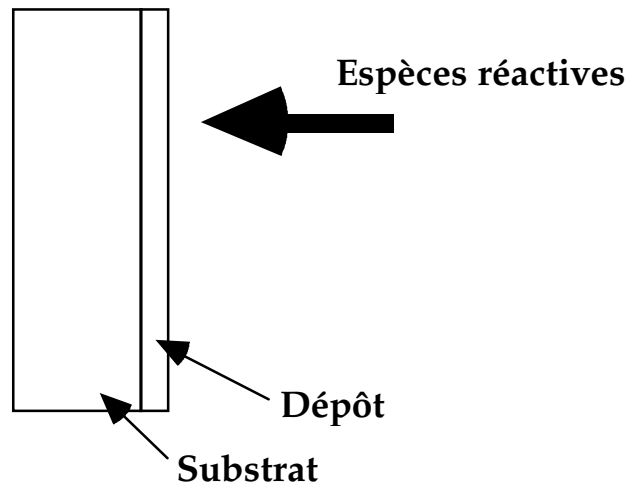


Figure 4 : Représentation de la variations de la vitesse de dépôt en fonction de la température

LA CINÉTIQUE DE CROISSANCE : LES DIFFÉRENTS RÉGIMES PRÉSENTS

1 - Cas "idéal"



Si l'apport en espèces réactives est suffisant, la vitesse de croissance ne dépend que de la température, cas du régime limité par la réaction de surface.

2 - Cas réel

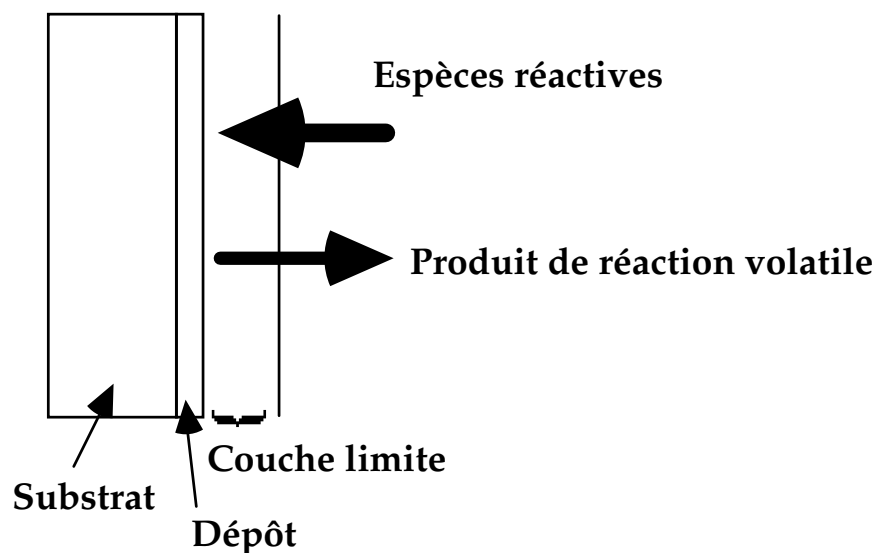


Figure 5 : Transfert de masse en phase gazeuse

LES DIFFERENTS REGIMES DE DEPOTS (1)

La couche limite : Fraction d'espace gazeux au voisinage de la surface solide où la composition des gaz diffère de la composition moyenne globale de la phase gazeuse.

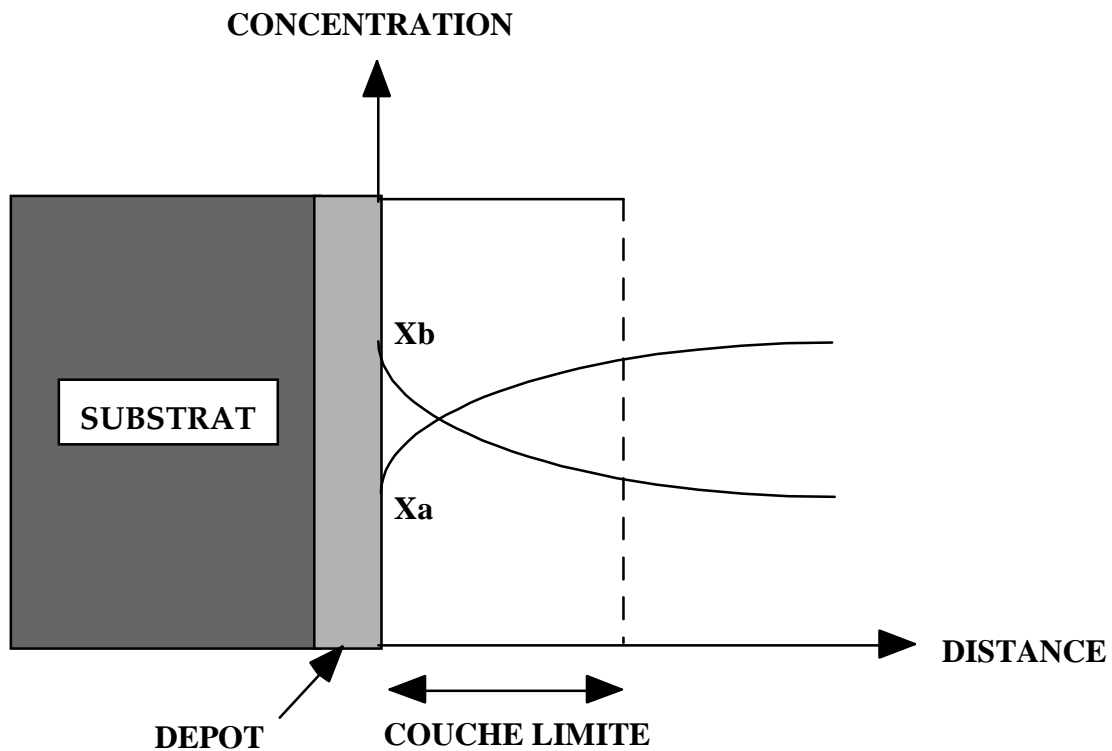


Figure 6 : Variation des concentrations des différentes espèces gazeuses dans la couche limite

- La diffusion en phase gazeuse des réactifs est liée au coefficient de diffusion D de ces espèces réactives et au gradient de concentration existant dans la couche limite.

La densité des espèces présentes dans la couche limite empêche la diffusion des espèces réactives, ce qui diminue l'apport de ces dernières.

Conséquences : La vitesse de croissance ne dépend plus uniquement de la température, mais aussi de la diffusion d'espèces réactives à travers cette couche limite.

LES DIFFERENTS REGIMES DE DEPOTS (2)

Fonction du rapport : Apport d'espèces à travers la couche limite sur la consommation de ces espèces par la réaction de surface

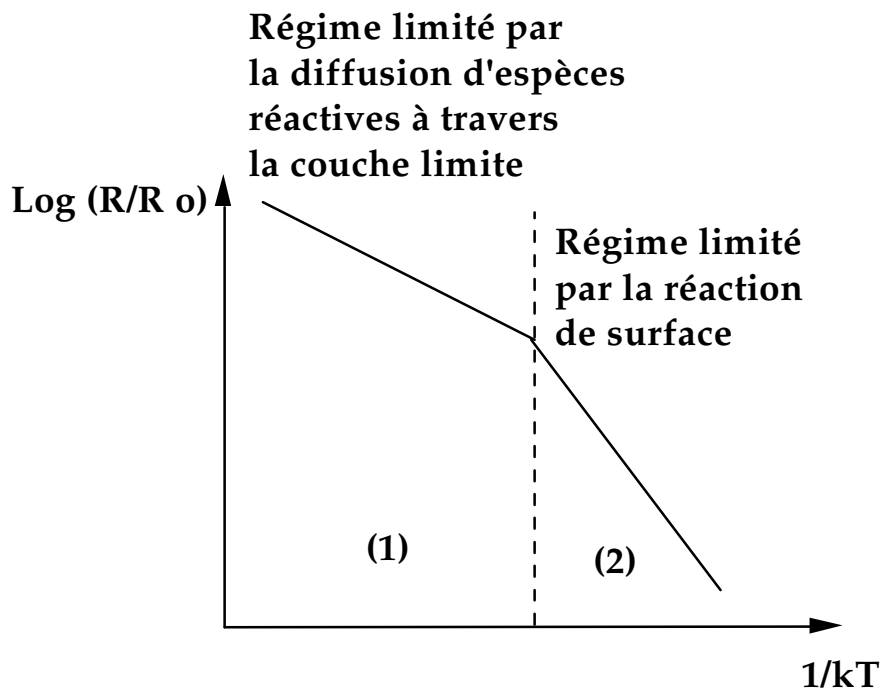


Figure 7 : Variation de la vitesse de dépôt CVD en fonction de la température [2]

- (1)
 - Fonction de la pression
 - Configuration spéciale des réacteurs
- (2)
 - Fonction de la température
 - Indépendant de la densité d'espèces, nombre de substrats important
- Faible pression (diffusivité des espèces augmente) LPCVD

LES DIFFERENTS SYSTEMES CVD

Plusieurs catégories en fonction de la valeur de différents paramètres (pression, système de chauffage, type d'énergie)

- Pression : Pression atmosphérique (APCVD)
Faible pression (LPCVD)
- Système de chauffage : Mur chaud, mur froid
- Type d'énergie : Thermique
Plasma (création et activation d'espèces par plasma)
PECVD

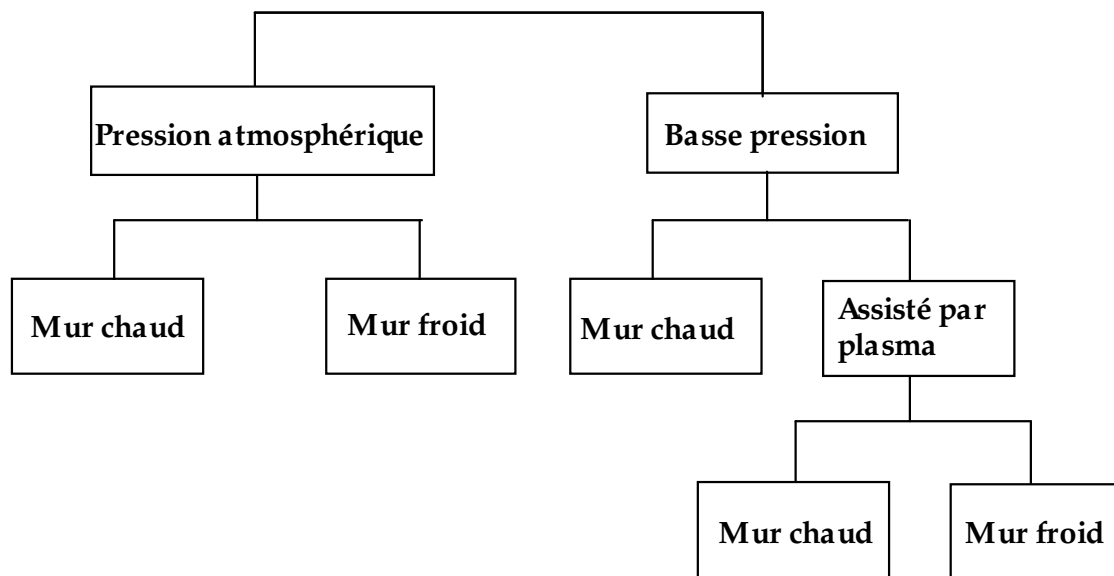


Figure 8 : Représentation générale des différents systèmes [2]

SYSTEME APCVD

PRINCIPE

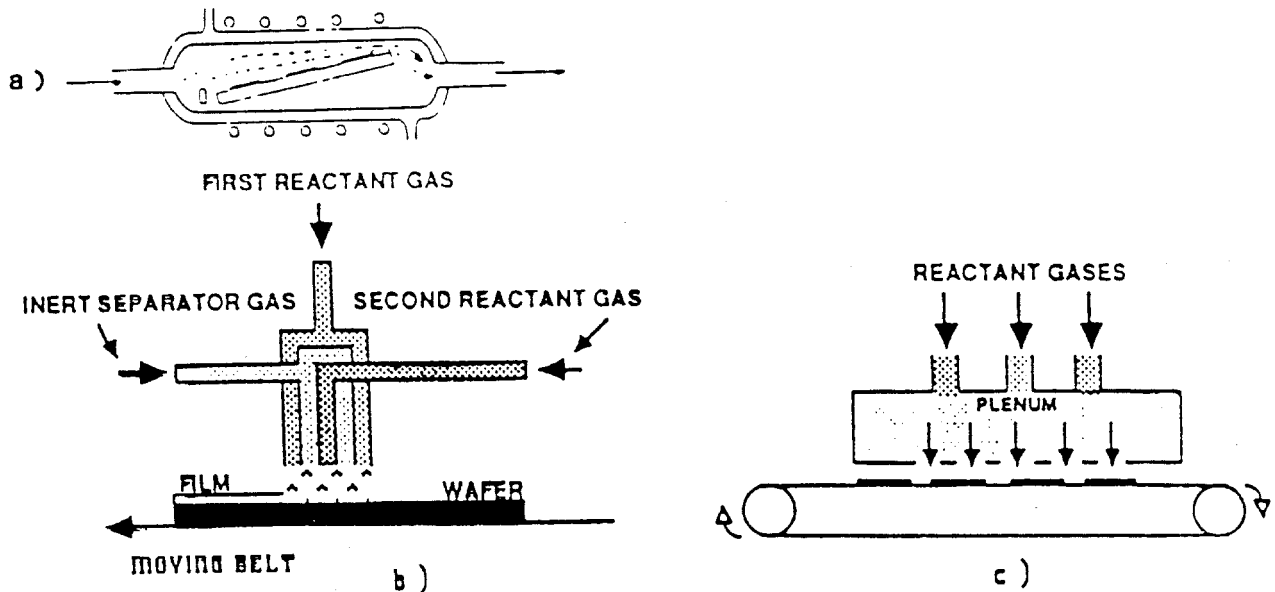


Figure 9 : (a) Horizontal tube APCVD reactor, (b) Gas injector type continuous processing APCVD reactors, (c) Plenum-type continuous processing APCVD reactor [2]

Paramètres de contrôle : Température, débit des gaz, durée

Remarques : Contrôle de l'arrivée des espèces de manière rigoureusement identique sur toutes les plaquettes
Consommation d'espèces gazeuses importantes

