

Chapitre I
Etat de l'Art

I.1. Introduction

Le silicium est le matériau semi-conducteur le plus utilisé pour la fabrication des dispositifs micro-électroniques. Il se présente sous différentes structures selon la méthode utilisée pour sa production, les états extrêmes étant l'état amorphe et l'état cristallin. Ses propriétés physiques et électriques dépendent de la structure du matériau et des défauts structuraux et/ou chimiques.

Nous présentons dans ce chapitre les propriétés structurales du matériau à étudier, ensuite nous décrivons la technique d'élaboration des couches minces de silicium utilisée dans notre travail.

I.2. Silicium

I.2.1. Définition et caractéristique

Le silicium (Si) est l'élément du IV^{ème} groupe du système périodique [1], c'est en 1823 que le silicium fut séparé de ses composés par l'un des fondateurs de la chimie moderne, le suédois Jöns Jacob Berzelius (1779 - 1848) [2], il existe en grande quantité à la surface du globe terrestre. C'est le deuxième élément le plus fréquent de la croûte terrestre : O₂ (46%), Si (28%), Al (8%). Sa température de fusion est de 1415°C, qui est donc assez élevée, et son affinité chimique est forte à haute température.

À noter que dans la nature, le silicium ne se trouve pas sous forme pure. Il est toujours composé avec d'autres espèces. Les sources naturelles sont essentiellement les silicates (sable, etc....) mais aussi le zircon, le jade, le mica, le quartz, donc du SiO₂ sous diverses formes et plus ou moins de contaminants (qui lui donnent des couleurs différentes). Ainsi, le silicium existe essentiellement sous forme oxydée et nécessite d'une part d'être réduit et d'autre part d'être purifié afin d'obtenir un matériau dit de qualité électronique ou " EGS " silicium ultra pur de qualité électronique (Electronic Grade Silicon) [3].

I.2.2. Filières de silicium

Comme beaucoup d'autres éléments, le silicium peut exister à température ambiante sous différentes structures, dont les deux extrêmes sont respectivement l'état amorphe et l'état cristallin.

I.2.2.1. Le silicium monocristallin

Dans un cristal idéal de silicium les atomes sont arrangés selon la structure diamant avec une distance inter-atomique¹ de $d = 2,35 \text{ \AA}$. La liaison entre les atomes les plus proches est de caractère covalent de type $3sp^3$. A ce type de liaison correspondent des états électroniques, qui sont couplés entre eux dans le potentiel périodique dans le cristal, conduisant à des bandes d'énergie permises et interdites pour les électrons.

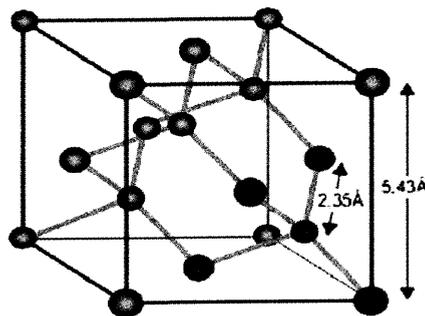


Figure I-1: Structure cristalline de diamant [4].

La bande interdite, appelée « gap » séparant la bande permise supérieure appelée bande de valence (BV) et pleine au zéro absolu, de la bande permise au-dessus, appelée bande de conduction (BC) et vide au zéro absolu, est égale à $E_g = 1,12 \text{ eV}$ à température ambiante [5].

L'importance du gap (E_g) détermine l'échange des porteurs de charge entre les différentes bandes d'énergie et ainsi les propriétés électroniques du semi-conducteur.

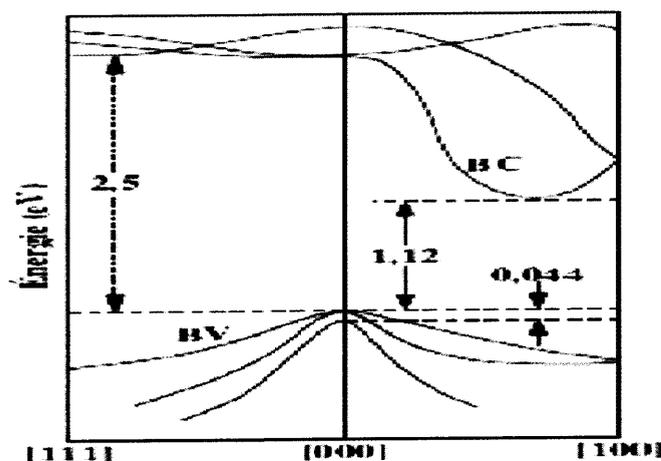


Figure I-2: Bandes d'énergie dans le silicium [6].

I.2.2.2. Le silicium amorphe

Le silicium amorphe (a-Si) se caractérise par sa structure très complexe notablement différente du silicium cristallin. Ses atomes sont agencés sans réelle organisation ; ils ne forment donc pas un réseau uniforme. En fait, ce réseau comporte un grand nombre de "liaisons pendantes", c'est-à-dire d'atomes de silicium qui ne sont reliés qu'à trois voisins seulement, et qui présentent donc un électron libre sur la couche extérieure. Ceci entraîne l'existence d'un grand nombre de niveaux d'énergie locaux qui occupent ce qui devrait être la bande interdite. Pour rendre passifs (ou inactifs) ces liaisons pendantes, il faut mettre en contact le silicium avec des atomes d'hydrogène ; cela va donc former une "pseudo-largeur de bande interdite".

