

# Etudes morphologiques et cinétiques de l'élaboration de nano-objets cristallins (Si & SiGe) par RTCVD

Clément Pribat

### ▶ To cite this version:

Clément Pribat. Etudes morphologiques et cinétiques de l'élaboration de nano-objets cristallins (Si & SiGe) par RTCVD. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2010. Français. NNT: . tel-00517869v1

## HAL Id: tel-00517869 https://theses.hal.science/tel-00517869v1

Submitted on 16 Sep 2010 (v1), last revised 21 Oct 2010 (v2)

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés. **Université Joseph Fourier - Grenoble** 

Année 2010

#### THESE

Pour obtenir le titre de :

#### **DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE GRENOBLE**

Dans le cadre de l'Ecole Doctorale de Physique

Spécialité : Physique des matériaux

Présentée et soutenue publiquement par :

**Clément PRIBAT** 

# ETUDES MORPHOLOGIQUES ET CINETIQUES DE L'ELABORATION DE NANO-OBJETS CRISTALLINS (SI, SIGE) PAR RTCVD

Thèse dirigée par M. Didier Dutartre et M. Gilbert Vincent

Date de soutenance : 21 juillet 2010

Composition du Jury :

M. Vinh LE THAN

M. Daniel BOUCHIER

M. Gilbert VINCENT

M. Didier DUTARTRE

M. Thierry BARON

M. Gérard GUILLOT

Rapporteur Rapporteur Examinateur Examinateur Président du jury

Thèse préparée à STMicroelectronics et au Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (LTM-CNRS).

# ETUDES MORPHOLOGIQUES ET CINETIQUES DE L'ELABORATION DE NANO-OBJETS CRISTALLINS (SI, SIGE) PAR RT-CVD

Aujourd'hui, la loi de Moore est affectée par les limitations physiques rencontrées dans les technologies avancées entrainant ainsi leur complexification. Par conséquent, il devient nécessaire de développer de nouveaux procédés, comme illustré dans le cas de l'épitaxie. Parce que les procédés CVD sont devenus très performants, ils offrent des solutions technologiques qui permettent de maintenir la miniaturisation des composants grâce à leur intégration décisive dans ces technologies. L'objectif de cette thèse est donc de répondre à cette demande de nouveaux procédés grâce à l'étude de l'élaboration de nano-objets Si et SiGe réalisés par RT-CVD.

Lors de l'étude des dépôts non sélectifs, nous avons observé que les caractéristiques des films dépendent de l'orientation cristalline et mis en évidence la différence de comportement entre le Si et le SiGe à haute température. Ensuite, nos études sur les dépôts sélectifs ont démontré qu'il est possible de s'affranchir des « effets de charge », phénomène contraignant dans l'industrie. Lors de ces études, nous avons pu établir un modèle de prédiction du facettage permettant d'optimiser le choix du procédé. Nous discutons ensuite de la gravure sèche du silicium par HCl et de son association avec nos dépôts par épitaxie. Nous avons alors constaté l'absence de facettage dans tout procédé CVD réalisé sur des motifs <100>.Enfin, nous avons caractérisé l'effet de recuits sur des objets Si et SiGe de géométrie et de taille différentes. Le recuit a comme conséquence le lissage du profil des structures conduisant à des formes plus proches de l'équilibre. Cette évolution morphologique s'effectue par diffusion surfacique et est d'autant plus importante et rapide que la dimension caractéristique des objets diminue.

L'ensemble de ces études morphologiques et cinétiques nous a alors permis d'intégrer efficacement une étape d'épitaxie dans la fabrication d'un dispositif avancé représenté par le transistor FinFET.

Mots clés : épitaxie, gravure, recuit, silicium, alliage SiGe, CVD, nanomatériaux, MOSFET.

STMicroelectronics: 850 rue Jean Monnet, 38926 Crolles cedex.

#### Laboratoire de rattachement :

Laboratoire des Technologies de la Microélectroniques (LTM), 17 avenue des Martyrs, 38054 Grenoble, France.

### MORPHOLOGICAL AND KINETICAL STUDIES OF NANO-OBJECTS (SI, SIGE) REALIZED BY RT-CVD

Nowadays, Moore's law is impacted by the physical limitations of advanced technologies thus resulting in further complexity. As a result, new processes need to be developed, as illustrated in the case of epitaxy. Because CVD processes have become highly performant, they offer technological solutions which alloy the devices scaling thanks to their integration into these technologies. This thesis attempts therefore to respond to this request for new processes via the elaboration of Si and SiGe nano-objects realized by RT-CVD.

When examining non-selective deposits, we are able to observe that film characteristics depend on crystalline orientation and to demonstrate the behavioral differences between Si and SiGe at high temperature. Further, our studies on selective deposits show that it is possible to break free from the "loading effect", a restrictive phenomenon within the industry. In these studies, we have been able to establish a forecasting model for faceting, thus allowing the optimum choice of process. We then discuss dry etching of silicium by HCl and its association with our epitaxy deposits. We have thus registered the absence of facetting in all CVD processes carried out on <100> patterns. Finally, we have characterized the annealing effect on Si and SiGe objects of different shapes and size. Annealing results in a smoothing of the structure profile leading to shapes closer to equilibrium. This morphological evolution is obtained by surface diffusion and is higher and faster the smaller the size of the objects.

All these morphological and kinetic studies have thus allowed us to efficiently integrate an epitaxy step into the manufacture of an advanced device represented by the FinFET transistor.

Key words: epitaxy, etching, annealing, silicon, SiGe alloy, CVD, nanomaterials, MOSFET.

STMicroelectronics : 850 rue Jean Monnet, 38926 Crolles cedex.

#### **Affiliation laboratory:**

Laboratoire des Technologies de la Microélectroniques (LTM), 17 avenue des Martyrs, 38054 Grenoble, France.

# SOMMAIRE GENERAL

SOMMAIRE GENERAL

GLOSSAIRE	9
INTRODUCTION GENERALE	15
CHAPITRE I	21
INTRODUCTION GENERALE SUR LES TECHNIQUES CVD ET APPLICATIONS TECHNOLOGIQUES.	
I. INTRODUCTION	23
II. LE REACTEUR D'EPITAXIE	26
III. L'ETAPE D'EPITAXIE	30
III.1 La préparation de surface	30
III.2 Le procédé d'épitaxie et de gravure in-situ	33
III.3 La caractérisation	34
IV. L'EPITAXIE : SOLUTION POUR L'INTEGRATION DES COMPOSANTS CMOS	35
IV.1 Sources et drains surélevés des transistors CMOS	35
IV.2 Canal du transistor CMOS	37
IV.2.1 Réalisation d'un canal silicium par épitaxie	38
IV.2.2 Amélioration des propriétés de transport : introduction de couches contraintes	39
IV.3 Nouvelles architectures CMOS	44
IV.3.1 Procédé SON	45
IV.3.2 Dispositifs multigrilles : le transistor FinFET	47
IV.4 Exploitation d'orientations cristallines différentes	48
V. CONCLUSION	50
CHAPITRE II	53
Epitaxie non selective du silicium et de l'alliage SiGe	
I. INTRODUCTION	55
II. APPROCHE QUALITATIVE DE LA CROISSANCE CRISTALLINE	56
III. MODELE DE CROISSANCE	57
III.1 Dépôt de silicium en chimie hydrure (SiH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> )	57
III.1.1 Expression du taux de croissance	58