SYSTEME LPCVD

PRINCIPE

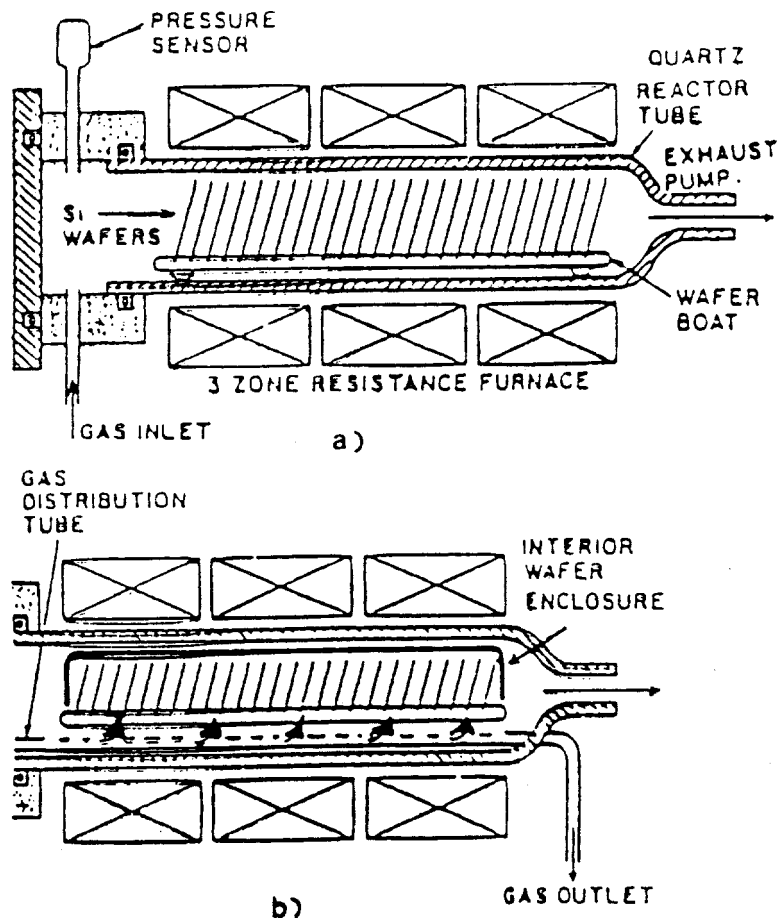


Figure 10 : (a) End feed LPCVD reactor, (b) Distributed-feed LPCVD reactor².
Reprinted with permission of Semiconductor International [2]

Remarques :

- faible pression → diffusivité importante des espèces à travers la couche limite (x 1000 par rapport au APCVD, croissance du film uniquement limité par la réaction de surface)

Paramètres de contrôle : Température, débit des gaz, pression, durée

Avantages : Possibilité d'introduire de nombreuses plaquettes

SYSTEME PECVD 1

PRINCIPE

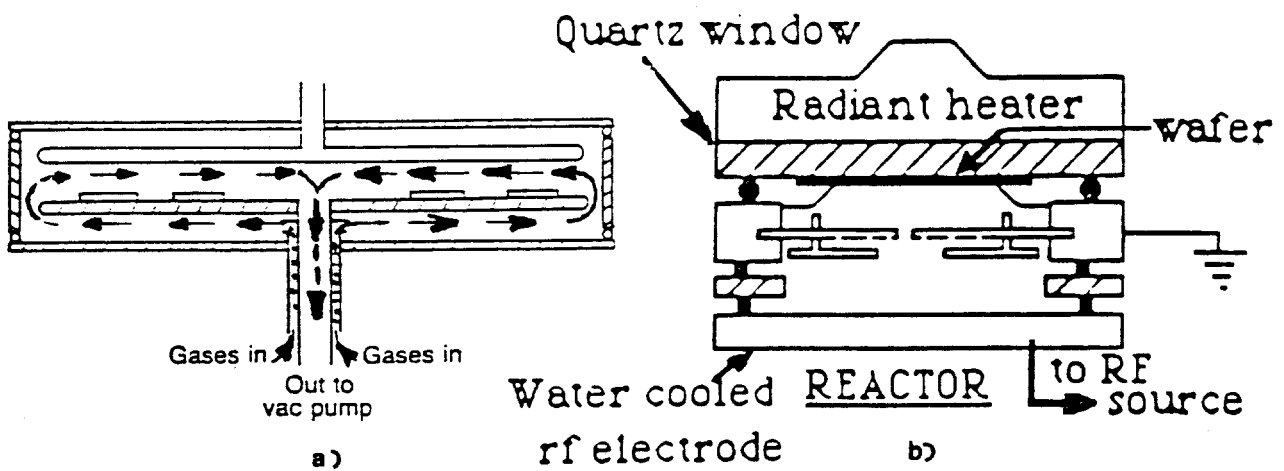


Figure 11 : (a) Radial flow reactor's inward flow (Reinberg design). Reprinted with permission of Semiconductor International¹³ (b) Single wafer PECVD reactor. Courtesy of CVD Spectrum, In. [2]

SYSTEME PECVD 2

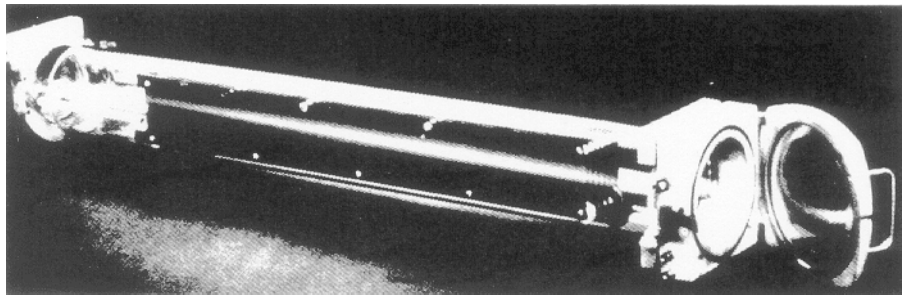
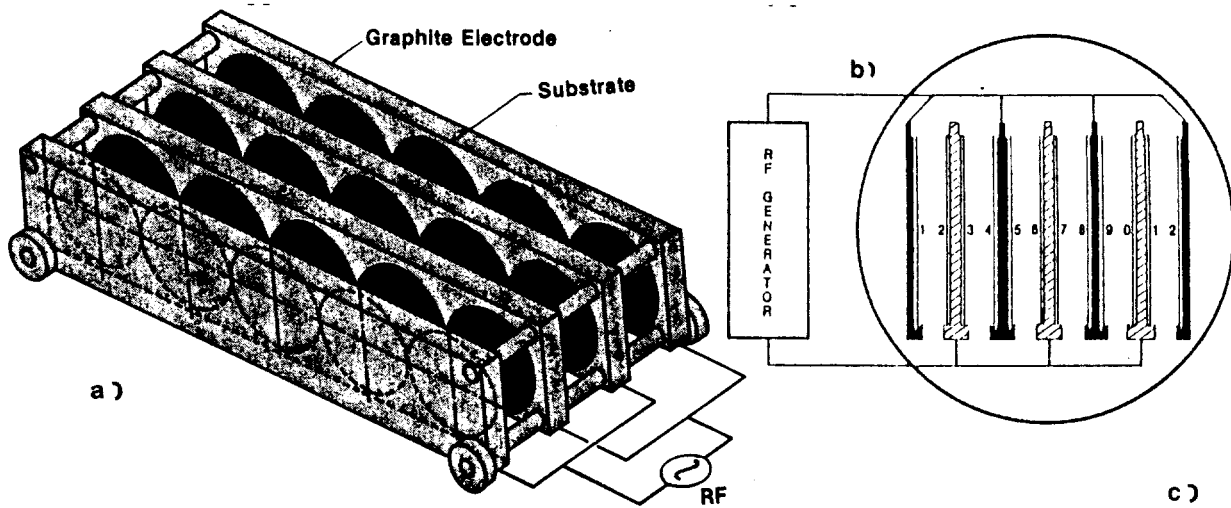


Figure 12 : (a) Long, multiple plate reactor generates plasma between the wafers facing each other on graphite electrodes¹⁴, (b) Cross section of electrode assembly and wafers shown in (a). Reprinted with permission of Solid State Technology, published by Technical Publishing, a company of Dun & Bradstreet, (c) Photograph of tubular PECVD reactor. Courtesy of Pacific Western Systems [2]

Paramètres : Température, débit des gaz, pression, puissance, durée

CARACTERISATION DES FILMS CVD

Caractéristiques générales

- Indice optique
(Stoechiométrie, composition)
- Vitesse de croissance
- Structure cristalline
- Uniformité sur plaquette, sur la charge
- Rugosité
- Contraintes

Moyens techniques

- Ellipsomètre
(non destructif)
- Profilomètre
(destructif)
- Microscope Electronique
à Balayage
Diffraction d'électrons,
de rayons x
- Ellipsomètre
Profilomètre
- Profilomètre
- Profilomètre

Etude du matériau

- Isolant : tenue en tension
Test électrique de capacités
- Conducteur : résistivité
Résistivimètre (Mesure
4 pointes)
Test électrique de résistances

Utilisation dans le procédé de fabrication

- Recouvrement de marche
MEB
- Tenue aux produits chimiques
Test de gravure

RECOUVREMENT DE MARCHE

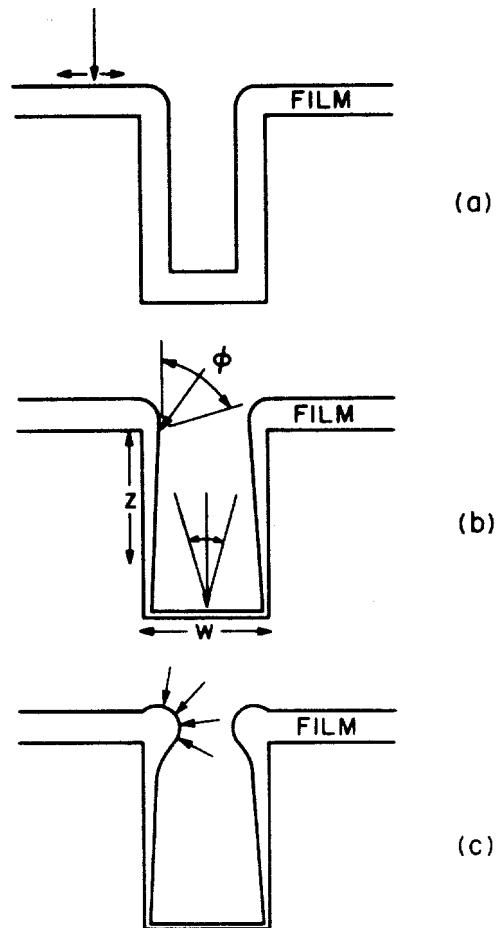


Figure 13 : Step coverage of deposited films (a) Uniform coverage resulting from rapid surface migration, (b) Nonconformal step coverage for long mean free path and no surface migration, (c) Nonconformal step coverage for short mean free path and no surface migration [1]

AVANTAGES ET INCONVENIENTS DES DIFFERENTS SYSTEMES CVD

Table 1 : Characteristics and applications of CVD reactors [2]

PROCESS	ADVANTAGES	DISADVANTAGES	APPLICATIONS
APCVD (Low Temperature)	Simple reactor, Fast deposition, Low temperature	Poor step coverage, Particle contamination	Low temperature Oxides, both doped and undoped
LPCVD	Excellent purity and uniformity, Conformal step coverage, large wafer capacity	High temperature Low deposition rate	High temperature Oxides, both doped and undoped, silicon nitride, poly-Si, W, WSi ₂
PECVD	Low temperature, Fast deposition, Good step coverage	Chemical (e.g. H ₂) and particulate contamination	Low temperature Insulators over metals Passivation (nitride)

EXEMPLES DE DEPOTS CVD

Table 2 : CVD deposition reactions [2]

PRODUCT	REACTANTS	METHOD	TEMP (°C)	COMMENTS
Polysilicon	SiH_4	LPCVD	580-650	May be in situ doped
Silicon Nitride	$\text{SiH}_4 + \text{NH}_3$ $\text{SiCl}_2\text{H}_2 + \text{NH}_3$ $\text{SiH}_4 + \text{NH}_3$ $\text{SiH}_4 + \text{N}_2$	LPCVD LPCVD PECVD PECVD	700-900 650-750 200-350 200-350	
SiO_2	$\text{SiH}_4 + \text{O}_2$ $\text{SiH}_4 + \text{O}_2$ $\text{SiH}_4 + \text{N}_2\text{O}$ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ [TEOS] $\text{SiCl}_2\text{H}_2 + \text{N}_2\text{O}$	APCVD PECVD PECVD LPCVD LPCVD	300-500 200-350 200-350 650-750 850-900	Poor step coverage Good step coverage Liquid source, conformal Conformal
Doped SiO_2	$\text{SiH}_4 + \text{O}_2 + \text{PH}_3$ $\text{SiH}_4 + \text{O}_2 + \text{PH}_3$ $\text{SiH}_4 + \text{O}_2 + \text{PH}_3 + \text{B}_2\text{H}_6$ $\text{SiH}_4 + \text{O}_2 + \text{PH}_3 + \text{B}_2\text{H}_6$	APCVD PECVD APCVD PECVD	300-500 300-500 300-500 300-500	PSG PSG BPSG, low temperature flow BPSG, low temperature flow

COMPARAISON DES CARACTERISTIQUES DU Si_3N_4 REALISE EN PE-CVD ET HT-CVD-NP

Property	HT-CVD-NP 900°C	PE-CVD-LP 300°C
Composition	Si_3N_4	$\text{Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$
Si/N ratio	0.75	0.8-1.0
Density	2.8-3.1 g/cm ³	2.5-2.8 g/cm ³
Refractive index	2.0-2.1	2.0-2.1
Dielectric constant	6-7	6-9
Dielectric strength	1×10^7 V/cm	6×10^6 V/cm
Bulk resistivity	10^{15} - 10^{17} ohms/cm	10^{15} ohms/cm
Surface resistivity	$> 10^{13}$ ohms/square	1×10^{13} ohms/square
Stress at 23°C on Si	1.2 - 1.8×10^{10} dyn/cm ² (tensile)	1 - 8×10^9 dyn/cm ² (compressive)
Thermal expansion	$4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$	$> 4 < 7 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$
Color, transmitted	None	Yellow
Step coverage	Fair	Conformal
H ₂ O permeability	Zero	Low-none
Thermal stability	Excellent	Variable $> 400^\circ\text{C}$
Solution etch rate		
HFB 20-25°C	10-15 Å/min	200-300 Å/min
49% HF 23°C	80 Å/min	1500-3000 Å/min
85 % H ₃ PO ₄ 155°C	15 Å/min	100-200 Å/min
85 % H ₃ PO ₄ 180°C	120 Å/min	600-1000 Å/min
Plasma etch rate		
70 % CF ₄ /30 % O ₂ , 150 W, 100°C	200 Å/min	500 Å/min
Na ⁺ penetration	< 100 Å	< 100 Å
Na ⁺ retained in top 100 Å	> 99 %	> 99 %
IR absorption		
Si-N max	~ 870 cm ⁻¹	~ 830 cm ⁻¹
Si-H minor	-	2180 cm ⁻¹

Table 3 : Properties of PECVD silicon nitride and high temperature CVD nitride [2]

CARACTERISTIQUES DES DIFFERENTS DEPOTS CVD (1)ASM [13]

PECVD

<u>Process</u>	<u>Temps</u> (°C)	<u>Dep. rate</u> (Å/min)	<u>Uniformity (±%)</u>		
			p/p (worst)	w/w	r/r
Nitride (N ₂ /SiH ₄ /NH ₃)	380	200	5	5	5
Oxyde (N ₂ /SiH ₄ /NO)	380	360	5	5	5
PSG (N ₂ /SiH ₄ /NO/PH ₃)	380	360	5	5	5
BPSG (N ₂ /SiH ₄ /N ₂ O/PH ₃ /B ₂ H ₆)	380	360	5	5	5
Amorphous Silicon (N ₂ /SiH ₄ /Ar)	580	-	-	-	-
Oxynitride (N ₂ /SiH ₄ /NH ₃ /N ₂ O)	380	150	5	5	5
TEOS (N ₂ /O ₂ /Ar/TEOS)	380	-	-	-	-

The PECVD processes are guaranteed for the following loadsize :

<u>Wafer size</u>	<u>Plate boat</u>		<u>Disk boat</u>	
	Total load	Guarantee	Total load	Guarantee
3" - 100 mm	56	40	34	25
125mm	42	28	34	25
150mm	-	-	34	25

Définitions :

p/p (worst) point to point uniformity : This uniformity is calculated from the readings in the center of the wafer and on 4 positions, 6mm from the edge (10 mm for uncoated plasma plate boats), 90°C rotated with respect to each other. The point to point uniformities over all three runs fulfil the process guarantee.

w/w Wafer to wafer uniformity : This uniformity is calculated from the center readings of the test wafers in the run.

r/r Run to run uniformity : This uniformity is calculated from the average of the center readings from each of 3 consecutive runs. The position of the test wafers is the same in all 3 runs.

wafer orientation :

Wafer must be orientated with major flat horizontal.