I.2.2.3. Silicium poly-cristallin

L'apparition de silicium poly-cristallin remonte au début des années 70, afin de remplacer le métal dans la réalisation des grilles de transistors MOS. Il désigne un amas de cristaux, dont les dimensions et les orientations sont très variables, séparés par des zones perturbées, appelés joints de grains [7].

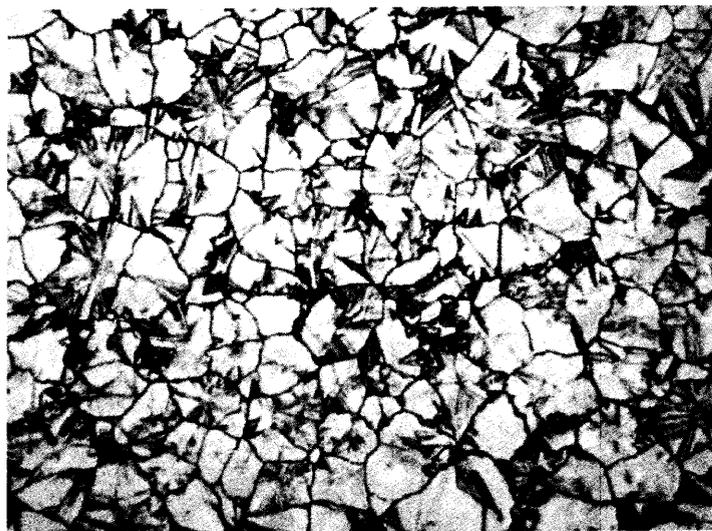


Figure I-3: Image de microscopie optique d'un film poly-cristallin [8].

I.2.2.3.1. Propriétés structurales du silicium poly-cristallin

a) -Structure d'un film de silicium poly-cristallin

La structure du silicium poly-cristallin se situe entre celle du silicium monocristallin et celle du silicium amorphe. Le silicium poly-cristallin est constitué de grains monocristallins dont la taille varie de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres suivant les conditions d'élaborations, séparés entre eux par des zones désordonnées et riches en défauts cristallins, que l'on peut assimiler à du silicium amorphe et que l'on nomme joints de grains.

Chacun de ces deux composants de silicium poly-cristallin, grains et joints de grains, possède des caractéristiques propres que nous rappelons brièvement :

- Le grain peut être défini par sa taille et par sa qualité cristalline.
- Les caractéristiques essentielles du joint de grain sont ses dimensions c'est-à-dire son épaisseur, et également sa densité de défauts.

Pour résumer, on peut donc distinguer plusieurs types de silicium polycristallin, que l'on peut définir selon les critères suivants :

- Texture et taille des grains ;
- Densité des défauts intra et inter granulaire ;
- Rapport du volume cristallin sur le volume amorphe ;
- Porosité.

Ces paramètres dépendent totalement des conditions de dépôt et du post traitement (recuit, hydrogénation, etc....) du silicium.

Un film de silicium poly-cristallin colonnaire possède des grains traversant verticalement son épaisseur. La **Figure I-4**, schématise la structure d'un film de poly-silicium colonnaire.

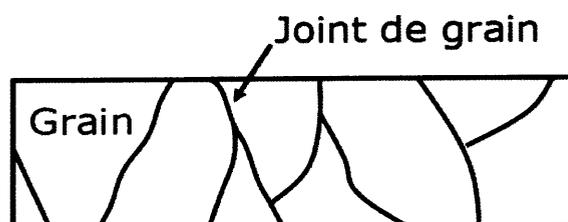


Figure I-4: Représentation d'un film de poly-silicium colonnaire [9].

Pour un film de silicium poly-cristallin colonnaire, la structure peut être décrite par une approximation d'homogénéisation locale. La densité des joints de grains est égale à la surface totale des joints de grains par unité de volume de silicium poly-cristallin. Elle est homogène à l'inverse d'une unité de longueur et dépend de la taille moyenne de grain L_g par la relation :

$$\rho = a / L_g \quad (I.1)$$

Avec, $a=2$ pour un film de poly-silicium colonnaire.

Pendant un traitement thermique, les phénomènes de croissance des grains sont susceptibles de diminuer la densité de joints de grains [10].

La présence d'impuretés peut augmenter cette croissance. Il a été ainsi démontré, qu'en fonction de leur concentration, les dopants de types N (comme l'arsenic et surtout le phosphore) accélèrent la migration dans les joints de grains [11].

En revanche, en présence de dopants de type P (comme le bore) aucune accélération n'est observée en comparaison d'un film de silicium poly-cristallin non dopé.

La ségrégation des dopants aux joints de grains les rend électriquement inactifs. Cet effet est plus important si le rayon atomique du dopant est grand vis-à-vis du rayon atomique du silicium.