III.1.2 Régime des basses températures	60
III.1.3 Régime des hautes températures	61
III.1.4 Influence des précurseurs moléculaires	62
III.1.5 Effet de la pression partielle	63
III.2 Dépôt de l'alliage silicium-germanium en chimie hydrure (SiH <sub>4</sub> /GeH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> )	64
III.2.1 Paramètre de maille	64
III.2.2 Contraintes dans la couche	65
III.2.3 Modélisation des mécanismes de croissance	67
III.2.4 Validité du modèle, point de vue qualitatif	68
IV. LE FACETTAGE CRISTALLIN LORS DE LA CROISSANCE CVD	72
IV.1 Détails expérimentaux	73
IV.2 Résultats morhologiques	76
IV.2.1 Développement libre des facettes	76
IV.2.2 Cinétiques de croissance	81
IV.2.3 Mode de croissance Stransky-Krastnov	92
V. CONCLUSION	98
CHAPITRE III	101
EPITAXIE SELECTIVE DU SILICIUM ET DE L'ALLIAGE SIGE	
I. INTRODUCTION	103
II. MODELISATION DE LA CROISSANCE	104
II.1 Epitaxie du silicum en chimie chlorée (SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> )	104
II.1.1 Les différentes réactions lors de la croissance	105
II.1.2 Réactions limitant la cinétique	107
II.1.3 Effet de la pression partielle	110
II.2 Epitaxie de l'alliage Si <sub>0,8</sub> Ge <sub>0,2</sub> en chimie chlorée (SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /GeH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> )	111
II.3 Conclusion	116
III. INTRODUCTION DE L'HCL DANS LA PHASE GAZEUSE	116
III.1 Les mécanismes de la sélectivité	117
III.1.1 La gravure du silicium ou de l'alliage SiGe par HCl	117
III.1.2 L'adsorption des espèces H et Cl sur les zones diélectriques	118

III.1.3 La réduction du SiO <sub>2</sub> par le silicium	118
III.2 Les paramètres extrinsèques	119
III.2.1 Le diélectrique utilisé	119
III.2.2 Le taux d'ouverture	120
III.2.3 Le nettoyage et la préparation de surface	120
III.3 Les paramètres intrinsèques	121
III.3.1 La température	121
III.3.2 Le couple temps et épaisseur de dépôt	122
III.3.3 Le choix de la quantité d'HCl injecté dans la phase gazeuse	122
IV. EFFETS DE CHARGE	127
V. LE FACETTAGE EN EPITAXIE SELECTIVE	134
V.1 Introduction	134
V.2 Détails expérimentaux	135
V.3 Résultats	137
V.3.1 Etude morphologique	137
V.3.2 Influence de la chimie	139
V.3.3 Observation des plans cristallins denses	141
V.3.4 Les défauts cristallins	142
V.3.5 Taux de croissance	144
V.3.6 Energie d'activation	147
V.4 LES PREDICTIONS DU FACETTAGE ET LE CHOIX DU BON PROCEDE	148
VI. CONCLUSION	149
CHAPITRE IV	153
GRAVURE SELECTIVE DU SILICIUM ET APPLICATION TECHNOLOGIQUE	
I. INTRODUCTION	155
II. LA GRAVURE DU SILICIUM	156
II.1 La gravure « horizontale » du silicium	156
II.1.1 Résultats cinétiques	156
II.1.2 Résultats morphologiques	161
II.2 Gravure latérale entre deux couches d'oxyde	167

II.2.1 Résultats cinétiques	169
II.2.2 Résultats morphologiques	170
II.3 Conclusion sur le procédé de gravure	172
III. LE TRANSISTOR FINFET	173
III.1 Introduction	173
III.2 Propriétés électriques des transistors FinFETs	175
III.2.1 Le canal de conduction	175
III.2.2 Le choix de la fonction de travail	176
III.2.3 Les effets de canaux courts	177
III.3 La réalisation des ailerons	178
III.3.1 Réalisation par lithographie	178
III.3.2 Réalisation par épitaxie	179
III.4 Conclusion	190
Chaditde V	102
	193
RECUIT DU SILICIUM ET DE L'ALLIAGE SIGE	
I. INTRODUCTION	195
II. LE RECUIT SILICIUM	196
II.1 Conditions expérimentales	196
II.2 Résultats morphologiques	198
II.2.1 Recuits de piliers	198
II.2.2 Recuit d'un film facetté par la croissance	201
II.2.3 Recuit de zone active	203
II.3 Mécanismes physiques	205
III. RECUIT DE L'ALLIAGE SIGE	208
III.1 Introduction	208
III.2 Résultats expérimentaux	209
III.3 Discussion	213
IV. RECUIT SOI	214
V. PROCÉDÉ EMPTY SPACE UNDER SILICON	217
V.1 Introduction	217
V.2 Modèle physique	219

V.2.1 Formation d'une cavité sphérique	220
V.2.2 Formation d'une cavité rectangulaire	221
V.3 Discussion	226
VI. CONCLUSION	227
CONCLUSION GENERALE	229
BIBLIOGRAPHIE	237
ANNEXE I	245
ANNEXE II	253

# GLOSSAIRE

GLOSSAIRE

2D - 3D	Bidimensionnel - Tridimensionnel	
A		
AP-CVD	Atmospheric Pressure - Chemical Vapor Deposition	
a <sub>x</sub>	Paramètre de maille du matériau x	
В		
Bi-CMOS	Bipolar - Complementary Metal Oxide Semiconductor	
BOX	Buried Oxide	
BTBT	Band To Band Tunneling	
С		
CFC	Cubique Face Centrée	
CMOS	Complementary Metal Oxide Semiconductor	
CMP	Chemical Mechanical Polishing	
Со	Cobalt	
CVD	Chemical Vapor Deposition	
D		
DCS	Dichlorosilane	
DGFET	Double Gate Field Effect Transistor	
DIBL	Drain Induced Barrier Lowering	
DRAM	Dynamic Random Access Memory	
E		
ESS	Empty Space under Silicon	

FD-SOI	Fully Depleted - Silicon On Isolator	
FinFET	Fin Field Effect Transistor	
FS	Full Sheet	
G		
GAA	Gate All Around	
GeH <sub>4</sub>	Germane	
Н		
H2	Dihydrogène	
HCl	Acide Chloridrique	
HF	Acide Fluoridrique	
HT – BT	Haute Température – Basse Température	
M		
MEB	Microscope Electronique à Balayage	
MET	Microscope Electronique à Transmission	
MOSFET	Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor	
MuGFET	Multi Gate Field Effect Transistor	
n-MOS	Metal Oxide Semiconductor de type n	
p-MOS	Metal Oxide Semiconductor de type p	
0		
OPC	Optical Proximity Correction	