Table 4 : Characteristics of CVD films.

CARACTERISTIQUES DES DIFFERENTS DEPOTS CVD (2) ASM [13]

LPCVD

<u>Process</u>	<u>Temps</u> (°C)	<u>Wafer load</u>		<u>Dep. rate</u> (Å/min)	<u>Uniformity (±%)</u>			<u>Ref. index</u>
		Total	Guar.		p/p	w/w	r/r	
Polysilicon (N ₂ /SiH ₄)	620	50	40	80	3	3	3	-
Silicon Nitride (N ₂ /DCS/NH ₃)	775	50	40	35	3	3	3	2.00 (± 0.02)
HTO (N ₂ /DCS/N ₂ O)	900	50	40	60	5	4	4	1.44 (± 0.02)
TEOS (undoped) (N ₂ /TEOS)	725	50	40	100	4	3	3	1.45 (± 0.02)
Boron doped Poly (N ₂ /SiH ₄ /BCl ₃ /Ar)	590	50	40	60	5	5	5	-
Oxynitride (N ₂ /DCS/NH ₃ /N ₂ O)	775	50	40	45	5	4	4	-
Sipos (N ₂ /SiH ₄ /N ₂ O)	600	50	40	40-100	4	4	4	-
<u>Caged Processes</u>								
Quartz LTO (N ₂ /SiH ₄ /O ₂)	420	44	20	130	6	5	3	1.45 (± 0.02)
PSG LTO (N ₂ /SiH ₄ /O ₂ /PH ₃)	420	44	20	120	6	5	3	-
BPSG LTO (N ₂ /SiH ₄ /O ₂ /PH ₃ /TMB)	420	44	20	120	6	5	3	-
Phosphorous doped Poly* (N ₂ /SiH ₄ /PH ₃)	580	44	20	40	5	5	4	-
TEOS PSG (N ₂ /O ₂ /PH ₃ /TEOS)	660	44	20	100	6	5	3	-
TEOS BPSG (N ₂ /O ₂ /PH ₃ /TEOS/TMB)	660	44	20	100	6	5	3	-

* Minimum resistivity : 10-15 Ω/square for 5000 Å film after N₂ anneal for 30 min at 1000°C.

Table 5 : Characteristics of CVD films.

AUTRES COUCHES UTILISEES EN MICROELECTRONIQUE DEPOSEES PAR CVD

Couches diélectriques

- Les oxynitrures [SiO_xN_y (H_z)]

Gaz réactifs : $\text{SiH}_4 + \text{O}_2 + \text{NH}_3$

- Utilisation :
- Dépôts spécifiques pour des couches de faibles contraintes, stable thermiquement, ...
 - Couches de planarisation
 - Isolants entre des pistes d'aluminium

- Le SIPOS [SiO_x] $0,48 < x < 2$

Semi-Insulating Polycrystalline Silicon

Gaz réactifs : $\text{SiH}_4 + \text{O}_2$

- Utilisation :
- Couches actives (émetteur de transistors bipolaires grand gain, injecteur pour les mémoires EPROMS)
 - Couches de passivation

Couches conductrices

Les siliciures et polysiliciures $TiSi_2$, $TaSi_2$, $MoSi_2$, Wsi_2

Gaz réactifs : Composé gazeux fluoré ou chloré du matériau réfractaire (WF_6 , $TiCl_4$) + SiH_4

Utilisation : Diminuer la résistivité des interconnexions dans les circuits intégrés multicouches (résistivité du silicium polycristallin : dopé de l'ordre du $m\Omega\cdot cm$).

Material	Metal + Poly-Si	Metal + Si crystal	Co-Sputter	Co-Evaporation	CVD
$TiSi_2$	13	15	25	21	21
$TaSi_2$	35		50		38
$MoSi_2$	90	15	100	40	120
Wsi_2			70	30	40
PtSi	28		35		

Tableau 6 : Résistivités de siliciures recuits à $T = 1000^\circ C$ (en $\mu\Omega\cdot cm$) [2]

<ul style="list-style-type: none"> - Low electrical resistivity - Ease of formation - Ease of fine line pattern transfer - Controlled oxidation properties and stability in an oxidizing ambient - High temperature stability - Smooth surface features - Good corrosion resistance 	<ul style="list-style-type: none"> - Stable contact formation to aluminium metallization - Excellent adhesion and low stress - Good electromigration resistance - Ohmic and low contact resistance - Stability throughout subsequent high-temperature processing, including ion implant and diffusion
--	--

Tableau 7 : Propriétés demandées aux siliciures pour la VLSI

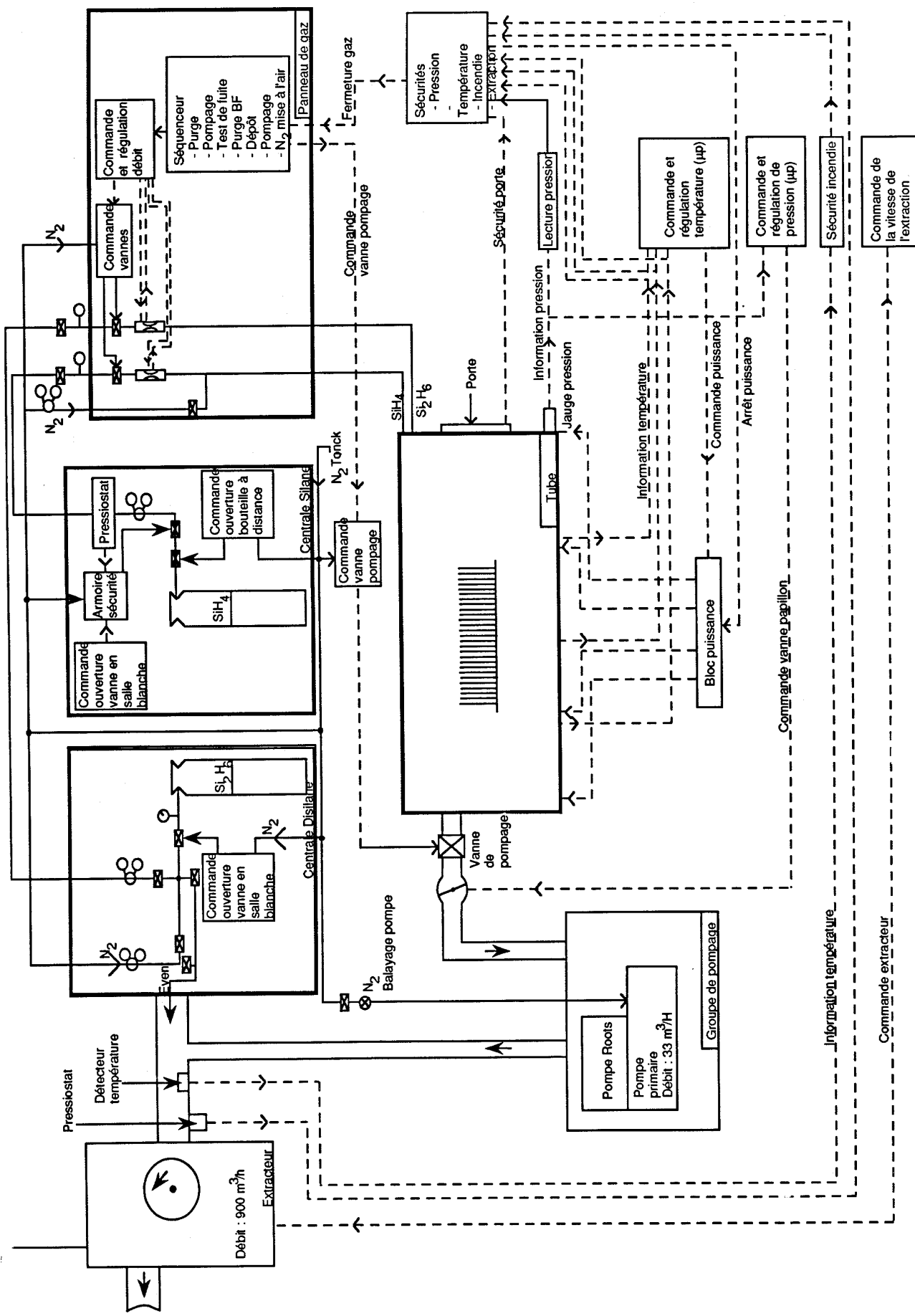


Fig. 15 : Synoptique général du système de dépôt de silicium polycristallin à basse pression. Centrale de technologie du LAAS [7]

PRINCIPE D'UN DEBITMETRE MASSIQUE

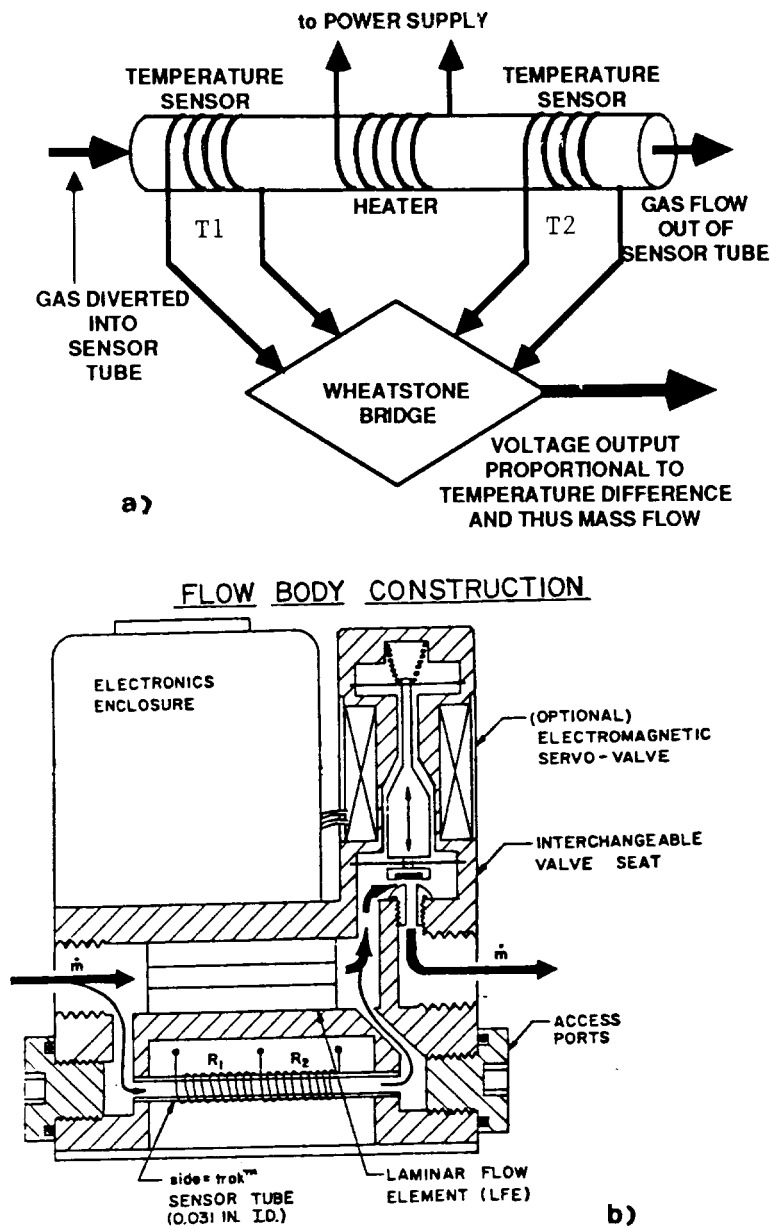


Figure 14 : (a) Operating principle and (b) Cutaway drawing of a mass flow controller. Courtesy of Sierra Instruments [2]

\dot{m}_f : débit massique

W_h : puissance de chauffe

k : constante intégrant la capacité calorifique du gaz

$\Delta T = T_2 - T_1$

Débit nul : $T_1 = T_2$

Présence de débit : $\Delta T \neq 0$

$$\dot{m}_f = (k W_h \Delta T)^{1.25}$$

LE SILICIUM POLYCRISTALLIN

Caractéristique du silicium polycristallin

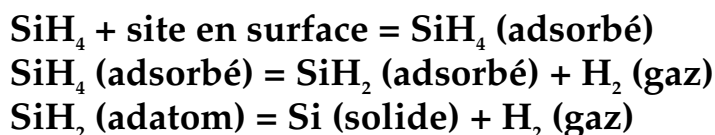
- Couche formée de cristallites de l'ordre de 1000 Å séparées par des joints de grains
- Structure amorphe pour des couches élaborées à des températures inférieures à 580°C
- Propriétés mécaniques proches de celles du silicium monocristallin

Utilisation du silicium polycristallin

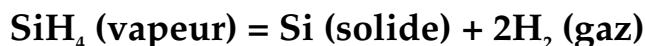
- En technologie CMOS : grille (technique de l'auto-alignement)
- En circuit intégré multicouches : conducteur pour les interconnexions
- En mécatronique : microstructure (ex : cantilever), actionneur (ex : micromoteur)

Réaction chimique [2]

Les différentes réactions chimiques :



Réaction chimique globale [2]



Intérêt du Si_3N_4 et du Si Poly (1) [14]