Le piégeage de certains porteurs aux joints de grains y localise une charge électrique qui va confiner les autres porteurs, demeurés libres, dans la région centrale du cristallite en créant une zone déserte isolante de part et d'autre du joint de grain et une barrière de potentiel qui limite le passage de courant (**Figure I-5**) ;

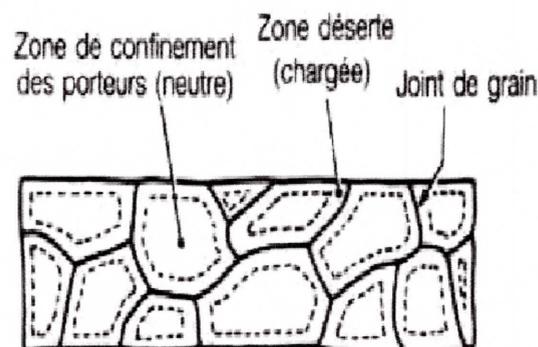


Figure I-5: Joint de grain, zone déserte et zone de confinement des porteurs dans un matériau poly-cristallin [12].

b)-Défauts cristallographiques

Ils sont d'ordre structural et au rang de ces imperfections cristallographiques nous distinguerons les défauts étendus tels que, les joints de grains, les dislocations, les sous-joints et les macles. Ces défauts résultent d'une croissance rapide du cristal et trouvent leur origine de situations accidentelles survenues durant la recristallisation du matériau.

➤ **Joints de grains** : Les joints de grains délimitent des grains d'orientations différentes. Ils constituent des zones désordonnées, souvent assimilées à du silicium amorphe. Comme ce dernier, les joints de grains contiennent une forte densité de liaisons pendantes. Les joints de grains sont aussi le siège d'une ségrégation des éléments dopants qui deviennent inactifs. Cet effet est plus important si le rayon atomique du dopant est grand par rapport au rayon atomique du silicium ou lorsque la densité en éléments dopants augmente.

➤ **Les défauts intra-granulaires** : Parmi les défauts intra-granulaires du silicium, nous distinguons les dislocations, les sous joints et les joints de macle :

-Les dislocations sont des défauts linéaires, créées à partir d'un glissement de certains plans atomiques par rapport à d'autres ou de la distorsion de deux régions adjacentes l'une par rapport à l'autre dans la structure cristalline. Elles sont dues aux chocs thermiques lors de l'élaboration du matériau ou encore à la présence d'impuretés.

-Les sous joints séparent à l'intérieur d'un cristal des zones d'orientation proche. En général, l'angle de désorientation est inférieur à 15° . Ces joints sont actifs électriquement à cause de la présence de dislocations.

-Les joints de macle correspondent à l'interface séparant une association de cristaux en croissance simultanée. Ils divisent donc un grain en plusieurs cristallites d'orientation cristallographique proche. Les joints de macle sont cohérents et sont associés aux plans (111). La désorientation entre les deux grains formant la macle est de 60° .

I.2.3. Effet de la température sur la taille des grains

La taille des grains dépend des conditions de croissance, de l'épaisseur de la couche élaborée, du dopage, de la nature (température, durée) des traitements thermiques (recuits) subséquents au dépôt.

Les figures suivantes montrent les effets de différents paramètres sur la taille moyenne des grains.

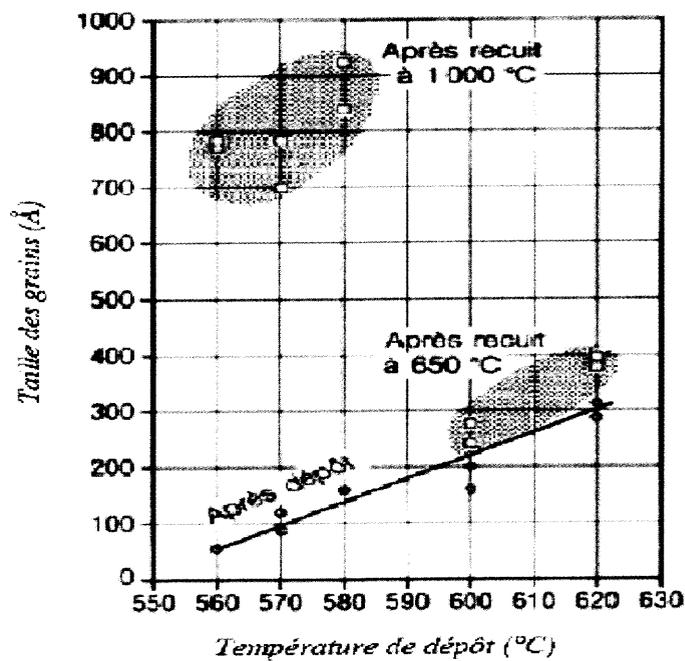


Figure I-6 : Taille moyenne des grains en fonction de la température de dépôt de silicium polycristallin (Epaisseur du dépôt 0.5 μ m) [13].