P		
P1	Profil de type 1	
P2	Profil de type 2	
PGL1	Procédé de Gravure Latérale 1	
PGL2	Procédé de Gravure Latérale 2	
R		
RCA	Radio Corporation of America	
RT-CVD	Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition	
S		
SC1	Standard Clean 1	
SC2	Standard Clean 2	
SEG	Selective Epitaxial Growth	
Si	Silicon	
Si <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub>	Alliage SiGe de teneur en germanium x	
Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Disilane	
Si <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Trisilane	
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Nitrure de Silicium	
SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Dichlorosilane	
SiH <sub>4</sub>	Silane	
SiO <sub>2</sub>	Silice	
SK	Stransky-Krastanov	
SON	Silicon On Nothing	

SRAM	Static Random Access Memory
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy
STEM-EELS	Scanning Transmission Electron Microscopy Electron Energy Loss Spectroscopy
STI	Shallow Trench Isolation
Т	
TC	Taux de Croissance
TEOS	Tétra-Ethyl Ortho-Silicate
TG	Taux de Gravure
Ti	Titane
U	
UHV-CVD	Ultra High Vacuum Chemical Vapor Deposition
Z	

ZA Zone active

Grandeurs physiques	Unité dans le Système International (SI)	Unité utilisée dans le mémoire
TC - TG (Taux de Croissance - Gravure)	m.sec <sup>-1</sup>	nm.min <sup>-1</sup>
P (Pression)	Ра	Torr (1Torr=132.322Pa)
E <sub>d</sub> /E <sub>a</sub> (Energie désorption/activation)	J.mol <sup>-1</sup>	kcal.mol <sup>-1</sup> (1kcal.mol <sup>-1</sup> =4.18kJ.mol <sup>-1</sup> )
Température	К	°C (0°C=273.15K)

INTRODUCTION GENERALE

# **INTRODUCTION GENERALE**

#### INTRODUCTION GENERALE

#### **INTRODUCTION GENERALE**

Malgré les barrières technologiques qu'elle a rencontrées au cours de son évolution, l'industrie des semi-conducteurs s'est toujours distinguée par son aptitude à produire régulièrement de nouvelles générations de composants. Cette évolution technologique des circuits intégrés est modélisée depuis 1970 par la loi de Moore, avec historiquement l'introduction d'une nouvelle génération de composants tous les dix-huit mois. Les résultats obtenus durant la dernière décennie présentent un ralentissement de ce cycle, avec actuellement, l'introduction d'une nouvelle génération de composants désormais tous les trente-six mois. Plusieurs raisons sont responsables de ce changement de rythme : d'une part les difficultés technologiques auxquelles se heurte l'industrie de la microélectronique et d'autre part le coût grandissant de la réalisation des circuits intégrés. Aujourd'hui, la maîtrise des coûts implique de continuer à réduire la taille des dispositifs tout en minimisant les investissements dans les lignes de production. Bien qu'au fil des années, l'évolution technologique des circuits intégrés ait toujours été régulée par deux facteurs dominants - l'avancement technologique et l'abaissement du coût de production - les coûts de réalisation des composants les plus avancés sont aujourd'hui, de plus en plus élevés. En effet, l'augmentation du niveau de complexité des circuits élève, par conséquent, le nombre d'étapes de fabrication lors de la réalisation des circuits intégrés. Ainsi, l'industrie de la microélectronique est peut-être à l'aube d'une nouvelle ère où l'objectif à atteindre n'est plus principalement dicté par des avancées technologiques mais plutôt par des contraintes économiques.

C'est pourquoi, l'industrie des semi-conducteurs a connu une décennie particulièrement mouvementée, principalement due aux variations des conjonctures économiques passées. En effet, le développement et la production des composants sont en partie dictés par la forte croissance des différentes activités liées au marché des semi-conducteurs. Par exemple, le développement du multimédia domestique entraîne la demande de réalisation de nouvelles générations de composants qui doivent répondre aux besoins croissants de capacité de calcul, de traitement du signal et de communication. Un autre exemple où le facteur économique influe sur le choix du développement technologique, est illustré par les technologies mobiles. Celles-ci permettent le développement de nouveaux services tels que l'internet mobile (Wifi), le MMS (Multimedia Messaging Services) ou encore la généralisation de la géolocalisation. Ces services utilisent de nouvelles plateformes multimédias mobiles qui défient les concepteurs de composants car il faut, dans ces plateformes, augmenter la capacité de calcul des dispositifs tout en diminuant la consommation électrique. Malgré ces rebondissements, la tendance qui rythme l'industrie des semi-conducteurs depuis ses débuts se poursuit avec la diminution des dimensions caractéristiques des composants, dictée par la loi de Moore. Cette diminution de la taille des composants permet par ailleurs d'augmenter la densité d'intégration qui, associée à l'augmentation de la surface des plaques sur lesquelles sont réalisées les puces électroniques, permet une diminution continue des coûts de production. C'est pourquoi, aujourd'hui, les composants électroniques sont massivement intégrés dans presque tous les produits de la vie courante.

Les transistors MOS (Metal Oxide Semiconductor) constituent les piliers de l'industrie de la microélectronique et sont présents dans la majorité des dispositifs de notre entourage. Ces transistors sont utilisés principalement dans deux types d'applications : les applications « hauteperformance » utilisées par exemple dans les microprocesseurs des ordinateurs, et les applications « faible-puissance » utilisées principalement dans les dispositifs mobiles. Ainsi, le principal paramètre pour les applications « haute-performance » est la vitesse de calcul, contrairement aux dispositifs « faible-puissance » où le but est de minimiser la consommation énergétique au détriment d'une plus faible vitesse des composants MOS se base sur la diminution de leurs dimensions caractéristiques. La dimension caractéristique des dispositifs les plus avancés produits en milieu industriel atteint aujourd'hui la vingtaine de nanomètres (22-28nm) avec une densité d'intégration de 10<sup>9</sup> composants par cm<sup>2</sup>. A cette échelle, les composants atteignent leur limite de faisabilité et leur limite de fonctionnement.

Concernant la faisabilité des composants, au-delà du nœud technologique 65nm, il est nécessaire d'introduire des techniques lithographiques différentes des techniques classiques utilisant une longueur d'onde d'insolation de 193nm (deep UV). Les solutions proposées résident dans l'utilisation de techniques correctives (Optical Poximity Correction), dans la lithographie immergée qui permet de réduire la longueur d'onde d'insolation de 193nm à 134nm, et dans l'utilisation de sources émettant dans l'extrême UV, défini par une longueur d'onde d'insolation de 13.5nm. Par conséquent, les appareils de lithographie, les instruments optiques et les procédés d'utilisation doivent être adaptés pour obtenir l'efficacité requise. Ainsi, bien que ces deux techniques lithographiques permettent de conserver les infrastructures de production des salles blanches actuelles, leur développement et leur application constituent tout de même un important défi technologique qui reste relativement onéreux pour les industriels.

De plus, avec la réduction des dimensions caractéristiques des dispositifs, il est impératif de tenir compte de certains paramètres critiques de fonctionnement des transistors. En effet, la miniaturisation entraine, entre autres, la réduction du courant de saturation  $I_{dsat}$  car le dopage du canal réduit la mobilité des porteurs de charge, l'augmentation des courants de fuites à travers l'oxyde de grille de faible épaisseur (quelques couches atomiques pour une longueur de grille de 10nm) ou encore l'augmentation des effets de canaux courts (recouvrement des zones de charges). Ainsi, nous verrons dans ce mémoire que la poursuite de l'intégration des composants MOS s'effectue soit par l'introduction de nouveaux matériaux (silicium contraint, alliage SiGe ou encore germanium), soit par le développement de nouvelles architectures (transistors multi-grilles, associations de dispositifs de différentes orientations cristallines...).