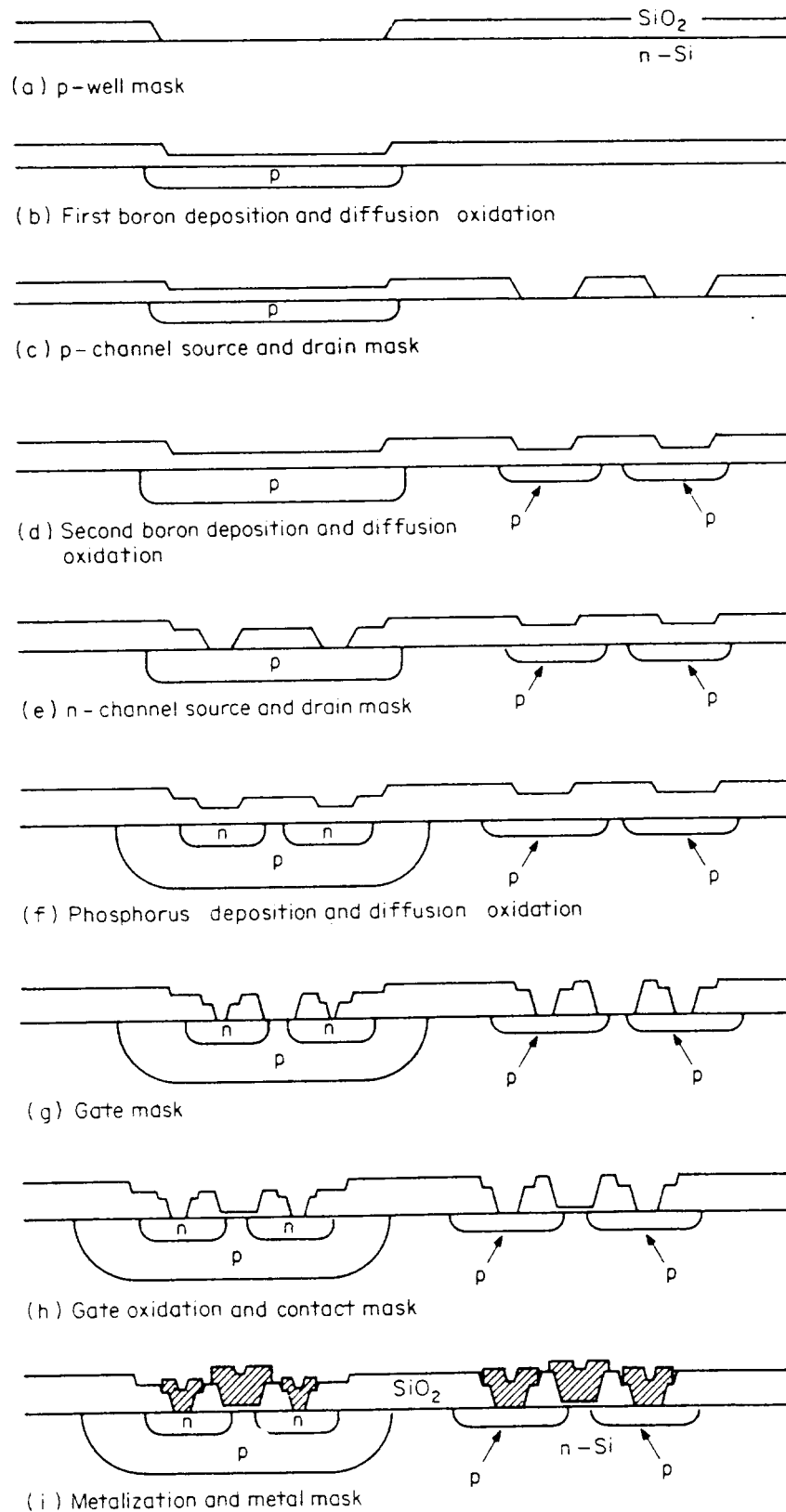


Figure 17 □ Metal-Gate CMOS process. (a) p-Well mask ; (b) first boron deposition and diffusion oxidation ; (c) p-channel source and drain mask ; (d) second boron deposition and diffusion oxidation ; (e) n-channel source and drain mask ; (f) phosphorus deposition and diffusion oxidation ; (d) gate mask ; (h) gate oxidation and contact mask ; (i) metalization and metal mask. (After Ref. 2)

Intérêt du Si_3N_4 et du Si Poly (2) [14]

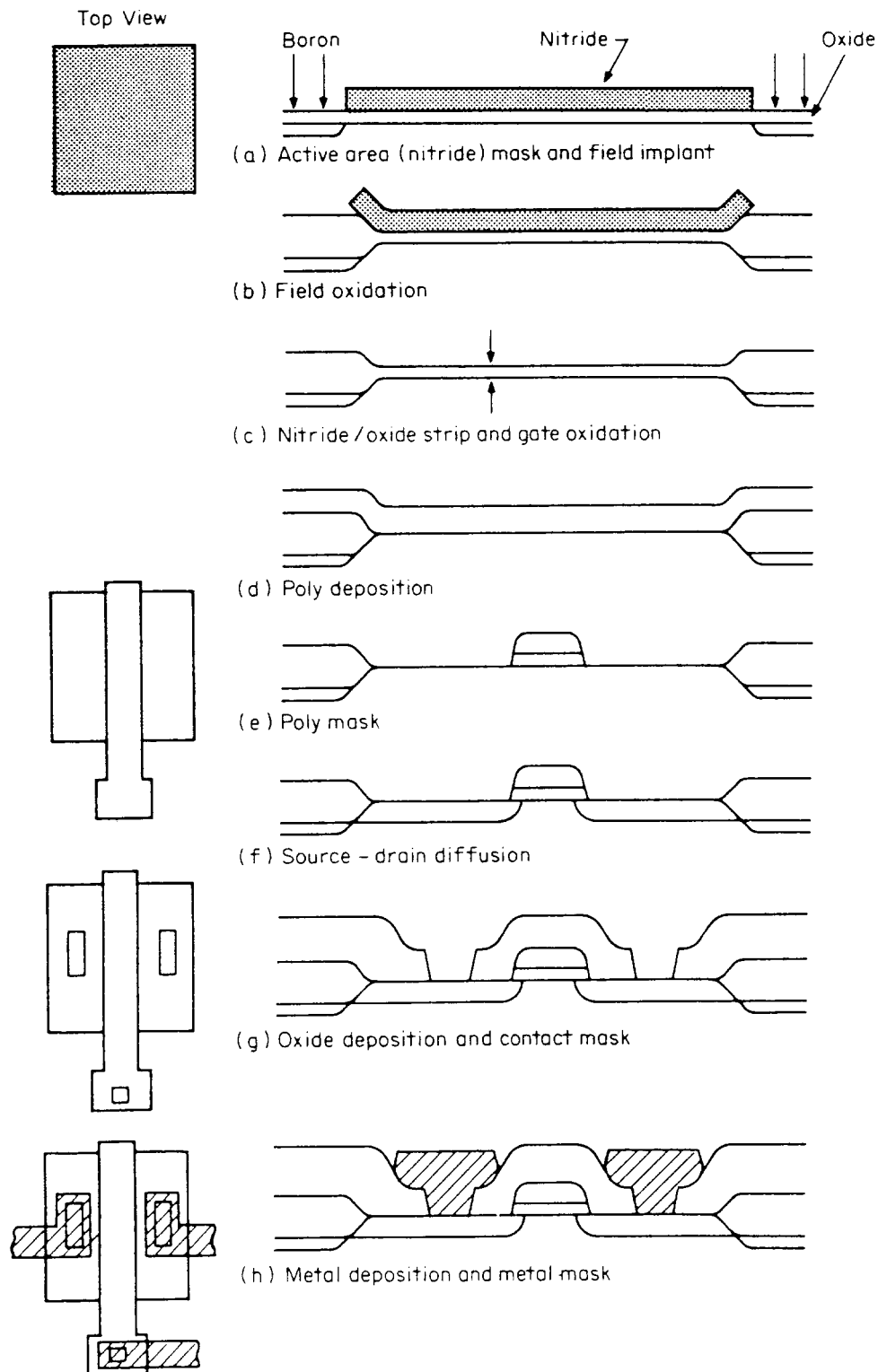
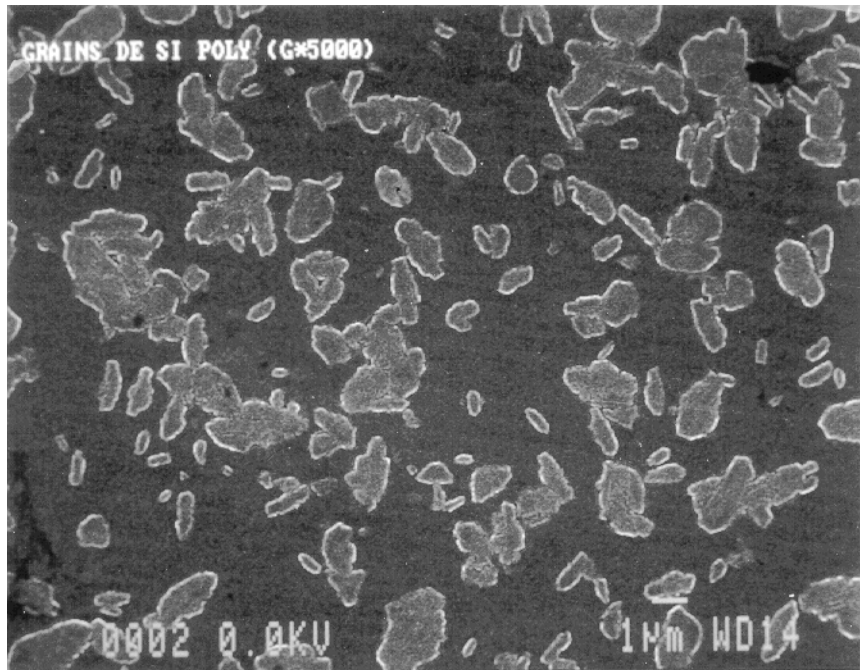


Figure 18 □ Silicon-gate LOCOS NMOS process. (a) Active area (nitride) mask and field implant ; (b) field oxidation ; (c) nitride-oxide strip and gate oxidation ; (d) poly deposition ; (e) poly mask ; (f) source and drain diffusion ; (g) oxide deposition and contact mask ; (h) metal deposition and metal mask.

CARACTERISATION PHYSIQUE AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE DES GRAINS DE SILICIUM POLYCRISTALLIN

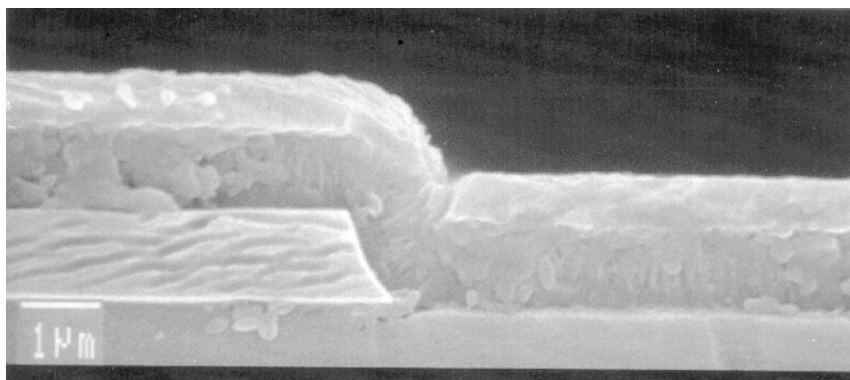
Figure 20 : Vue de dessus d'une couche de Si polycristallin



Conditions du dépôt

dSi ₂ H ₆	:	100 SCCM
T	:	520°C
P	:	200 mT
v	:	100 Å/min

Figure 21 : Vue en coupe d'une couche de silicium polycristallin



CINETIQUE DE CROISSANCE DU Si-LPCVD A PARTIR DU SILANE (SiH₄)

• Td = 520°C D = 100 cc/mn P = 300 mT

Vitesse de dépôt : 9 Å/mn

• Td = 555°C D = 100 cc/mn P = 300 mT

Vitesse de dépôt : 28.5 Å/mn
160 Å/mn (Si₂H₆)

• Td = 580°C D = 40 cc/mn P = 300 mT

Vitesse de dépôt : 57 Å/mn

• Td = 620°C D = 100 cc/mn P = 300 mT

Vitesse de dépôt : 129 Å/mn

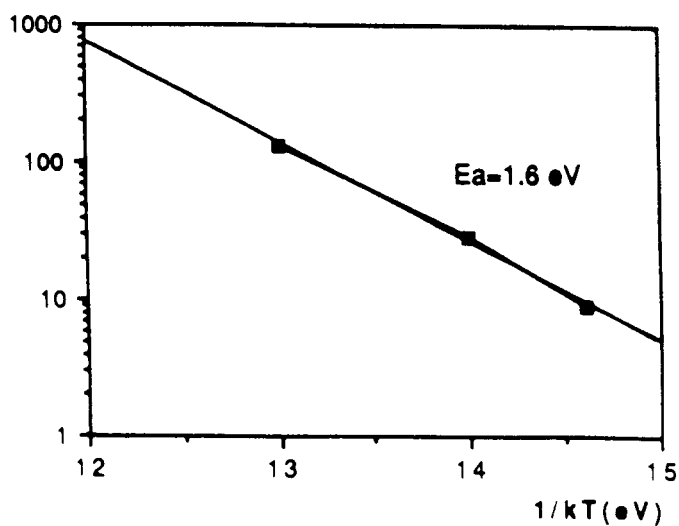


Figure 22 : Vitesse de dépôt en fonction de la température [12]

MORPHOLOGIE DU SILICIUM OBTENU EN FONCTION DES GAZ ET DE LA TEMPERATURE DU PROCEDE

Table 8 : Gases and temperatures employed for PECVD of polycrystalline and epitaxial silicon [5]

Source gas mixture	Deposition temperature (°C)	Morphology
$\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{Ar}^{\text{a}}$	625	Polycristalline ~100 Å grain size
$\text{SiH}_4/\text{He}^{\text{b}}$	400	Polycristalline ~500 Å grain size
$\text{SiH}_4/\text{Ar}^{\text{c}}$	450	Polycristalline few hundred Å grain size
$\text{SiH}_4/\text{H}_2^{\text{d}}$	600	Polycristalline
$\text{SiH}_4/\text{H}_2^{\text{b}}$	750-900	Single crystal
$\text{SiH}_4/\text{H}_2^{\text{e}}$	800-900	Single crystal
SiH_4^{f}	760	Single crystal
SiH_4^{g}	775	Single crystal
$\text{SiH}_4/\text{GeH}_4^{\text{i}}$	600-850	Single crystal