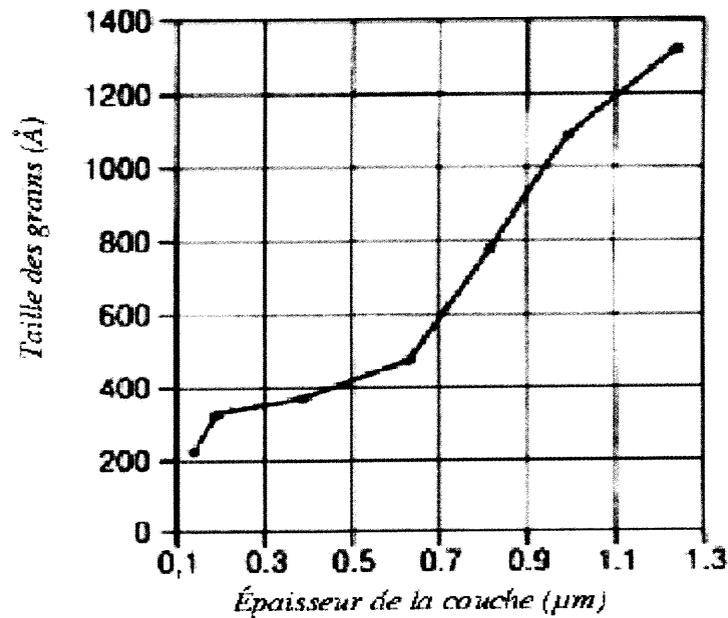


Figure I-7: Taille moyenne des grains en fonction de l'épaisseur de la couche de silicium polycristallin (Température de dépôt : 620°C ; Température de recuit : 900°C) [13].

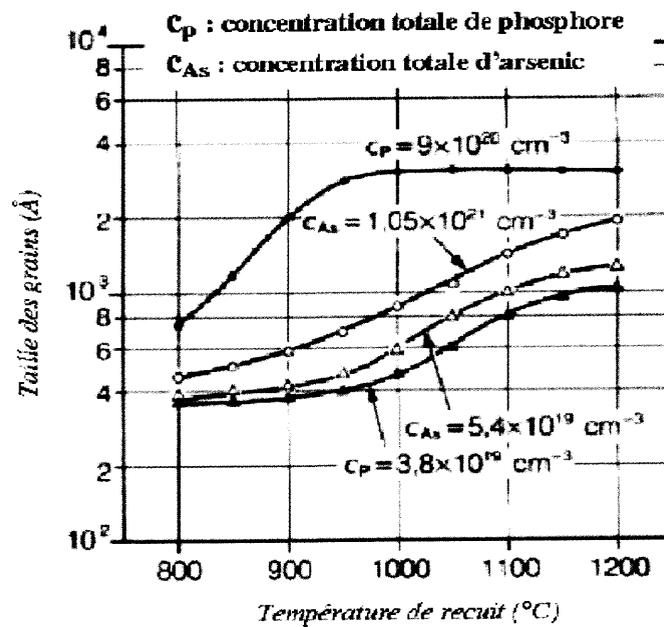


Figure I-8: Taille moyenne des grains en fonction de la température de recuit (Recuit : 30min dans N_2 sec) [13].

La Figure I-6, montre que le recuit à 1000°C, après dépôt de silicium poly-cristallin, a un effet important sur la taille des cristallites dans les couches déposées à basse température.

I.3. Généralités sur les couches minces

I.3.1. Définition d'une couche mince

Une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprimera habituellement en nanomètres ou en angströms. Cette très faible distance entre les deux surfaces limites (ce quasi bidimensionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [14].

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est en effet liée au fait que, dans l'état massif, on néglige, généralement, le rôle des limites dans les propriétés, tandis que, dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnalité sera exacerbé, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet des limites deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

I.3.2. Intérêt des couches minces

L'intérêt des couches minces provient de la particularité des propriétés physicochimiques acquise par le matériau selon cette direction. C'est pourquoi les couches minces jouent un rôle de plus en plus important en nanotechnologie. Pour ne rien gâcher, elles représentent un enjeu économique et cela est dû au fait de la relative simplicité des techniques de leur mise en œuvre, donc du faible coût de leur élaboration. De nos jours, une grande variété de matériaux est utilisée pour produire des couches minces.

I.3.3. Nuance sur quelques domaines d'applications des couches minces

Les couches minces sont une des technologies de l'avenir pour plusieurs domaines surtout en micro et nanoélectronique. Leurs avantages sont entre autres un coût de fabrication moindre et des possibilités de dépôt sur différents types de substrat (rigide, flexible...).

La mise en œuvre de technologies de fabrication de couches minces a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers. Nous citerons, sans prétendre être exhaustif, le domaine des composants électroniques, celui des transducteurs pour capteurs, l'optique et la protection des surfaces.

I.3.4. Mécanismes de croissance des couches minces

Tous les procédés de films minces se font en trois étapes :

- La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées,
- Le transport de ces espèces vers le substrat,
- La condensation sur ce même substrat soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide.