Bien que la loi de Moore soit depuis sa création bien respectée, celle-ci se trouve aujourd'hui en fin de course principalement à cause des limitations physiques rencontrées lors de la fabrication des dispositifs les plus avancés. C'est pourquoi les technologies nécessaires à l'élaboration de ces composants se complexifient. En effet, d'une part la réalisation des composants avancés nécessite l'introduction de nouveaux matériaux (s-Si, SiGe...) plus performants que le silicium classique et d'autre part la réalisation d'objets de petite dimension implique une augmentation certaine du nombre d'étapes de fabrication. C'est pourquoi, il est nécessaire de développer de nouveaux procédés, comme illustré dans le cas de l'épitaxie. Ainsi, parce que les techniques CVD (Chemical Vapor Deposition) sont devenues de plus en plus performantes, elles offrent aujourd'hui de nombreuses solutions technologiques pour la réalisation des composants les plus avancés. En effet, il est possible de réaliser des dépôts de films cristallins de faible épaisseur (~2nm) avec une excellente homogénéité et ce sur les lignes de production les plus modernes (300mm). Ces dépôts sont réalisés à basse température ce qui permet par ailleurs de limiter le budget thermique que reçoit la plaque et ainsi conserver l'architecture du futur composant.

C'est dans ce contexte de miniaturisation que s'est déroulé ce travail de thèse où la réduction de la taille caractéristique des films soulève de nombreux défis lors de leur réalisation par dépôts CVD. Ainsi, après une brève introduction des techniques CVD, nous présenterons au chapitre I, les solutions technologiques qu'apporte l'intégration d'une étape d'épitaxie dans la fabrication des composants les plus avancés. Nous verrons alors que cette intégration permet par ailleurs de poursuivre la miniaturisation des composants tout en utilisant des infrastructures industrielles classiques (réacteur CVD) ce qui minimise les investissements des entreprises. Dans les chapitres II et III, qui concernent le dépôt du silicium et de l'alliage SiGe par épitaxie, nous présenterons premièrement les principaux mécanismes régissant la croissance cristalline. Nous verrons ensuite qu'avec la miniaturisation, les contrôles de l'homogénéité et de la morphologie des films déposés deviennent de plus en plus importants, constituant ainsi nos principaux défis de réalisation. Nous verrons au chapitre IV que, grâce aux progrès des techniques CVD, il est maintenant possible d'incorporer un procédé de gravure dans une étape d'épitaxie. Ainsi, après la présentation des mécanismes fondamentaux de la gravure du silicium, nous illustrerons l'intégration d'une étape d'épitaxie (gravure et dépôt) offrant une solution dans la fabrication d'un composant avancé : le transistor FinFET (Fin-Field Effect Transistor). Enfin, dans le dernier chapitre, nous présenterons les effets des recuits haute température sur des objets cristallins de taille et géométrie variables. Nous verrons alors que la température « élevée » d'un recuit a comme principal effet l'évolution des morphologies, qui est d'autant plus importante que la taille des objets cristallins diminue.

# CHAPITRE I

# INTRODUCTION SUR LES TECHNIQUES CVD ET

## **APPLICATIONS AUX PROBLEMES TECHNOLOGIQUES**

### SOMMAIRE

I.	INT	<b>FRODUCTION</b>	23
II.	LE	REACTEUR D'EPITAXIE	27
III	.L'I	ETAPE D'EPITAXIE	30
I	II.1	La préparation de surface	30
I	[].2	Le procédé d'épitaxie et de gravure in-situ	33
Π	[].3	La caractérisation	34
IV	. L'I	EPITAXIE : SOLUTION POUR L'INTEGRATION DES COMPOSANTS CMO	<b>S</b> .35
Г	V.1	Sources et drains surélevés des transistors CMOS	35
Г	V.2	Le canal du transistor CMOS	37
	IV.2	2.1 Réalisation d'un canal de silicium par épitaxie	
	IV.2	2.2 Amélioration des propriétés de transport : introduction de couches contraintes	39
Г	V.3	Nouvelles architectures CMOS	44
	IV.3	3.1 Le procédé SON	45
	IV.3	3.2 Les dispositifs multigrilles : les FinFETs	47
Г	V.4	Exploitation d'orientations cristallines différentes	48
V.	Co	NCLUSION	50

### I. INTRODUCTION

Étymologiquement, le mot « épitaxie » provient de l'association de deux termes grecs, « epi » et « taxis » signifiant respectivement « sur » et « arrangement ». Dans ses débuts [1], l'épitaxie désignait donc une technique de croissance d'un matériau à partir d'un germe cristallin du même matériau (« epi ») et ce, de façon ordonnée (« taxi »). Cette technique avait l'avantage de conserver le paramètre de maille du réseau cristallin germinal.

De nos jours, avec le succès technologique rencontré, les techniques d'épitaxies ont évolué et l'on distingue désormais trois principaux domaines : l'épitaxie en phase solide, en phase liquide et en phase vapeur. Les travaux répertoriés dans ce mémoire ont porté sur la technique d'épitaxie en phase vapeur du silicium et des alliages silicium-germanium (Si<sub>1</sub>. <sub>x</sub>Ge<sub>x</sub>). Schématiquement, l'épitaxie en phase vapeur comprend l'homo-épitaxie, croissance du même matériau sur un substrat cristallin et l'hétéro-épitaxie, où le matériau déposé est différent du matériau germinal. On peut aussi distinguer l'épitaxie sélective, dans laquelle le matériau est déposé sélectivement sur une zone de silicium monocristalline (zone active) par rapport à un diélectrique amorphe, de l'épitaxie non sélective, où le matériau est déposé sur la totalité de la surface du substrat, dont la nature peut varier. Dans ce dernier cas, illustré par la figure 1, le cristal déposé est monocristallin sur les zones actives cristallines et généralement polycristallin sur le diélectrique.



**Figure 1 :** Coupe MEB (Microscopie Electronique à Balayage) d'une épitaxie non sélective d'un empilement de films de silicium séparés par des marqueurs fins de  $Si_{0,9}Ge_{0,1}$ . Le dépôt présente deux états cristallins différents selon la surface exposée: il est polycristallin sur le diélectrique et monocristallin sur la zone active cristalline du substrat de silicium.