DOPAGE DU SILICIUM POLYCRISTALLIN

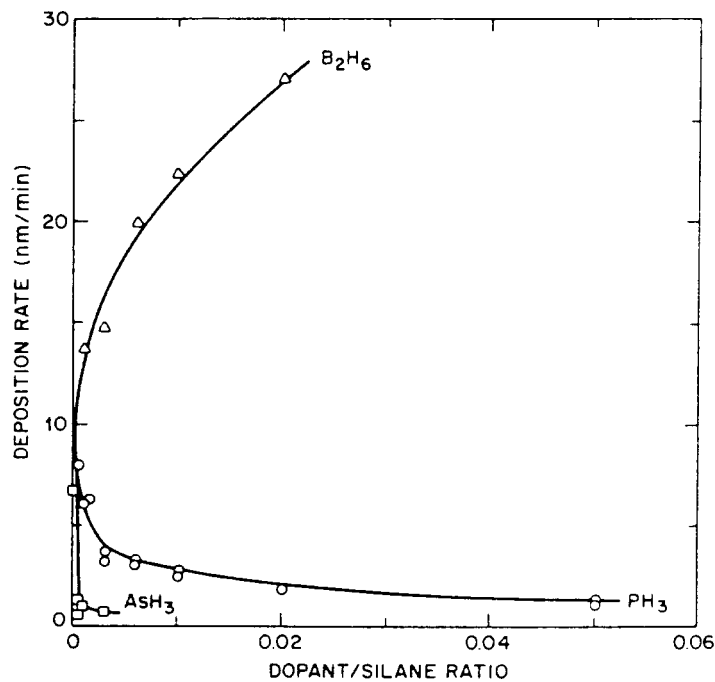


Figure 23 : Les effets des dopants sur la vitesse de dépôt à 610°C [1]

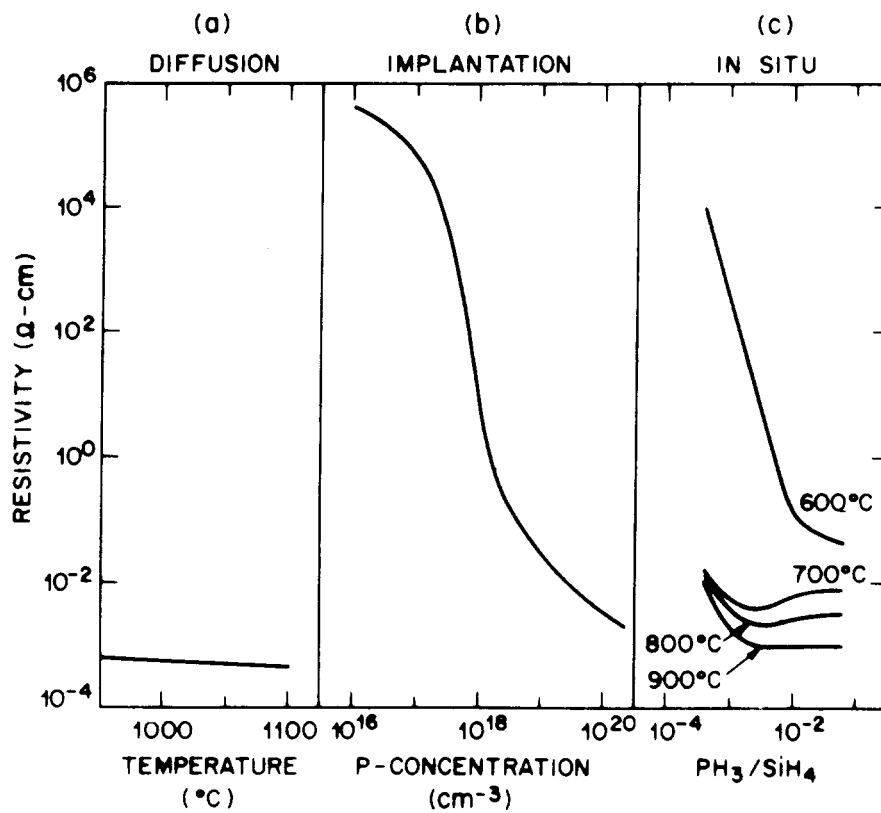


Figure 24 : La résistivité du Si polycristallin dopé P

LE NITRURE DE SILICIUM (Si₃N₄)

Caractéristiques du nitrure de silicium

- matériau amorphe diélectrique

Utilisation du nitrure de silicium

Procédés «Microélectroniques»

- couche de passivation
 - imperméable au Na et H₂O
 - faibles contraintes
 - recouvrement correct
 - faible densité de défauts (pinhole)
- couche de masquage pour l'oxydation sélective (procédé du LOCOS)
- couche diélectrique pour structures MNOS

Procédés «Microsystèmes»

- couche de masquage pour la gravure du silicium

Réaction chimique



La croissance et les propriétés du Si₃N₄ (vitesse de dépôt, résistance aux acides, contraintes, indice de réfraction) sont fonction du rapport des débits du dichlorosilane et de l'ammoniac.

CINETIQUE DE CROISSANCE DU Si_3N_4

Tableau 7 : Cinétique de croissance du Si_3N_4 LPCVD à partir du dichlorosilane (SiH_2Cl_2) et de l'ammoniac (NH_3)

T (°C)	SiH_2Cl_2 (SCCM)	NH_3 (SCCM)	P (mt)	V Å/mn	Uniformité é sur une plaque (%)	Uniformité é sur le Run de 10 plaques de 3''
700	20	150	390	9,3	3,5	4,5
750	20	150	390	23,5	2,4	4,7
800	20	150	390	57,4	5,7	6,3

CARACTERISTIQUES DU Si_3N_4 EN FONCTION DU RAPPORT Si/N (1)

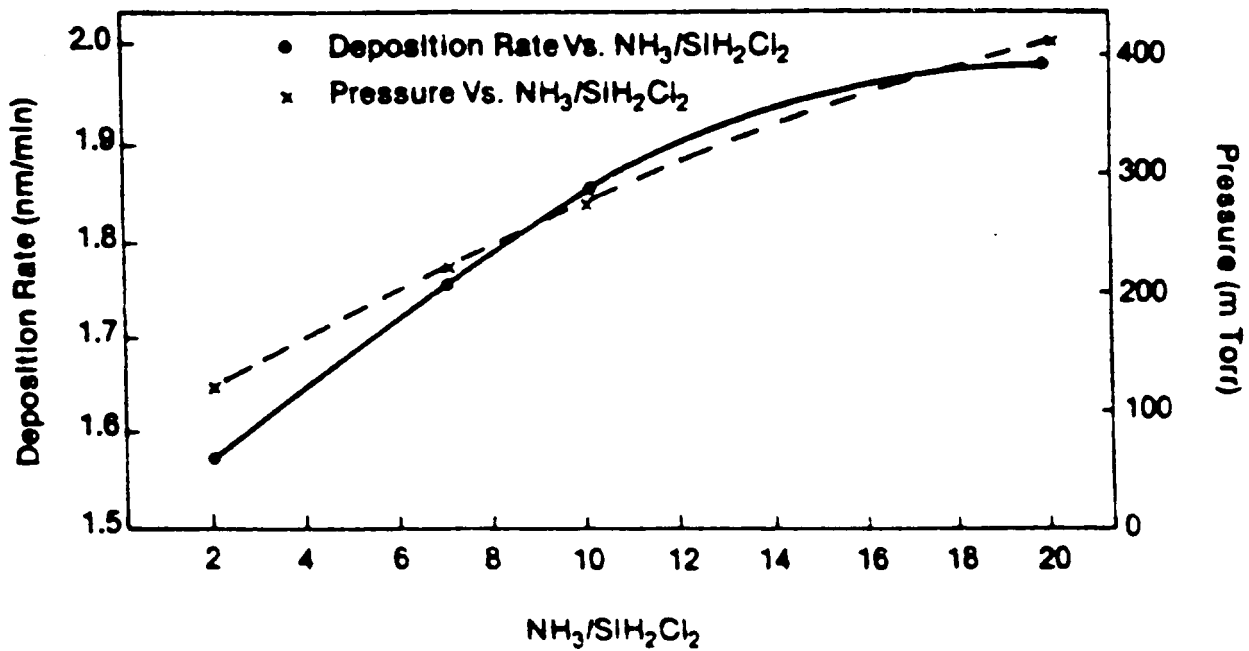


Figure 25 : The deposition rate as a function of $\text{NH}_3/\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ratio (R) or as function of pressure [9]

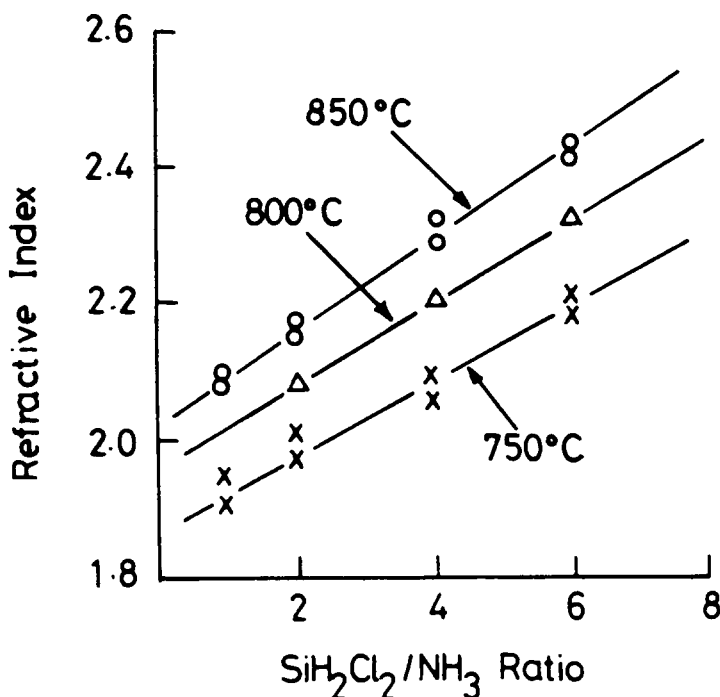


Figure 26a : Relation between refractive index and reactant gas ratio $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3$. Silicon nitride was deposited in temperature range of 750 ~850°C [6]

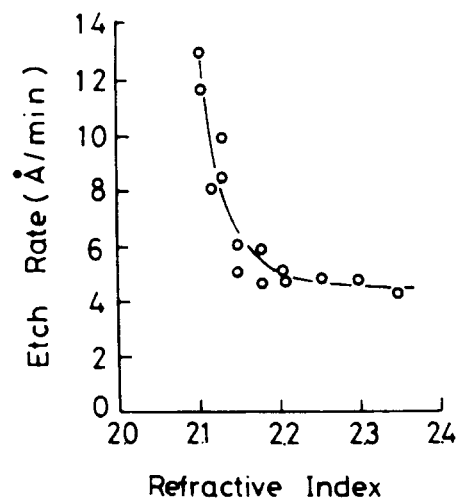


Figure 26b : Relation between nitride etch rates in buffered HF and film refractive index [6]

EXEMPLE D'UN ACTIONNEUR (MICROMOTEUR) [15]

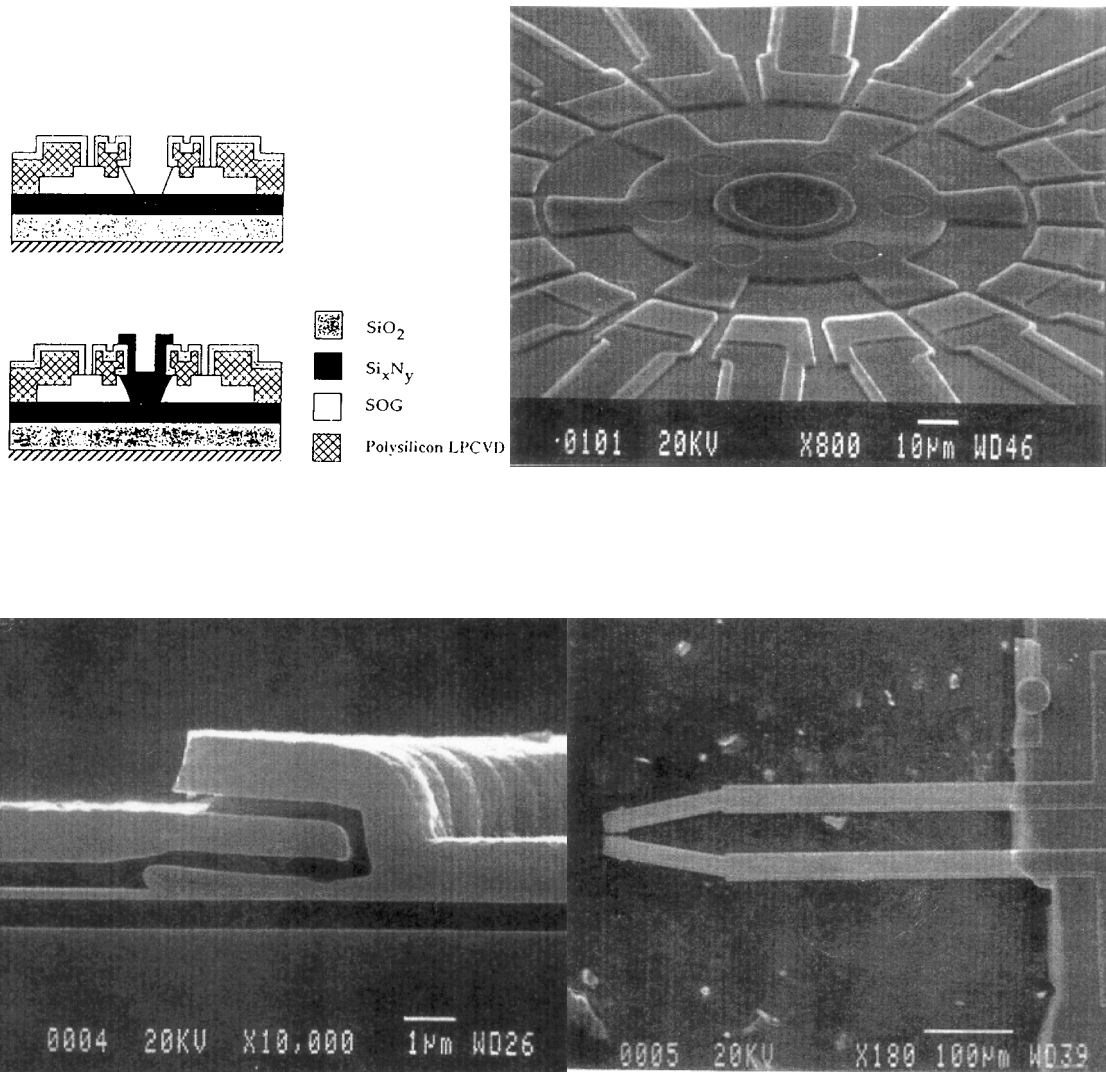


Figure 27 : Le micromoteur

- a) descriptif
- b) vue générale
- c) vue en coupe
- d) pistes du stator (500 μm de longueur, 1 μm d'épaisseur) libérées du support

NOUVELLES SOURCES GAZEUSES ET AUTRES TECHNIQUES DE DEPOT CVD

- OMCVD

- Pyrolyse de molécules organométalliques (l'élément à déposer est lié à des groupements organiques)