Les procédés de déposition de couches minces sont illustrés dans la figure suivante :

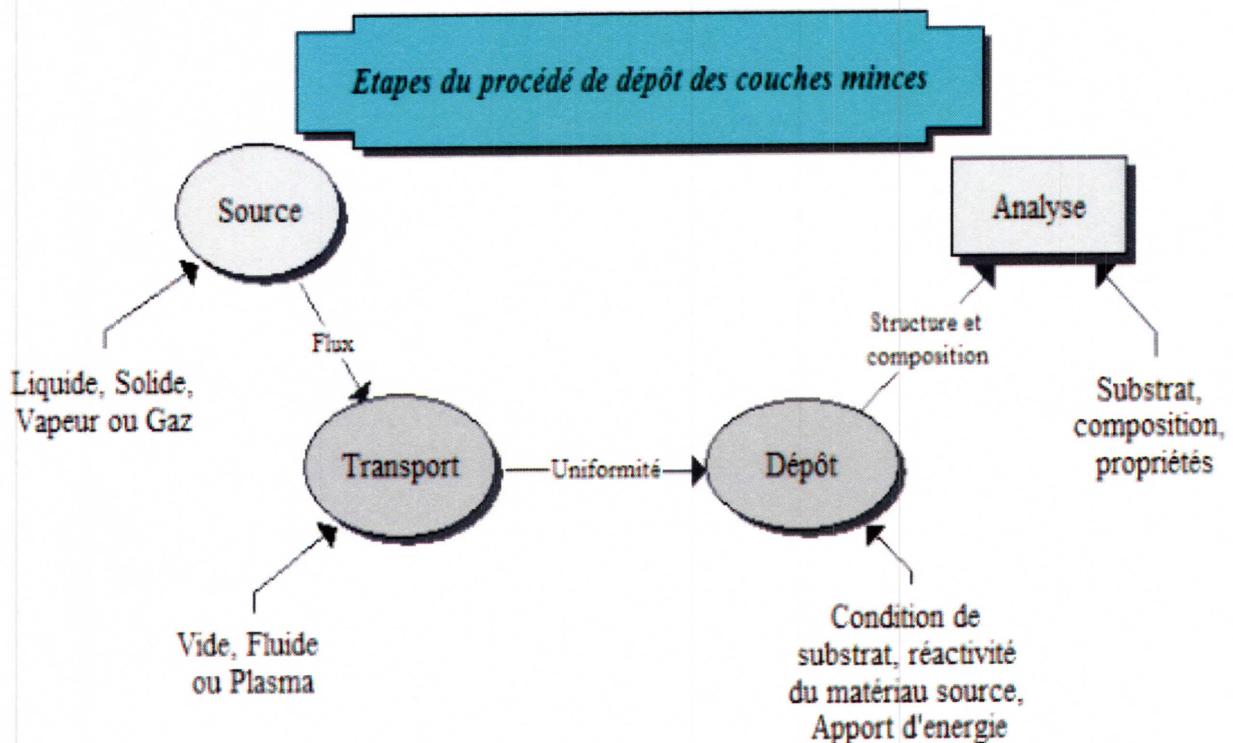


Figure I- 9: Diagramme des étapes du procédé de fabrication des couches minces [15].

I.3.5. Techniques de dépôt des couches minces

Les couches minces de silicium poly-cristallin peuvent être obtenues par plusieurs méthodes de dépôt. Les plus utilisées industriellement sont : les techniques de dépôt physiques en phase vapeur PVD (Physical Vapor Deposition) et les techniques de dépôt chimiques en phase vapeur CVD (Chemical Vapor Deposition).

La **Figure I-10**, ci-dessous résume la classification des méthodes de dépôt de couches minces de silicium sous vide.

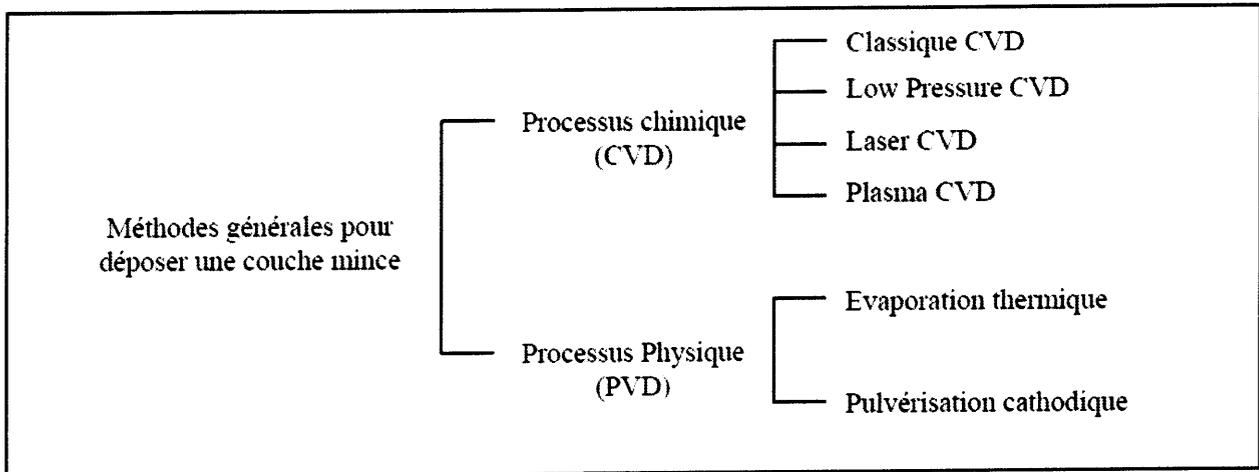


Figure I-10 : Méthodes de dépôt de couches minces sous vide [16].