CHAPITRE PREMIER

En presque soixante ans, l'épitaxie du silicium et des alliages Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>, a pris une place importante dans la fabrication de nombreux composants et circuits de la microélectronique à base de silicium, *i.e.* l'épitaxie de substrats pour les transistors CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor), l'épitaxie de substrats pour les DRAM (Dynamic Random Access Memory) et l'épitaxie de couches enterrées pour les transistors bipolaires et les bipolaires CMOS (Bi-CMOS). Dans les technologies nécessaires à l'élaboration de ces composants, les procédés d'épitaxie concernent la fabrication ou la préparation de substrats et s'opèrent lors des premières étapes de fabrication du « front-end » des composants. L'épitaxie s'effectue habituellement sur « pleine » plaque (Full Sheet, FS) grâce à la technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD, Chemical Vapour Deposition). Ces procédés d'épitaxie, qui depuis plusieurs décennies sont bien maitrisés, s'effectuent à haute température (T<sub>dep</sub>>1000°C) afin d'obtenir une excellente qualité cristalline du film et des cinétiques de dépôt très rapides (>1µm.min<sup>-1</sup>). De plus, la température de dépôt élevée permet de nettoyer la surface cristalline (ou zone active) avant l'épitaxie proprement dite, surface généralement en silicium et orientée selon la direction cristallographique <001>. Ces procédés d'épitaxie sont caractérisés par une chimie simplifiée, avec un seul gaz précurseur utilisé pour le dépôt et un seul gaz pour le dopage, tous deux dilués dans un gaz porteur. Il en résulte une cinétique de croissance et un dopage du film proportionnels aux débits du gaz précurseur et du gaz dopant (respectivement). Notons enfin que les spécificités des films épitaxiés, comme l'épaisseur et le niveau de dopage, ne déterminent généralement pas, les principales caractéristiques des composants, comme la tension de seuil des transistors MOS, le temps de rétention des cellules mémoires ou encore les caractéristiques radiofréquences des transistors bipolaires...

Les technologies nécessaires à la fabrication des composants microélectroniques sont de plus en plus complexes et les composants de plus en plus difficiles à réaliser. Avec la constante réduction des dimensions caractéristiques et l'augmentation de la densité d'intégration, ces technologies atteignent actuellement les limites de fabrication (*i.e.* techniques de lithographie) pour des composants qui eux même atteignent les limites théoriques de fonctionnement (*i.e.* courant tunnel à travers l'oxyde). De gros efforts sont alors effectués pour améliorer les architectures des composants avec l'exploitation de certaines propriétés physiques des matériaux (contraintes) voire l'introduction et l'utilisation de nouveaux matériaux (germanium, alliage à base de silicium...). Il en résulte que les procèdes d'épitaxie haute température conventionnels ne sont plus adaptés pour ce type de demande. Grâce aux progrès effectués sur la croissance épitaxiale à basse température, il est possible d'obtenir des films de silicium ou d'alliage  $Si_{1-x}Ge_x$  de très bonne qualité cristalline pour des températures de dépôt inférieures à 900°C. Cette caractéristique est importante pour la réalisation de films minces répondant aux requêtes actuelles (limite de la loi de Moore). Outre le meilleur contrôle de l'épaisseur des films déposés à plus basse température via une cinétique de dépôt réduite, la minimisation du budget thermique permet par ailleurs d'intégrer le procédé d'épitaxie à un certain avancement des étapes de fabrication dans les technologies actuelles. En effet, la réduction du budget thermique assure une meilleure conservation des propriétés des structures préalablement créées (qualité des diélectriques, profil de dopage des couches...), favorisant ainsi l'augmentation du nombre de possibilités architecturales des composants. C'est pourquoi les procédés d'épitaxie à basse température sont considérés comme de très bons candidats pour l'évolution des procédés de fabrication des composants l'amélioration des performances des technologies avancées. Cependant, l'intégration d'une étape d'épitaxie dans les technologies actuelles augmente le nombre de difficultés comme la limitation du budget thermique, le dépôt de films de faible épaisseur ou encore la réalisation d'empilements complexes de films de différentes natures.

Nous verrons au cours de ce mémoire que ces « nouvelles » épitaxies à basse température possèdent différents caractères où de nombreux paramètres doivent être contrôlés :

- nettoyage et préparation de surface adaptés à l'architecture variée de la plaque,
- limitation du budget thermique,
- réalisation d'empilements sophistiqués et hétérogènes,
- épitaxie sélective,
- dépôts à basse température engendrant des mécanismes de croissance complexes,
- épitaxie adaptée à l'environnement de la plaque (présence de différents types de matériaux, densité et disposition des zones actives de silicium...),
- épitaxie réalisée après une étape de gravure sèche de silicium par l'HCl,
- épitaxie réalisée sur des surfaces de différentes orientations cristallines,
- épitaxie de matériaux contraints (Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> / Si),
- contrôle de la morphologie de croissance (facettes, mode de croissance, *i.e.* Stransky-Krastanov, effet de la température...),
- contrôle de la rugosité de surface avant et après dépôt,
- présence d'une différence de taux de croissance entre différentes orientations cristallines et différentes natures des matériaux (polycristallins, monocristallin),

CHAPITRE PREMIER

Bien que des conditions de dépôts très différentes répondent à ces problématiques, la tendance générale est à la baisse des températures de dépôt et par conséquent, la baisse du taux de croissance. Nous verrons alors que ce dernier dépend de plusieurs paramètres tels que la température de dépôt, le choix du précurseur utilisé, la pression totale dans le réacteur, la pression partielle des gaz utilisés et la concentration des espèces réactives au dessus de la surface de dépôt (les différents mécanismes de croissance du silicium et de l'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> sont détaillés dans les chapitres II et III du présent mémoire). Le silicium et l'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> peuvent être déposés par CVD en utilisant différents précurseurs tels que le SiCl<sub>4</sub>, le SiHCl<sub>3</sub>, le SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (DCS, dichlorosilane), le SiH<sub>4</sub> (silane), le Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (disilane) et dernièrement le Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (trisilane) ; avec addition de germane, GeH<sub>4</sub>, pour les alliages Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>. Il est généralement observé que le taux de croissance augmente lorsque l'on passe respectivement du SiCl<sub>4</sub> au SiH<sub>4</sub> pour des conditions similaires de dépôts [2].

Les tracés d'Arrhenius de la figure 2 présentent le taux de croissance expérimental d'une surface de silicium d'orientation (001) pour deux précurseurs : le silane et le dichlorosilane (cf. Chap. II et III). Quelque soit le précurseur gazeux considéré, il apparait



**Figure 2 :** Diagramme d'Arrhenius du taux de croissance expérimental d'une surface de silicium d'orientation (001). Ce graphe compare les cinétiques de croissance obtenues avec l'utilisation du silane (SiH<sub>4</sub>) et du dichlorosilane (SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, DCS) comme précurseurs de silicium, tous deux dilués dans un gaz porteur, le dihydrogène (H<sub>2</sub>). Ces dépôts ont été réalisés à 15Torr avec une pression partielle de 44mTorr pour les deux précurseurs de silicium.

clairement deux régimes de croissance : un régime où le taux de croissance est fortement dépendant de la température ( $T_{SiH4}$ <750°C et  $T_{DCS}$ <800°C), régime dit « basse température » correspondant à la majorité des procédés d'épitaxie utilisés dans les technologies avancées et un régime où le taux de croissance est quasi indépendant de la température ( $T_{SiH4}$ >800°C et  $T_{DCS}$ >850°C), régime dit « haute température ». Dans le régime basse température, nous verrons aux chapitres II et III que la croissance répond à une loi d'Arrhenius mettant en jeu les cinétiques de surface des différentes espèces réactives. Pour déterminer quelle(s) espèce(s) réactive(s) limite(nt) la cinétique de croissance, nous extrairons l'énergie d'activation donnée par l'exposant de la partie exponentielle de la courbe et nous la comparerons aux différentes énergies d'activation des réactions recensées comme étant nécessaires au dépôt. En revanche, dans le régime haute température, nous verrons que le taux de croissance est limité par l'apport de matière en surface et par le coefficient de collage des espèces chimiques réactives. Dans ce régime, la vitesse de croissance est donc proportionnelle au débit du précurseur à l'intérieur du réacteur d'épitaxie.