- Ex : Le tétraéthylsilane $(C_2H_5)_4Si$

- Les Alkyles : $(C_n H_{2n + 1})M$

- Présentation sous forme de liquide entre $- 20^{\circ}C$ et $+ 30^{\circ}C$

- Tension de vapeurs élevées

- CVD assisté par photons

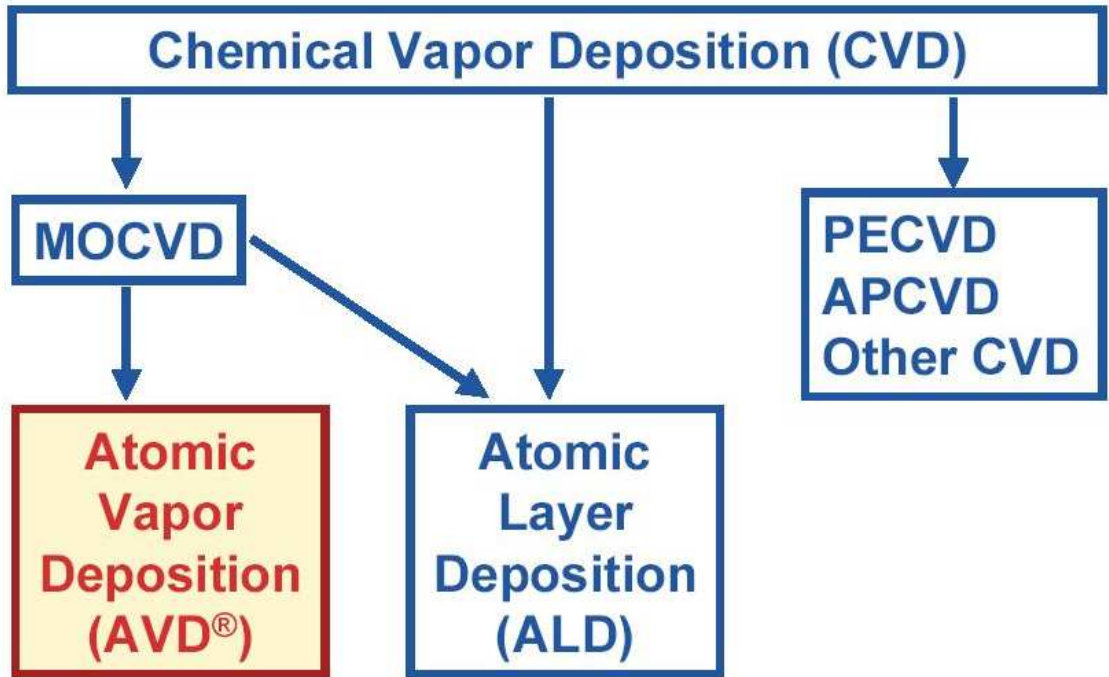


■ GENUS

RIXTRON



CVD Technologies

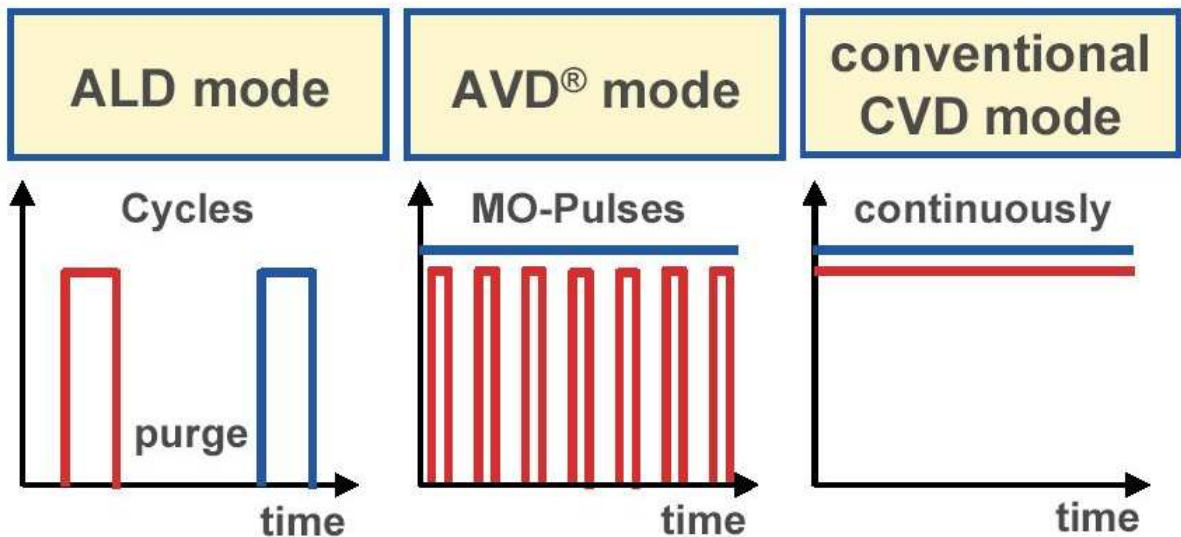


GENUS

AIXTRON



Atomic Vapor Deposition - AVD®



red: metal precursor

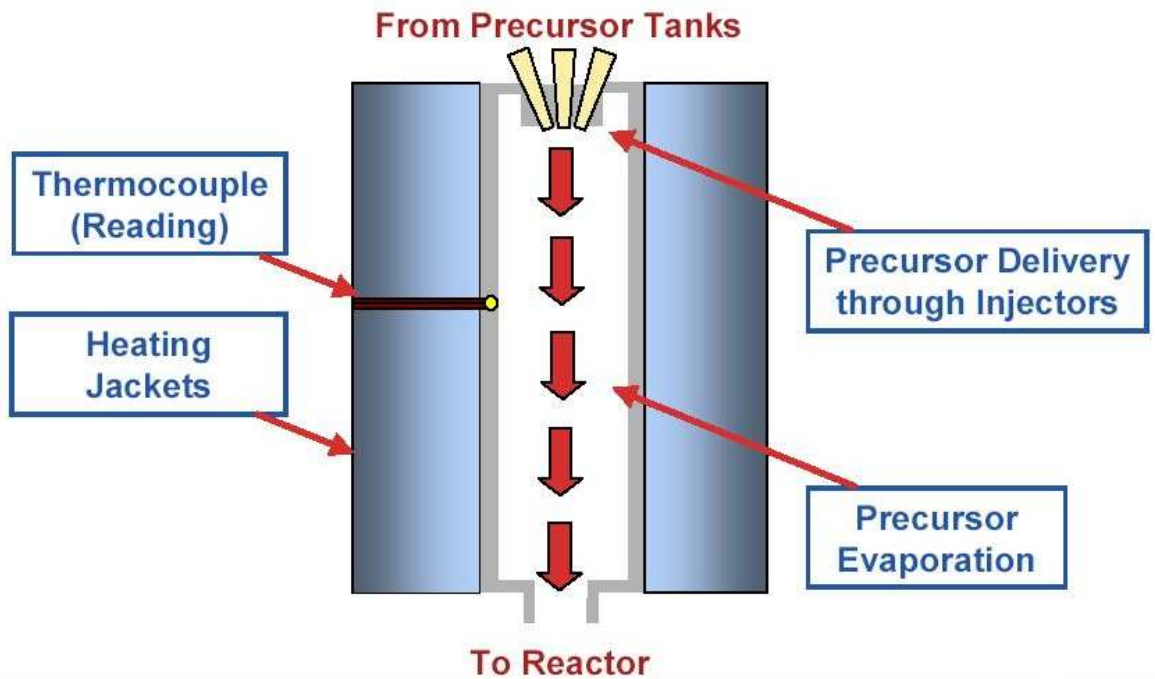
blue: reactive gas (O_2 , O_3 , H_2O , N_2O , NH_3 ...)

GENUS

AIXTRON



Atomic Vapor Deposition (AVD[®]) Pulsed Liquid Precursor Injection



GENUS

AIXTRON

AVD[®], CVD and MOCVD Example Material Systems

High-k Oxides	Metals	Ferroelectrics	Semiconductors
Al_2O_3 HfO_2 Silicates ZrO_2 Pr_2O_3 SrTiO_3 $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$	TiN $\text{Ta}(\text{Si})\text{N}$ Pt Ir IrO_2 Ru RuO_2 Cu	$\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ $(\text{Bi},\text{La})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ $(\text{Ba},\text{Pb})\text{TiO}_3$	Si Strained Si SiGe SiGe(C) Ge GaAs InP
Atomic Vapor Deposition (AVD[®])			CVD MOCVD

GENUS

AIXTRON



EFFET DES CONTRAINTES INTERNES SUR LES COUCHES MINCES (1)

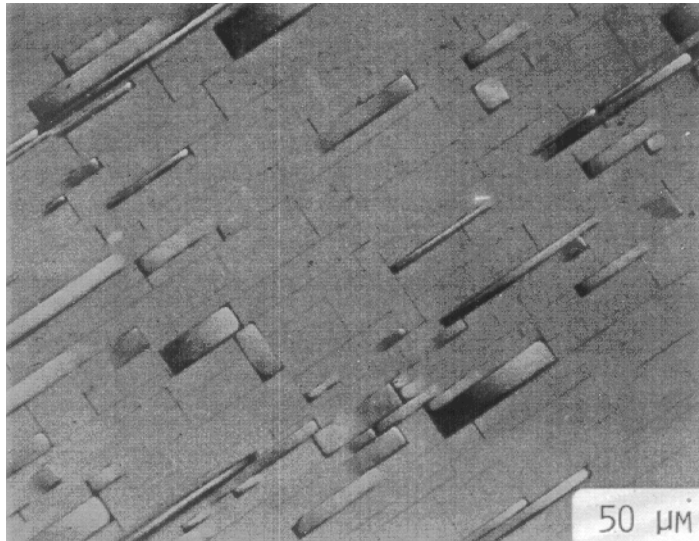
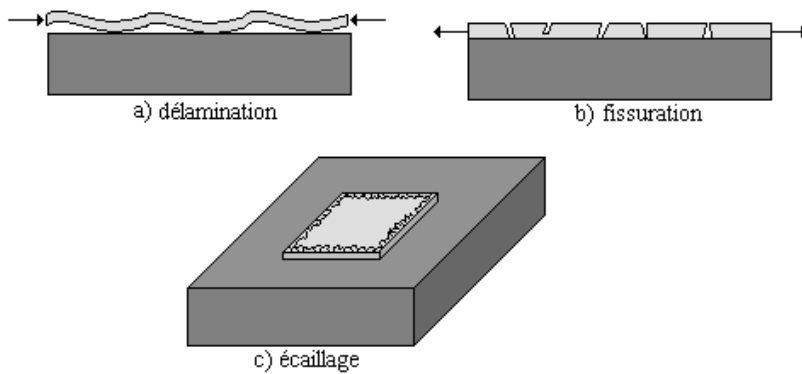


Figure 26: Vue de dessus d'un dépôt fissuré

Figure 27: Représentation des effets de contraintes sur une couche



a) délamination

b) fissuration

c) écaillage

EFFET DES CONTRAINTES INTERNES SUR LES COUCHES MINCES (2)

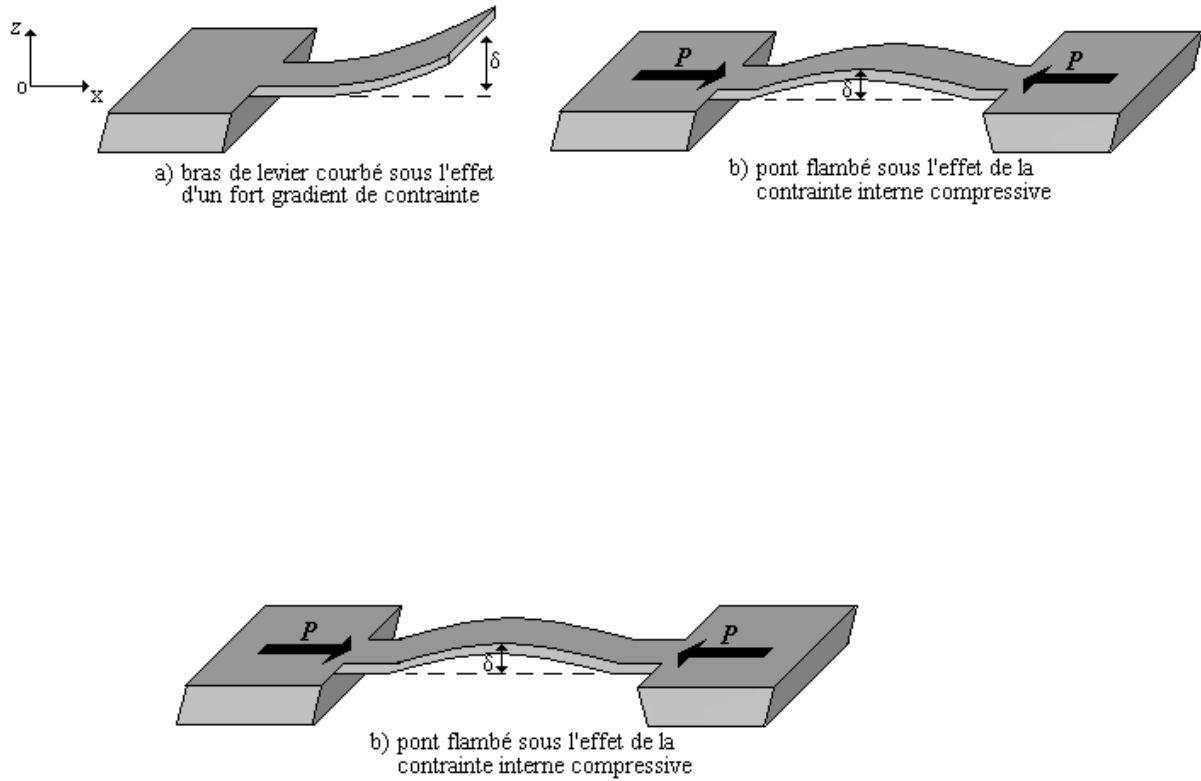


Figure 28: Représentation des effets de contraintes sur des membranes

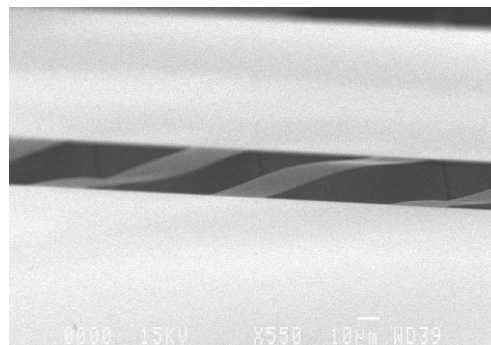
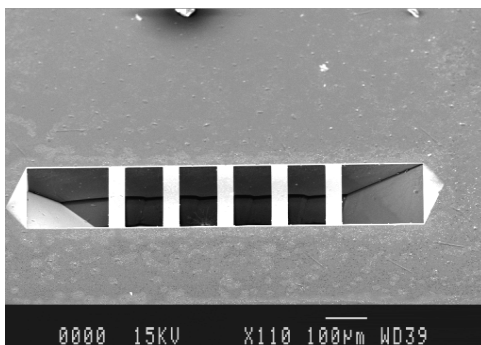


Figure 29: Vue de membranes SiO₂ au MEB

LES CONTRAINTES [8]

- Caractérisent l'état de déformation des couches

- Contrainte totale :

$$\sigma = \sigma_{\text{ext}} + \sigma_{\text{th}} + \sigma_{\text{int}}$$

Unité : Pa

σ_{ext} : contrainte exercée par
une couche voisine

σ_{th} : contrainte thermique
(croissance)

σ_{int} : contrainte intrinsèque

t_c : épaisseur de la couche

t_s : épaisseur du substrat

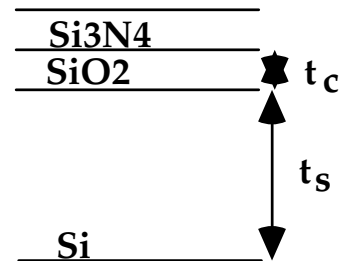


Figure 30 : Couche de Si_3N_4 et de SiO_2 déposé sur un substrat de Si

- Origines des contraintes

- Chaque matériau possède des caractéristiques propres (propriétés mécaniques et cristallines)

- La différence de ces propriétés induit des contraintes lors de la juxtaposition des matériaux au sein de la structure.