On différencie la CVD de la PVD par le moyen utilisé pour produire la vapeur :

- **Pour la CVD** : elle résulte d'une réaction chimique ou de la décomposition d'une molécule.
- **Pour la PVD** : elle est produite par un phénomène purement physique.

Ces techniques de dépôt font appel à trois composantes :

- **Une source**

Endroit où le matériau à déposer, ou l'un de ses composants, est concentré (creuset, plaque métallique, bouteille de gaz). C'est le siège de la dispersion de l'élément à déposer, sous forme d'atomes, d'ions, et plus généralement de vapeur.

- **Un substrat**

C'est la pièce à revêtir. C'est ici qu'interviennent les phénomènes physico-chimiques : la matière issue de la source, pure ou recombinaison, se dépose dessus pour former la couche.

- **Un milieu**

Tout ce qui est compris entre la source et le substrat. C'est le siège du phénomène de transfert de matières. Cela peut aussi être le siège de réactions chimiques intervenant entre les atomes du matériau à déposer et un gaz.

Les techniques PVD fournissent des dépôts de moindre qualité. Elles permettent d'effectuer des dépôts qui interviendront principalement pour la réalisation de couches d'interconnexions, ce qui rend les techniques CVD préférables.

a)-Dépôt chimique en phase vapeur

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est utilisé depuis les années 60 dans l'industrie micro-électronique. Ses avantages répondent aux exigences industrielles.

Le dépôt chimique en phase vapeur CVD (Chemical Vapor Deposition), est une méthode d'élaboration de couches minces. La technologie CVD correspond à la réaction chimique en phase gazeuse d'un ou plusieurs composés contenant les éléments à déposer (précurseurs) donnant lieu à un dépôt solide sur un matériau appelé substrat.

L'enceinte sous vide dans laquelle sont injectés les gaz précurseurs et où a lieu la réaction est appelée réacteur ; le chauffage du substrat permet de fournir l'énergie suffisante à l'activation de la réaction chimique. Les sous-produits de réaction, eux aussi gazeux, sont évacués par le flux gazeux qui traverse la chambre de réaction.

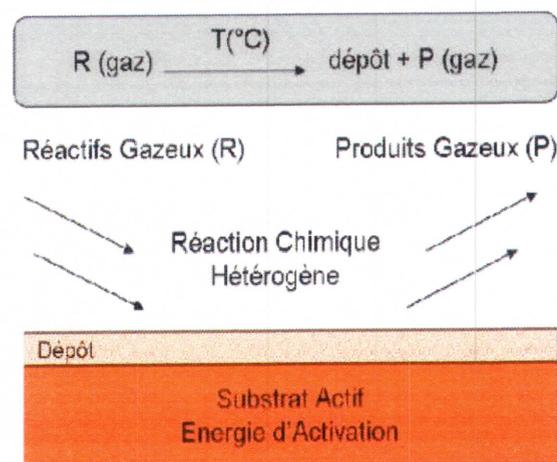


Figure I-11: Principe de dépôt CVD [17].

Dans les procédés CVD, la température du substrat et la pression sont deux paramètres cruciaux pour l'élaboration et le contrôle des couches minces. Ces paramètres ont une influence importante sur la vitesse de croissance et la structure des couches déposées. Pour une pression donnée, Hitchman a séparé la croissance en trois domaines selon la température [18] :

- ✓ A basse température, la vitesse de croissance est limitée par la cinétique des réactions chimiques à la surface du substrat et suit une loi d'Arrhenius.
- ✓ Dans le régime intermédiaire, la vitesse de croissance dépend peu de la température du substrat car toutes les espèces réactives sont consommées en arrivant à la surface du substrat. La cinétique du dépôt est alors limitée par la diffusion des espèces dans le mélange gazeux.

- ✓ Enfin à haute température, on peut observer une diminution de la vitesse de croissance due à la formation de particules solides qui appauvrissent le mélange gazeux.

Les différentes étapes qui interviennent lors d'un dépôt CVD (schématisées sur la **Figure I-12**) sont :

- Le transport des espèces réactives gazeuses jusqu'à proximité du substrat,
- La dissociation des gaz et réactions chimiques par apport d'énergie conduisant à la formation des précurseurs du dépôt,
- L'adsorption des précurseurs à la surface du substrat,
- Le transport des précurseurs en surface et la croissance du film,
- La désorption des résidus en surface et le transport vers l'extraction du réacteur.