### II. LE REACTEUR D'EPITAXIE

Au cours des travaux présentés dans ce mémoire, les gaz réactifs utilisés pour les dépôts en phase vapeur ont été le silane (SiH<sub>4</sub>) et le dichlorosilane (DCS, SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) comme précurseurs de silicium, avec addition de germane (GeH<sub>4</sub>) pour les alliages Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>. Le chlorure d'hydrogène (HCl) a été utilisé pour ajuster la sélectivité des dépôts et comme gaz de gravure.

L'ensemble des épitaxies a été réalisé par RTCVD (Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition) dans un réacteur industriel monoplaque (200 mm) CENTURA de la société Applied-Materials. La spécificité de ce réacteur dit à murs froids, est de présenter une température de substrat supérieure à celle des parois de la chambre de réaction. Les gaz nécessaires au dépôt sont acheminés dans le réacteur à l'aide du dihydrogène, défini comme gaz porteur. La plaque à traiter (procéder) est déposée mécaniquement sur un suscepteur en graphite mis en rotation afin d'assurer une répartition uniforme des gaz au dessus de la surface de dépôt (cf. section IV). Le chauffage de la plaque se fait principalement par radiation grâce à un ensemble de lampes halogènes réparties uniformément au dessus et au dessous de celle-ci. La puissance des lampes entre le centre et le bord de la plaque, le haut et le bas de la chambre est modifiable dans le but d'uniformiser la température de la plaque.

CHAPITRE PREMIER

L'utilisation de lampes halogènes ainsi que leur répartition favorise amplement l'agilité de la température de dépôt. Les principaux avantages d'un tel bâti sont alors les suivants :

- La chambre isolée de l'extérieur reste en permanence sous le flux du gaz porteur (H<sub>2</sub>) limitant toute intrusion de gaz extérieurs, tels que l'oxygène ou la vapeur d'eau, qui dégradent la qualité de l'épitaxie (cf. figure 3).
- Une large plage de pression de travail allant de 5Torr<sup>1</sup> à la pression atmosphérique.
- Une large plage de température allant de 250°C à 1200°C.

Les procédés d'épitaxie basse température, destinés aux nouvelles applications, s'opèrent souvent alors que la fabrication des composants est déjà avancée. La surface de la plaque peut dans ce cas présenter une configuration et une architecture complexes avec une densité et une répartition des zones actives de silicium non homogènes, mais aussi la présence de plusieurs matériaux (diélectriques, silicium, Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>...) de natures cristallines différentes (polycristalline, monocristalline, amorphe). Nous verrons alors au chapitre III que cette variation de la nature de la surface de la plaque entraine une difficulté supplémentaire qui est le contrôle de la température de la surface de dépôt. En effet, le contrôle de la température de dépôt s'effectue de manière indirecte grâce à un pyromètre infrarouge qui mesure l'émission du suscepteur. D'après Dutartre [3], les échanges de chaleur s'opérant entre la plaque et son

Poly Si	
<b>Poly Si</b> <sub>0.75</sub> Ge <sub>0.25</sub>	
STI	
	<u>200nm</u>

**Figure 3 :** Coupe MEB d'un empilement  $Si/Si_{0,75}Ge_{0,25}$  déposé non sélectivement lors d'une fuite du réacteur (l'introduction de gaz). Les molécules d'eau et d'oxygène introduites malencontreusement dégradent sévèrement la qualité cristalline du film avec un dépôt qui est polycristallin même sur la zone active.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Dans le milieu industriel, il est de coutume d'utiliser le Torr comme unité de mesure de pression. Dans le système international 1Torr est équivalent à 133,32Pa.

environnement peuvent être présentés d'une manière simplifiée :

- chauffage par radiation des lampes :

 $+\varepsilon^{lamp}P$ 

- émission infrarouge de la plaque :

$$+\varepsilon\sigma T^4$$

- échange par radiation avec le suscepteur :

$$+\varepsilon\sigma T_{susc}^4 - \varepsilon\sigma T^4$$

- échange par conduction avec le suscepteur :

$$+K_1(T_{susc}-T)$$

- échange par convection et radiation avec la chambre :

$$+K_2(298-T)$$

Avec  $\varepsilon_{lamp}$  qui représente l'émissivité de la plaque pour le spectre de longueurs d'onde des lampes, *P* la puissance radiative des lampes,  $\varepsilon$  l'émissivité du silicium, *T* la température de la surface de dépôt,  $T_{susc}$  la température du suscepteur,  $K_I$  la conductance de la chaleur entre la plaque et l'arrière du suscepteur,  $K_2$  la conductance entre la plaque et la chambre. La température de la surface de dépôt *T* correspond au bilan de toutes ces contributions. Elle est très proche de la température du suscepteur  $T_{susc}$  et peut s'écrire comme la somme de la température du suscepteur associée à une variation de température ( $T=T_{susc}+\Delta T$ ). On a alors :

$$\Delta T = \frac{\varepsilon^{lamp} P - \varepsilon \sigma T_{susc}^4 - K_2 (T_{susc} - 298)}{8\varepsilon T_{susc}^3 + K_1 + K_2}$$

En pratique,  $K_1 >> K_2$  et  $K_1 >> 8\varepsilon\sigma T_{susc}^3$ . L'équation précédente peut alors se simplifier :

$$\Delta T = \frac{\varepsilon^{lamp} P - \varepsilon \sigma T_{susc}^4 - K_2 (T_{susc} - 298)}{K_1}$$

 $\Delta T$  varie donc avec l'émissivité de la plaque, la répartition des lampes et la géométrie du suscepteur. Rappelons que ce calcul est un calcul simplifié qui rend cependant bien compte des paramètres importants à considérer lors de notre dépôt. Ainsi, le contrôle exact de la température de la surface de dépôt et par conséquent des cinétiques de croissance reste délicat. La surface des plaques variant d'un type de masque à un autre (nature et épaisseur du diélectrique utilisé, taux d'ouverture...), voire même au cours du dépôt (nature et épaisseur du matériau épitaxié, perte de sélectivité...), leurs propriétés thermiques et par conséquent leur émission infrarouge différente entrainent alors une température en surface différente de la

CHAPITRE PREMIER

température de consigne. Ainsi nous verrons au chapitre III que la cinétique de croissance peut alors varier d'un type de plaque à l'autre, ou même au cours de la croissance du film. Or les cinétiques et mécanismes de croissance (incorporation du germanium) étant sensibles aux variations de la température de dépôt, il existera donc un procédé d'épitaxie unique pour chaque type de plaque. Nous devrons alors tenir compte de ces caractéristiques lors de l'élaboration de nos procédés d'épitaxie avancés.

En revanche, les épitaxies conventionnelles à haute température ont un taux de croissance qui est habituellement proportionnel aux débits des gaz. De tels procédés, qui ne sont généralement pas très sensibles à la température, peuvent alors tolérer des écarts légers de température d'une plaque à l'autre. Dès lors que la température est abaissée, nous verrons au chapitre III que, sous certaines conditions de dépôt, une variation de la température de 1°C peut entrainer une augmentation de 5% du taux de croissance. Tout procédé industriel à basse température devra donc être très rigoureux en terme de contrôle de la température de dépôt dans le but d'obtenir une excellente reproductibilité.