Exemple : paramètres de maille cristalline, coefficients de dilatation thermique

$$\sigma_{\text{th}} = (\alpha_c - \alpha_s) \Delta T \times \frac{E}{1-\gamma}$$

α_c : coefficient de dilatation thermique de la couche

α_s : coefficient de dilatation thermique du substrat

$\left(\frac{E}{1-\gamma}\right)$: Module d'élasticité du substrat G

E : module d'Young du substrat

γ : coefficient de Poisson du substrat

$$\frac{E}{1-\gamma} = 2,290 \times 10^{12} \text{ dynes/cm}^2 \text{ (Si) (230 GPa)}$$

$$\sigma = G \cdot \varepsilon \text{ Déformation}$$

MESURES DES CONTRAINTES (1)

- Effet des contraintes

- la structure est courbée
- la couche est craquelée
- problèmes de vieillissement visible au niveau de l'adhérence
- effet sur les propriétés des couches

- Caractère

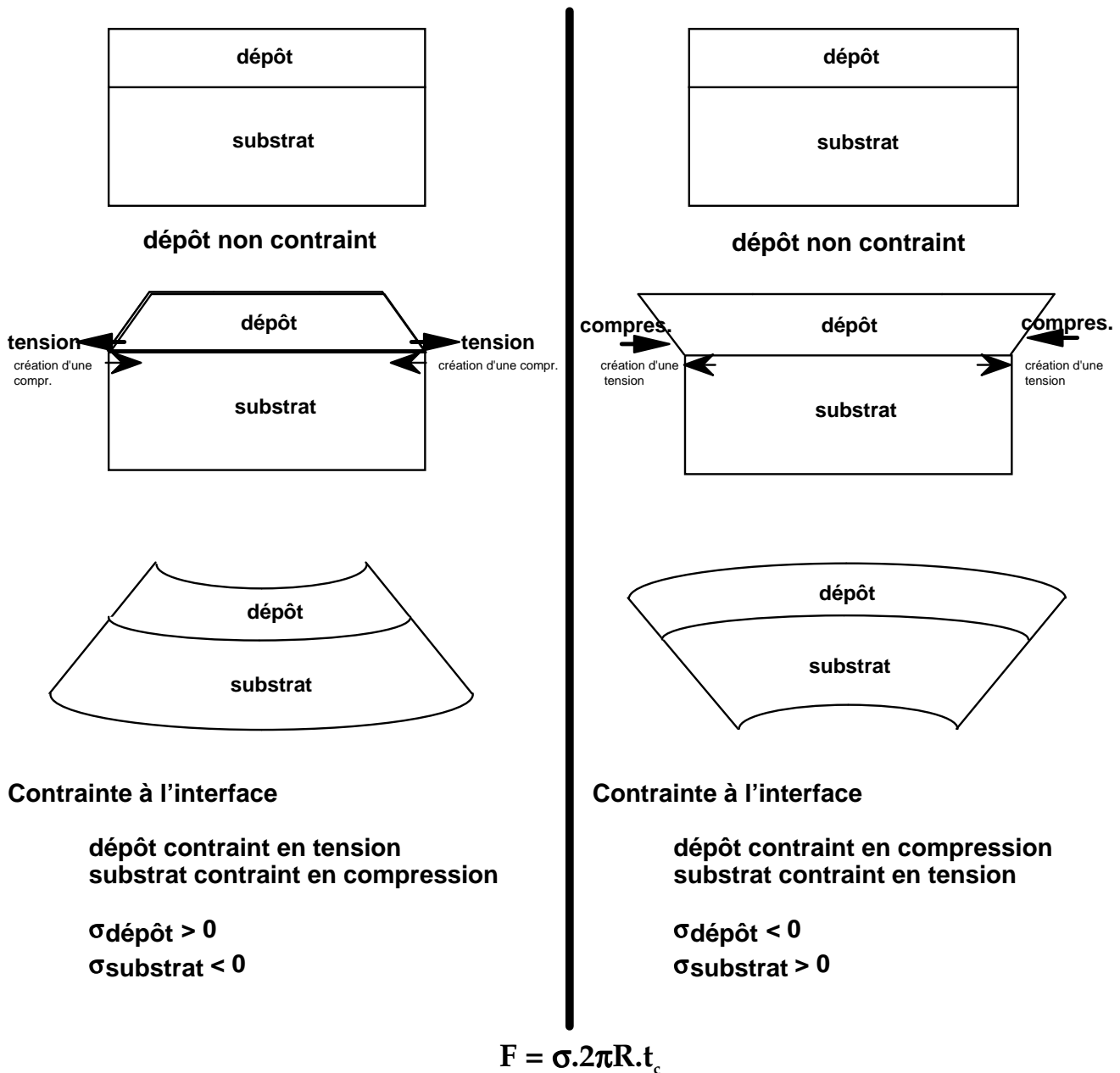


Figure 31 : Evolution des contraintes lors d'un dépôt

MESURES DES CONTRAINTES (2)

- Mesure (profilomètre [8], interféromètre, rayons X, ...)

- courbure de rayon : R

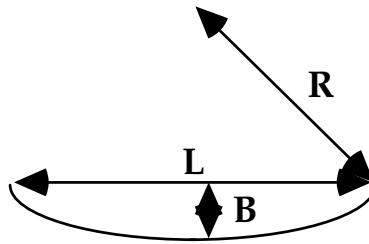


Figure 32 : Représentation schématique de la courbure pour la mesure

$$\sigma = G.\varepsilon \quad \varepsilon \text{ Déformation}$$

Formule de STONEY :

$$\sigma = \frac{1}{6R} \frac{E}{(1-\gamma)} \frac{t_s^2}{t_c}$$

$$R = \left(\frac{L^2}{4} + B^2 \right) \frac{1}{2B} = \frac{L^2}{8B} \text{ si } L \gg B$$

L : Longueur de balayage

B : Flèche

MESURE DES CONTRAINTES (3)

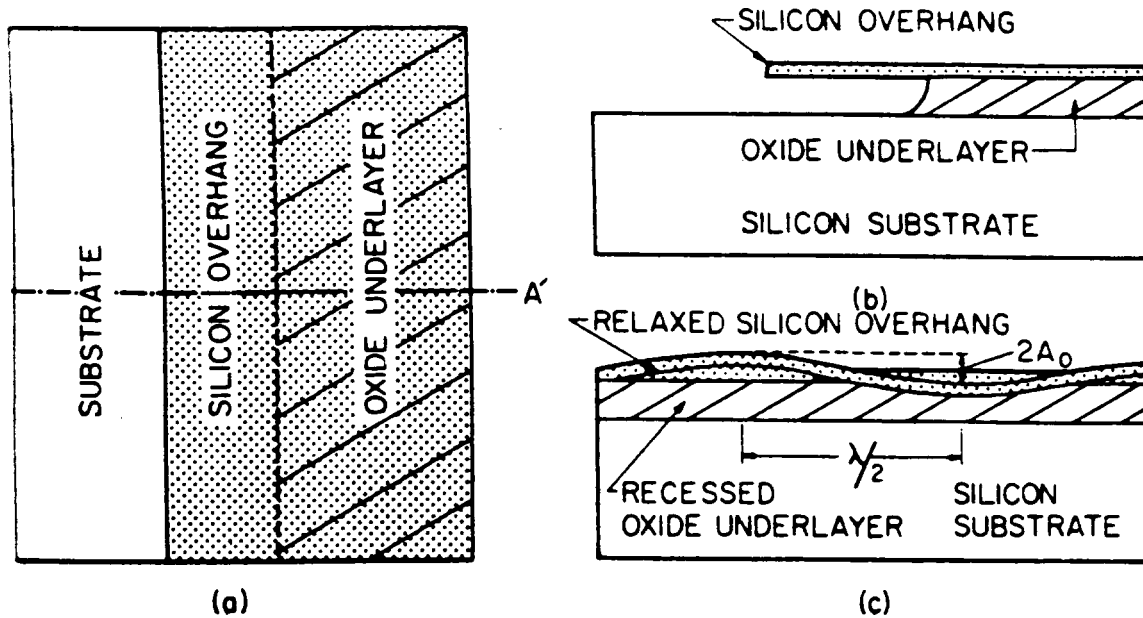


Figure 33 : Silicon overhang perspectives. (a) Top view of stripe edge ; (b) cross section through line A-A' ; (c) edge-on view along line A-A' showing relaxed silicon overhang (not to scale for clarity) [10]

Tableau 8 : Sample properties and measured strain and stress [10]

SAMPLE PROPERTIES				MEASUREMENTS		
Sample	Silicon type/oxide type	Silicon thickness	Oxide thickness	Unannealed (U) Annealed (A)	Compressive strain (- ϵ) (10^{-3})	Compressive stress (- σ) (10^9 dynes/cm ²)
1	Poly-Si/PSG	230 nm	3.5 μm	U	6.5 ± 0.5	15 ± 1
				A	4 ± 0.5	9 ± 1
2	Amorph.-Si/thermal	300 nm	1.1 μm	U	4 ± 0.5	9 ± 1
				A	< 0.05	< 0.1
3	Poly-Si/PSG	800 nm	1.7 μm	U	4.5 ± 0.5	9 ± 1
				A	< 0.05	< 0.1
4	Poly-Si/PSG	1.45 μm	1.1 μm	U	4.5 ± 0.5	10 ± 1
				A	< 0.05	< 0.1
5	Amorph.-Si/thermal	1.65 μm	1.1 μm	U	4.5 ± 0.5	9 ± 1
				A	< 0.05	< 0.1

Annealing step under N₂ Flow T : 1100°C t : 20 min.

EVOLUTION DES CONTRAINTES EN FONCTION DES CARACTERISTIQUES DU DEPOT

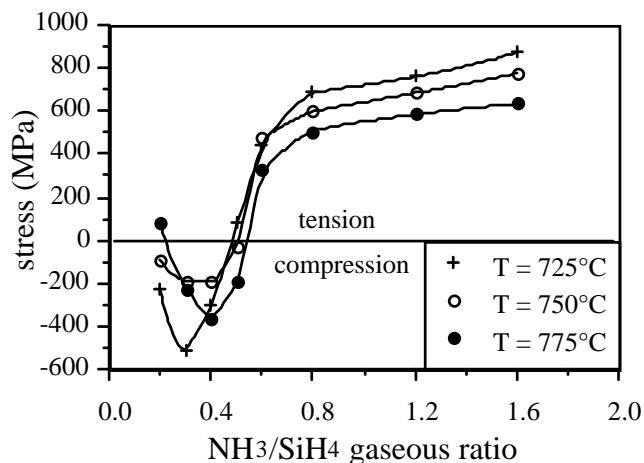


Figure 34 : Residual stress versus gaseous ratio for different temperatures [17]

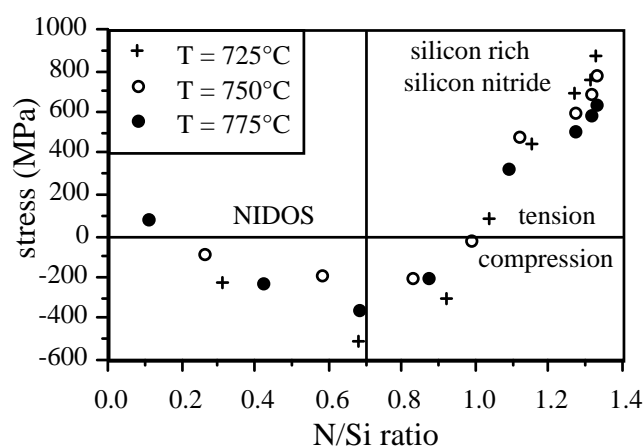


Figure 35 : Residual stress versus SiN_x stoichiometry [17]

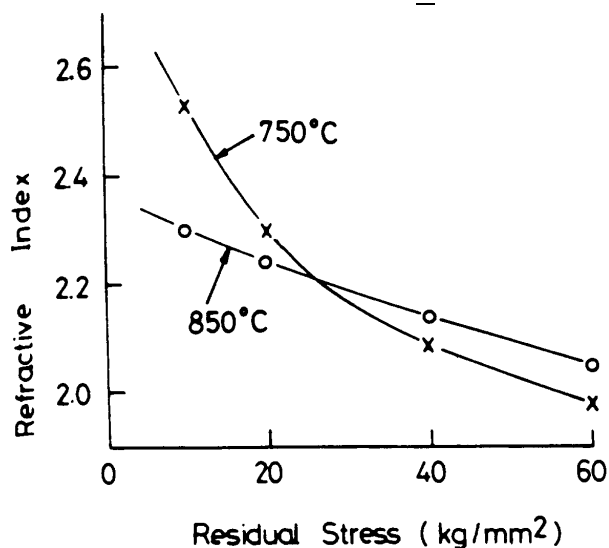


Figure 36 : Relation between refractive index and residual stress for films [6]

CONTRAINTE ET EPAISSEUR D 'UNE MEMBRANE BICOUCHE SiNx sur SiO2 [16]