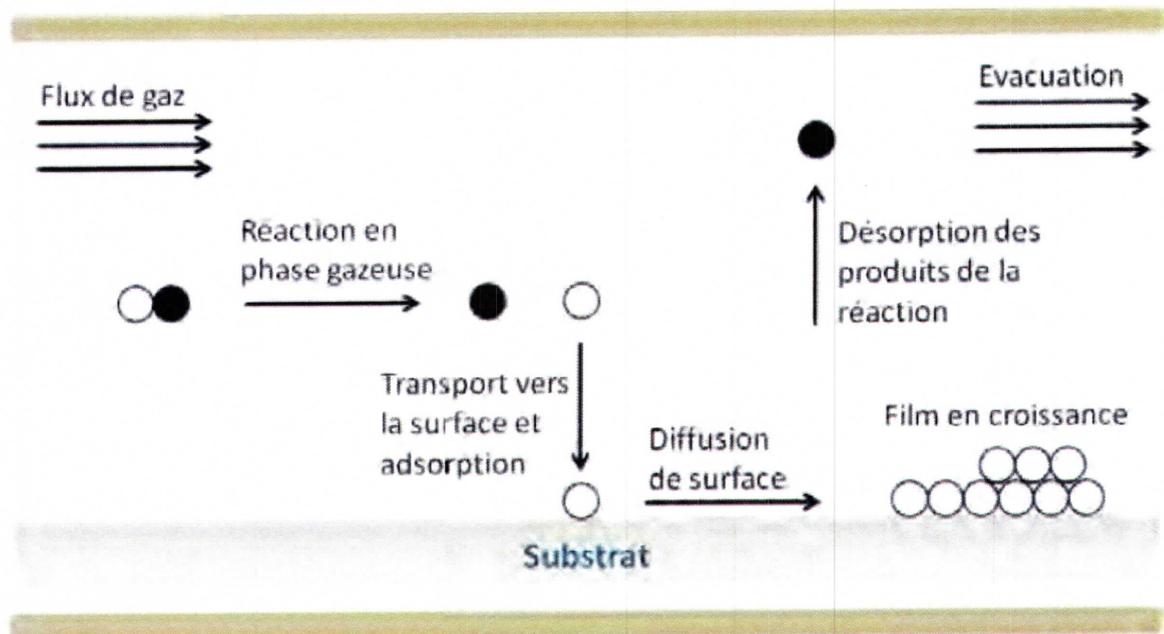


Figure I-12: Représentation schématique des mécanismes de croissance d'un dépôt CVD [19].

Dans la suite, nous nous intéressons seulement au dépôt LPCVD par activation thermique. Il s'agit du procédé le plus employé dans l'industrie microélectronique.

I.3.6. Elaboration des films minces par la technique LPCVD

LPCVD est un procédé utilisé dans la fabrication de dépôt de couches minces sur des semi-conducteurs allant généralement de quelques nanomètres à plusieurs micromètres. LPCVD est utilisé pour déposer une large gamme de compositions possibles de films, ces films comprennent une variété de matériaux, y compris poly-silicium de grille pour les contacts, les oxydes épais utilisés pour l'isolation, des oxydes dopés pour planétisation globale, nitrures et d'autres matériaux diélectriques.

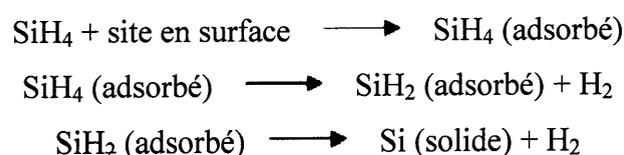
I.3.6.1. Technique de dépôt LPCVD

Les premiers dépôts par la technique de dépôt chimique en phase vapeur à basse pression ont été réalisés au début des années 80, pour améliorer le taux de recouvrement et limiter les contaminations. Actuellement ce procédé de dépôt de films minces est devenu l'une des méthodes les plus utilisées dans le domaine de la microélectronique, surtout l'élaboration de films sur les substrats de type semi-conducteur.

Le procédé LPCVD s'effectue dans un réacteur tubulaire à parois chaudes ; il commence avec une pression de tube très faible d'environ 0,1 Pa. Le tube est ensuite chauffé à la température désirée et l'espèce gazeuse (gaz de travail) est insérée dans le tube à la pression prédéterminée. Ce gaz de travail est constitué de gaz de dilution et le gaz réactif (qui se décompose à basse pression par voie thermique) qui réagira avec le substrat et à créer un matériau en phase solide sur le substrat. Après que le gaz de travail pénètre dans le tube, il se répand autour des substrats chauds qui se trouvent déjà dans le tube à la même température ; Ce gaz de travail réagit avec les substrats et forme le matériau en phase solide et le matériau en excès est pompé hors du tube [20].

Cette technique est largement appliquée dans le dépôt de couches minces de silicium poly-cristallin, en utilisant généralement des composés tels que le silane SiH_4 , ou le disilane Si_2H_6 .

La réaction chimique de dépôt du poly-silicium à partir de silane se décompose en trois étapes [21] :



Cette réaction peut s'écrire en définitive de la manière suivante :



De la même manière la réaction de dépôt du poly-silicium à partir du disilane se résume de la manière suivante :



I.3.6.2. Réacteur de dépôt

Il existe plusieurs types de réacteurs de CVD qui peuvent se diviser suivant le mode de chauffage. Par exemple, ceux à parois chaudes (voit **Figure I-13**), pour ces réacteurs, le chauffage est réalisé à l'aide de résistances électriques enroulées autour des parois du réacteur. Ces réacteurs sont constitués d'un tube en quartz cylindrique disposé horizontalement et les substrats sont maintenus verticalement dans un support en quartz perpendiculairement à l'écoulement des gaz ; ceux-ci sont introduits à l'entrée de l'enceinte de réaction et pompés en sortie.