### III. L'ETAPE D'EPITAXIE

De nos jours, l'étape d'épitaxie comporte trois principales parties : le nettoyage et la préparation de surface, le dépôt (ou la gravure) chimique en phase vapeur, la caractérisation et le contrôle des films réalisés. Leur association et leur bonne réalisation sont garantes de la qualité de l'étape d'épitaxie.

#### III.1 La préparation de surface

La qualité générale de l'épitaxie dépend fortement de la préparation de la surface de dépôt ; celle-ci doit être libre de tout contaminant, comme la présence partielle d'oxyde, de particules ou de quelconques résidus (polymères, résines photosensibles, métal...). De plus, la surface de dépôt doit être d'une excellente qualité cristalline afin d'assurer au mieux le transfert du réseau cristallin et de minimiser au maximum les défauts d'interface. Par conséquent, nous utilisons un procédé de nettoyage chimique ex-situ suivi d'une préparation de surface in-situ constituée d'un recuit haute température.

30

Le nettoyage ex-situ utilisé se compose d'un nettoyage chimique type  $RCA^2$  [4] constitué de deux bains chimiques [NH<sub>4</sub>OH : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O], appelé Standard Clean 1 (SC1) et [HC1 : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O], appelé Standard Clean 2 (SC2). La succession respective de ces bains (RCA=SC1+SC2) permet d'éliminer l'oxyde natif des zones réactives de silicium, les particules organiques et métalliques et le carbone, possiblement présents en surface. De plus, le nettoyage RCA passive, en fin de procédé, la surface réactive de silicium grâce à la formation d'un oxyde fin de quelques nanomètres. Le nettoyage in-situ se compose simplement d'un recuit haute température qui, pour des températures supérieures à 1000°C, supprime l'oxyde résiduel du nettoyage RCA, désorbe toute particule étrangère et recuit les éventuelles imperfections du cristal.

Or dans le cas des procédés d'épitaxie basse température, correspondant à la majorité des cas concernant les technologies les plus avancées et où l'épitaxie s'opère à un certain avancement des étapes de fabrication des composants, l'architecture de la plaque ne peut pas supporter un trop fort budget thermique : un recuit à 900°C n'est alors plus suffisant pour retirer l'oxyde protecteur venant du nettoyage RCA. Celui-ci est retiré par gravure humide en utilisant un nouveau bain chimique constitué principalement d'HF et d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> qui permettent, respectivement, le retrait de l'oxyde protecteur et la passivation de la surface réactive du silicium par des atomes d'hydrogène. On parle alors de procédé « HF-last » [5] qui finalisera à chaque fois notre étape de nettoyage ex-situ. Les plaques sont ensuite rincées à l'eau dé-ionisée puis séchées avant le transport vers le réacteur. Les atomes d'oxygène provenant du rinçage et du transport sont ensuite désorbés lors du recuit in-situ à 900°C.

La figure 4 présente différents aspects de l'impact du recuit. Nous présentons ici brièvement les effets d'un recuit sur la morphologie d'un cristal (Si, alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>) car le chapitre V est entièrement consacré aux évolutions morphologiques lors de recuits d'objets cristallins. L'épitaxie de l'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> est un procédé très sensible à la qualité cristalline de la surface active de silicium. Lors de la croissance CVD, l'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> adopte le paramètre de maille du substrat de silicium, au moins sur les premières couches atomiques. Or les deux matériaux n'ont pas le même paramètre de maille : celui de l'alliage augmente avec l'élévation de la teneur en germanium. Cette différence de paramètre de maille crée alors des contraintes à l'intérieur de la couche épitaxiée qui peuvent se réduire grâce à différents mécanismes de relaxation plastique. La création d'oscillations de surface, observables sur la

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> RCA : développé par les laboratoires de la Radio Company of America.
figure 4b, est un exemple de film relaxé (cf. chap. II). Ce phénomène est accentué si la surface initiale de silicium est rugueuse, l'état de la surface accélérant le relâchement du paramètre de maille. C'est pourquoi le recuit in-situ représente une étape indispensable du procédé d'épitaxie car il réduit principalement la rugosité de surface. Cependant si le budget thermique est trop important, celui-ci peut altérer la morphologie de la surface (cf. fig. 4c encadrement rouge). En effet, sous l'activation thermique, les atomes peuvent diffuser en surface et s'accumuler dans des zones les plus stables, généralement situées en bordure de la zone réactive. Notons que la diffusion surfacique représente le principal transport de matière (hors dépôt) pour une température de 1000°C. Ainsi, la surface acquiert une morphologie con-



**Figure 4 : a&b.** Effet du recuit sur la préparation de la surface de dépôt. L'épitaxie de l'alliage  $Si_{1-x}Ge_x$ , étant très sensible à la rugosité de la surface, ne présente pas de défaut morphologique lors de l'application d'un recuit avant le dépôt (**a**.) et présente en revanche des ondulations de surface type Stransky-Krastanov lorsqu'il n'y a pas eu de recuit avant le dépôt (**b**.). **c**. Impact du budget thermique sur les zones réactives de silicium. Un trop fort budget thermique (rouge) endommage la surface de dépôt alors qu'un budget thermique limité conserve la morphologie de la surface réactive de silicium. **d**. Impact du recuit sur un masque dur d'oxyde de 7nm d'épaisseur. Nous avons effectué une première gravure sélective (rouge) délimitant la zone réactive initiale, puis effectué un recuit 1050°C pendant une minute. La seconde gravure (vert) marque le retrait isotropique de l'oxyde lors du recuit (4µm.min<sup>-1</sup>).

32

cave qui altère la qualité du dépôt lors de la croissance épitaxiale. Si le budget thermique est abaissé, la température n'est plus suffisante pour activer la diffusion surfacique et la surface de dépôt reste alors plane (figure 4c encadrement vert). Enfin, la figure 4d représente l'impact du recuit sur un oxyde de faible épaisseur (7nm) servant de masque dur. La surface initiale de la zone active, représentée schématiquement en traits pointillés rouges, est marquée par le relief d'une première gravure sèche, effectuée grâce à l'HCl. Un recuit est ensuite appliqué et a pour effet le retrait de l'oxyde qui est mis en valeur par une seconde gravure sèche et schématiquement par les traits pointillés verts. Notons que pour des facilités d'observation MEB, l'oxyde a été retiré par un bain HF.

### III.2 Le procédé d'épitaxie et de gravure in-situ

Afin de répondre de manière optimale aux problèmes soulevés par les requêtes technologiques, nous avons réalisé au cours de ce travail de nombreux procédés d'épitaxie de silicium et d'alliage (Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>), sélectifs et non sélectifs, correspondant majoritairement à des empilements complexes (n empilements simples Si / Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>) composés de films, généralement contraints, de faible épaisseur (2-50nm).