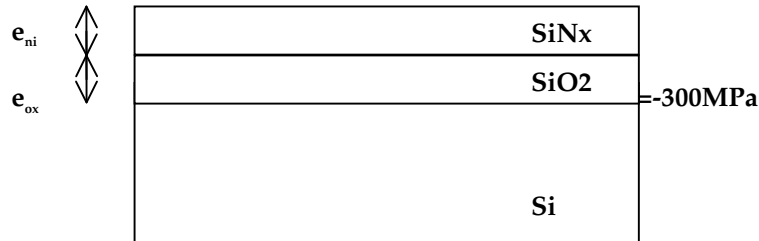


Figure 37 : Dépôt de SiNx sur un substrat de silicium oxydé

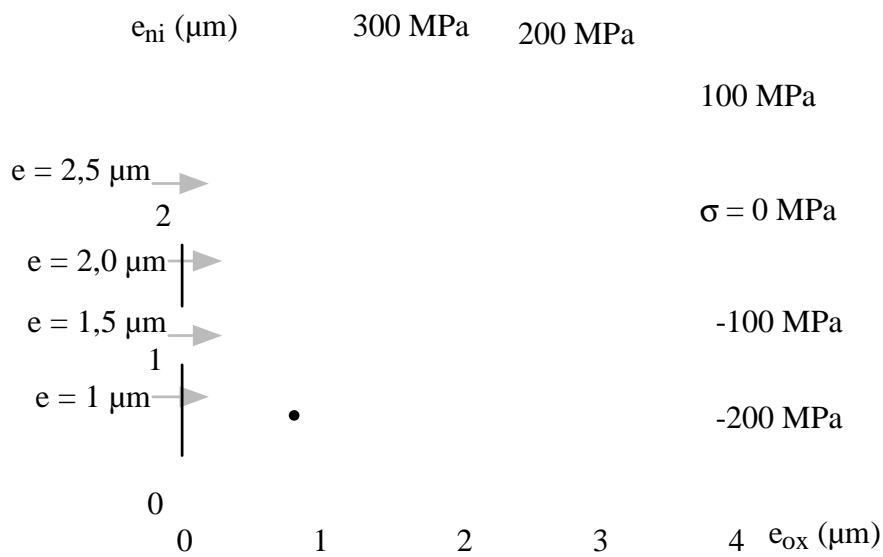
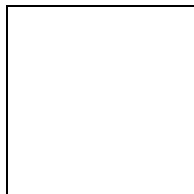


Figure 38 : Abaque d'épaisseur et de contrainte pour l'association en bicouche d'oxyde et de nitrure

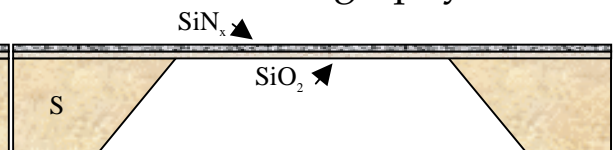


Examples of ultrathin dielectric membranes

Si oxydation and SiN_x deposition



Photolithography and Si etching



Geometrical parameter of the SiO₂/SiN_x membrane:

total stress: +100 Mpa

thickness: 1 - 2 μm

area: 0.5 - 2.5 cm²

Top view



PROTOTYPE D'UN REACTEUR CVD SPECIFIQUE AUX MICROSYSTEMES [18]

Principe (Positionnement des plaquettes par rapport
au flux de gaz)

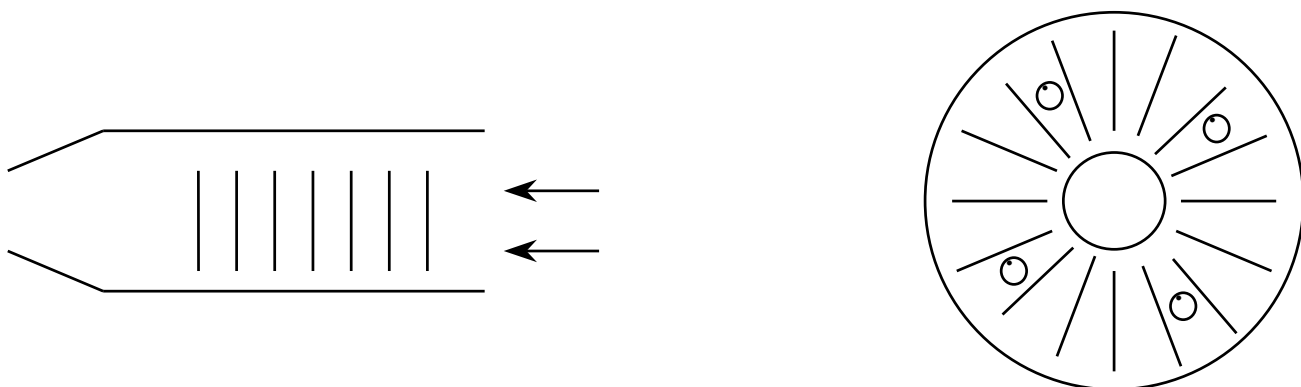
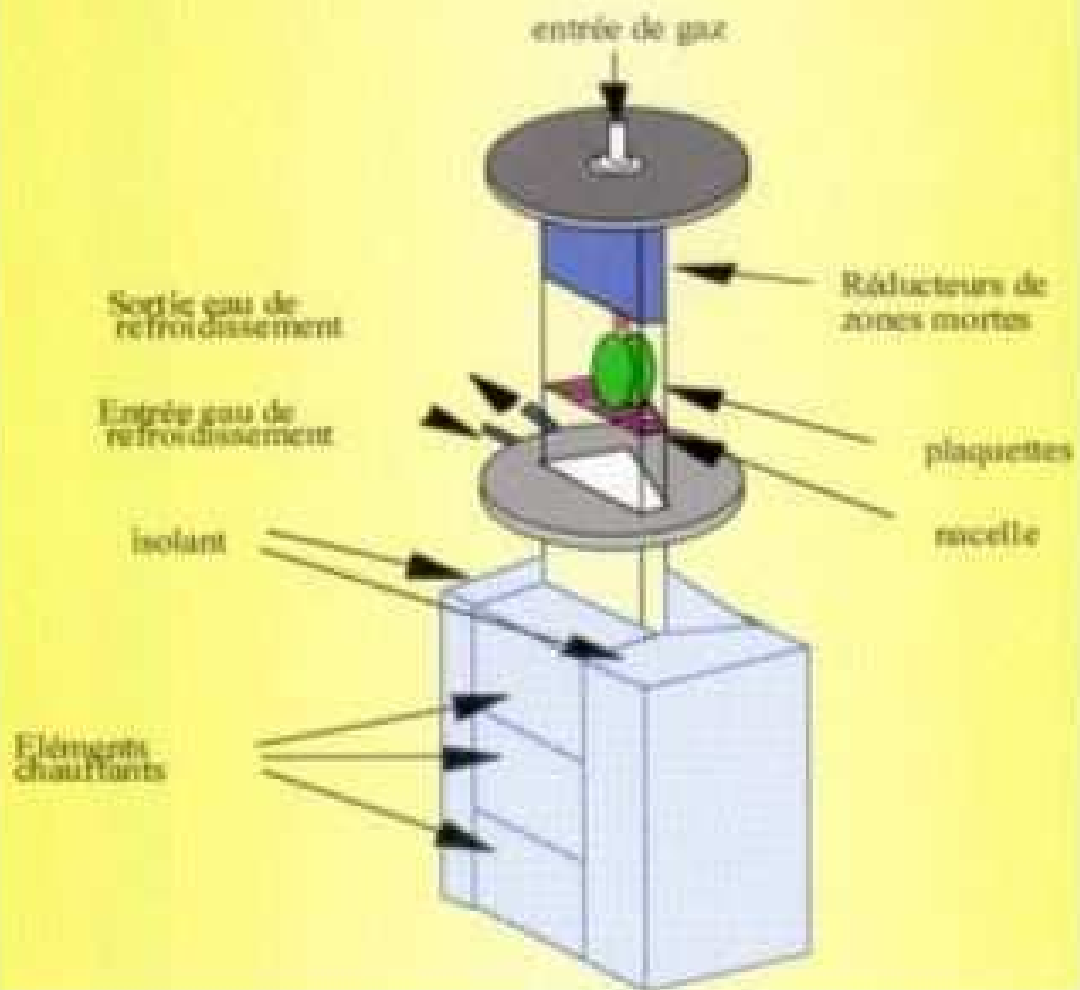


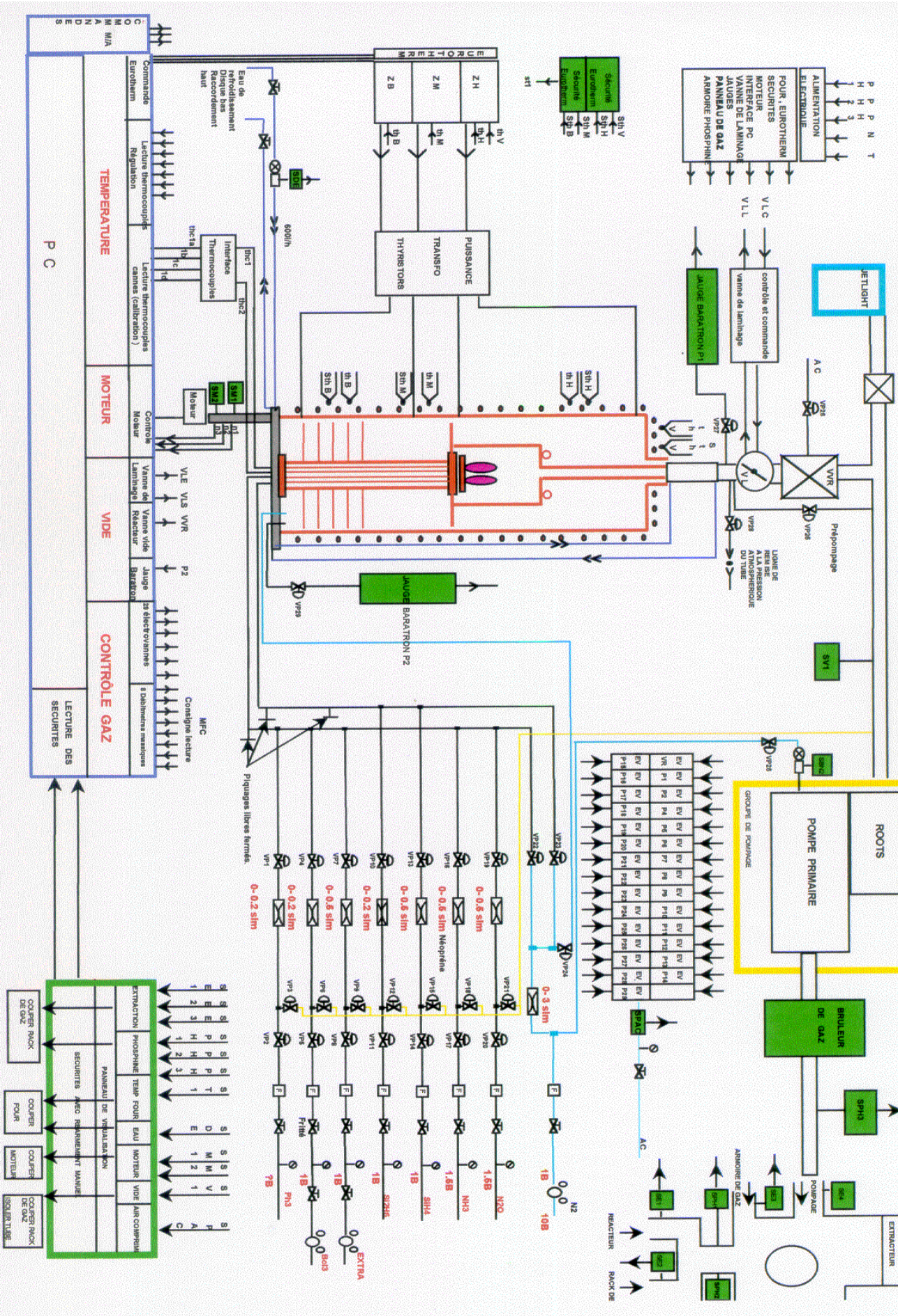
Figure 39 :Tube standard

Vue de dessus du prototype

Réacteur secteur



SCHEMA GENERAL DU REACTEUR (23/08/1985)



EXTRACTION	PROPHANE	TEMP	FOUR	EAU	MOTEUR	VICE	AIR	COMBUST
S	S	S	S	S	S	S	S	S
E	E	P	P	T	M	M	V	F
1	2	3	H	H	1	1	1	A
1	2	3	H	H	1	1	1	A
1	2	3	H	H	1	1	1	A

REFERENCES

- [1] S.M. Sze, VLSI Technology
- [2] S. Wolf and R.N. Tauber
Silicon processing for the VLSI era, volume 1, Process Technology
- [3] F. Maury
Les dépôts chimiques en phase vapeur (Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse)
- [4] Handbook of thin-film deposition processes and techniques. Principles, methods, equipment and applications. Edited by Klaus K. Schuegraf
- [5] Semiconductor materials and process technology handbook for VLSI and ULSI edited by Gary E. McGuire
- [6] Silicon nitride single-layer X-ray mask.
Misao Sckimoto, Hideo Yoshihara and Takashi Ohkubo
J. Vac. Sci. Technol., vol 21, n°4, Nov-Dec 1982
- [7] Développement et caractérisation d'un système LPCVD pour le dépôt de Si Poly et de Si_3N_4 à partir de SiH_4 et de Si_2H_6 ,
P. Fadel, B. Rousset, P. Taurines
- [8] Profiler applications note #1. Société Tencor
Notice du profilomètre « Tencor P1 »
- [9] The composition and physical properties of LPCVD silicon nitride deposited with different $\text{NH}_3/\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ gas ratios Paihung Pan and Wayne Berry, J. Electrochem. Soc., vol 132, n°12, December 1985
- [10] Stress in polycrystalline and amorphous silicon thin films
R.T. Howe and R.S. Muller, J. Appl. Phys. 54 (8), August 1983
- [11] Thèse de Lydie Mercadère au LAAS, n°88169, 1988
Propriétés cristallines et électroniques des dépôts de silicium LPCVD dopés in-situ
- [12] Thèse de Philippe Taurines au LAAS, n°91307, 1991
Faisabilité de structures métal-oxyde-semiconducteur sur films minces de Si-LPCVD par procédé technologique à basse température (600°C)

- [13] Notice technique Fours LB45
A.S.M. France 74, route de St Georges-d'Orques - 34990 Juvignac
Montpellier.
- [14] Modern MOS Technology : Process, Devices and Design - DEWITT,
G. ONG. Mc GRAW-HILL INTERNATIONAL EDITIONS.
- [15] First steps towards the fabrication of electrostatic micromotors using SOG. -
V. Conédéra, N. Fabre, H. Camon, B. Rousset, H.H. Pham, C. Solano - Sensors
and actuators A Physical Proceedings of Eurosensors VIII. Toulouse, France
- September 25-28, 1994.
- [16] Thèse de Eric Saint-Etienne au LAAS, n°98532
Nouvelle filière technologique de circuits micro-ondes coplanaires à
faibles pertes et à faible dispersion sur membrane composite d'oxyde et
de nitrure de silicium
- [17] Residual stress in low pressure chemical vapor deposition SiNx films
deposited from silane and ammonia. P. Temple-Boyer, C. Rossi,
E. Saint-Etienne, and E. Scheid
- [18] Boron doped polysilicon deposition In a sector reactor :
Specific phenomena and properties. E. Scheid, L. Furgal and
H. Vergnes

Documentation Société AIXTRON