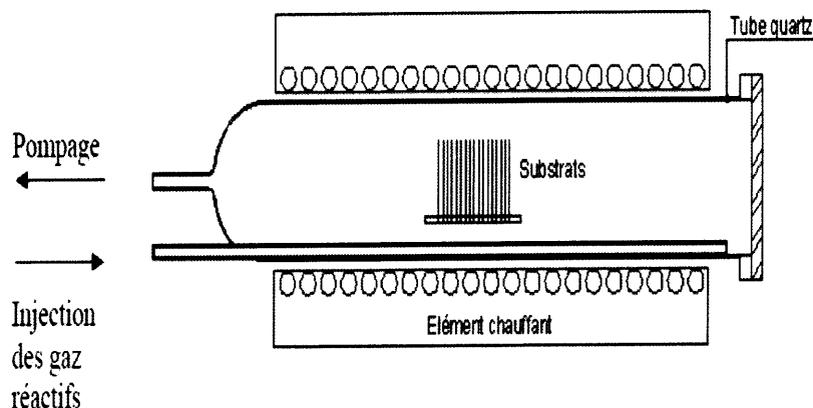


Figure I-13 : Représentation schématique d'un four de dépôt LPCVD [22].

I.3.6.3. Avantages de la technique LPCVD

Les principaux avantages de LPCVD sont :

- Un four industriel LPCVD permet de traiter un grand nombre de plaquettes lors d'un même cycle de dépôt,
- Répondre à la double préoccupation de recherche de la qualité tout en abaissant le coût du procédé en milieu industriel,
- Réduction de température et faible consommation de gaz,

- L'homogénéité des couches déposées et l'excellente uniformité de l'épaisseur et de la pureté sur toutes les plaquettes,
- Une manipulation simple.

I.3.6.4. Inconvénients de la technique LPCVD

L'inconvénient majeur de la technique LPCVD est la limitation de température, car certains réacteurs chimiques ont besoin de très hautes températures qui dépassent la température que doit supporter le substrat, ce qui risque de modifier les propriétés physiques du matériau.

I.3.6.5. Paramètres de dépôt par LPCVD

Les dépôts de films minces par le procédé LPCVD font intervenir plusieurs paramètres tels que la pression dans l'enceinte, la température, le débit et la nature des précurseurs injectés et la nature du substrat :

a) **La pression** : La pression est un paramètre qui joue un rôle majeur dans le dépôt, la pression pour LPCVD est généralement autour de 10-1000 Pa.

b) **La température** : Le dépôt LPCVD nécessite une plage de température typiquement de 400° C à 900°C. Les configurations de tubes de four LPCVD sont typiquement utilisées pour atteindre ces températures. Une élévation de température du substrat se traduit par une augmentation d'uniformité avec moins de défauts.

c) **Débit des précurseurs** : Les débits des gaz réactifs déterminent la composition du film élaboré. Ils influencent directement sur la vitesse de dépôt, sur la composition chimique et sur les contraintes du matériau. Généralement, les débits sont exprimés en centimètre cubique standard par minute ou sccm (Standard Cubic Centimeter per Minute) [23].

d) **La vitesse** : La vitesse de dépôt est contrôlée par la pression et la température. Les phénomènes chimiques de surface sont souvent activés thermiquement, leur vitesse de réaction est [24] :

$$R_s = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{KT}\right) \quad (I.2)$$

Où,

A : est le facteur de fréquence (ou pré exponentiel) en mol.m⁻³. s⁻¹ ou mol.m⁻².s⁻¹

E_a : l'énergie d'activation en Joule,

T : la température en °Kelvin,

K : la constante de Boltzmann ($1,382 \times 10^{-23} \text{ J/}^\circ\text{K}$).

A basse température, la vitesse de réaction est faible et peut être inférieure à la vitesse d'arrivée des réactifs. Le procédé est donc limité par les réactions de surface et est très sensible à la température, comme illustré sur la **Figure I-14**.

La diffusivité des gaz et donc le transfert de matière augmentent fortement lorsque la pression diminue. Un dépôt CVD à basse pression sera donc naturellement plus uniforme sur plaque et sur charge.

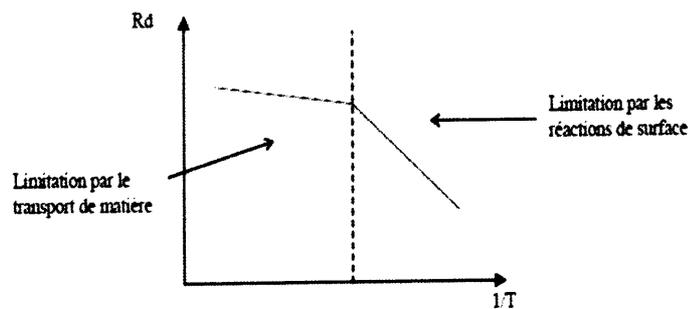


Figure I-14 : Evolution de la vitesse de dépôt R_d en fonction de $\frac{1}{T}$ [24].

I.4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons commencé par des généralités concernant le silicium et ses structures, ensuite un état de l'art sur le matériau de silicium poly-cristallin a été présenté, tout en rappelons les défauts de type cristallographique (joints de grains, dislocations, joints de macles). Et nous l'avons terminé par une description des procédés d'élaboration des couches minces.