D'une manière générale, les dépôts ont été effectués dans le domaine des basses températures (500°C - 900°C) pour tenir compte de la limitation du budget thermique et à faible pression totale (15-20Torr) pour optimiser la qualité cristalline des films épitaxiés. Nous verrons, en outre, que dans le domaine des basses températures, la pression partielle des gaz précurseurs n'influe que très peu sur les cinétiques de croissance. Ainsi, le silicium et l'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>, ont été épitaxiés sur une assez grande plage de températures allant de 600°C à 900°C et de 500°C à 750°C, respectivement. L'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> a été déposé avec différentes teneurs en germanium, comprises entre 10% (Si<sub>0,9</sub>Ge<sub>0,1</sub>) et 45% (Si<sub>0,55</sub>Ge<sub>0,45</sub>).

Les dépôts non sélectifs, présentés au chapitre II, ont été réalisés sur pleine plaque présentant des motifs en reliefs de silicium dont l'orientation cristalline variait : (001), (113), (111) et (110). Nous avons pu alors caractériser la qualité du dépôt, la morphologie et la cinétique de croissance du silicium et de l'alliage  $Si_{1-x}Ge_x$  en fonction des différentes orientations cristallines et ce sur une large plage de températures. En revanche, les dépôts sélectifs, présentés au chapitre III, ont été réalisés seulement sur des surfaces de silicium d'orientation (001) et (110) et sur des plaques partiellement masquées par un diélectrique,

oxyde (SiO<sub>2</sub> ou TEOS) ou nitrure (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), dont le taux d'ouverture (rapport entre la surface réactive de silicium et la surface de diélectrique) variait ; 1% et 22% pour l'orientation cristalline (001) et 45% pour l'orientation cristalline (110). Notons en passant que ces valeurs correspondent aux taux d'ouverture des masques utilisés pour la production des composants ce qui nous permet d'optimiser nos procédés pour une éventuelle intégration. Nous avons pu constater l'impact de l'orientation cristalline et l'effet de l'environnement de la plaque sur les caractéristiques des dépôts sélectifs.

Nous avons également étudié quelques procédés de gravure sèche par l'HCl à haute température. Les résultats de notre étude sont présentés aux chapitres IV du mémoire. Nous verrons alors que ce procédé fait partie intégrante de l'étape d'épitaxie. En effet, la gravure chimique par l'HCl permet de graver sélectivement le silicium et l'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> par rapport à un diélectrique mais aussi permet de graver sélectivement l'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> par rapport au silicium. La gravure représente alors une solution applicable pour un certains nombres de problèmes : nous verrons dans ce mémoire qu'elle permet de minimiser les défauts morphologiques et qu'elle est à l'origine de la réalisation de nouvelles architectures pour les circuits CMOS. Cette palette variée de procédé s d'épitaxie et de gravure nous permet de sélectionner et d'ajuster le type de procédé lors de l'élaboration et par conséquent lors de l'application d'une étape d'épitaxie dans une technologie avancée. Ainsi nous devons toujours être garants de :

- l'excellente qualité cristalline des dépôts,
- la minimisation des défauts morphologiques (facettes, Stransky-Krastanov...)
- l'homogénéité du dépôt,
- l'adaptation du taux de croissance au budget thermique,
- la bonne sélectivité (ou non) du procédé,
- la conservation de l'architecture déjà présente.

## III.3 La caractérisation

Le réacteur HTF CENTURA est un réacteur d'épitaxie utilisé pour la production industrielle de composants microélectroniques. Il est par conséquent quotidiennement qualifié dans le but de maintenir son bon fonctionnement. A cette occasion, nous contrôlons avec un procédé d'épitaxie étalon, l'exactitude de la température de consigne, de la pression totale, des débits des gaz, le bon enchainement du procédé et la bonne qualité des matériaux réalisés. Ces différents paramètres peuvent être contrôlés directement sur le moniteur de gestion du réacteur ou vérifiés via les caractérisations physiques et électriques précises des films épitaxiés.

Concernant la caractérisation propre des matériaux, nous disposons d'un ensemble d'outils aux techniques destructives et non-destructives. Les techniques destructives utilisées au cours de ce travail concernent le Microscope Electronique à Balayage (MEB) et le Microscope Electronique à Transmission (MET). Les techniques non destructives impliquent le microscope optique, le profilomètre, la diffraction X, la fluorescence X et l'ellipsométrie. L'ensemble de ces outils permet de caractériser la sélectivité d'un procédé, l'épaisseur, la composition et la morphologie d'un film ou d'une hétérostructure (empilement Si/Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>).

# IV. L'EPITAXIE : SOLUTION POUR L'INTEGRATION DES COMPOSANTS CMOS

Pour comprendre au mieux quelles ont été les motivations des travaux présentés dans ce mémoire, nous introduisons dans cette partie quelques exemples de solutions apportées par l'étape d'épitaxie concernant les avancements des différentes technologies. Aujourd'hui la longueur de grille des transistors MOS réalisés industriellement est de l'ordre de la trentaine de nanomètres tandis que celle des prototypes s'approche de la dizaine de nanomètres. Avec cette réduction constante des dimensions, les transistors CMOS à base de silicium atteignent la limite de leur faisabilité et de leurs performances. Nous allons voir alors quelles sont les solutions envisagées pour continuer l'amélioration des performances des dispositifs et l'augmentation de la densité d'intégration.

### IV.1 Sources et drains surélevés des transistors CMOS

Un problème majeur des transistors CMOS lors de la réduction des dimensions consiste en la conservation de la faible résistance d'accès du transistor, entre la source (drain) et le canal. En effet, les siliciures épais couramment utilisés (TiSi<sub>2</sub>, CoSi<sub>2</sub>...), nécessaires à l'obtention d'une résistance d'accès faible, ne sont malheureusement pas réalisables directement sur les sources (drain) de faible épaisseur qui ont l'avantage de réduire considérablement les effets de canaux courts. Typiquement les contacts siliciures de la grille,

de la source et du drain sont formés par dépôt d'un métal (titane, Ti ou cobalt, Co) qui diffuse (ou inter-diffuse) dans le silicium lors de recuits pour former le contact. Cette étape de formation des siliciures consomme, avec l'utilisation des procédés de fabrication les plus avancés, au minimum 5 à 10nm de silicium ce qui représente donc une limitation lors de la réalisation de films de faible épaisseur.

Une solution adoptée permettant de conserver des contacts de siliciures épais consiste en l'élévation des sources (drains) à l'aide d'une épitaxie sélective de silicium (2 à 60nm d'épaisseur) qui agit comme une couche sacrificielle nécessaire à la formation de siliciures (cf. fig. 5). Cette élévation permet aussi d'obtenir des contacts géométriquement culminants par rapport à la position du canal. La faible résistance d'accès est conservée tout en limitant l'épaisseur de la source (drain) et par conséquent les effets de canaux courts et les fuites de charges au niveau du contact électrique.

Cette étape d'épitaxie sélective s'inscrit aussi dans l'augmentation de la densité d'intégration et concerne les technologies CMOS très denses et les circuits complexes (10<sup>9</sup> transistors par cm<sup>2</sup>). L'industrialisation des procédés d'épitaxie pour la fabrication des sources (drains) élevées doit relever de nombreux défis tels que :

- le choix de la préparation de surface,
- la réduction du budget thermique,
- le dépôt sélectif de silicium sur des plaques à motifs,
- le contrôle de la morphologie et la minimisation des défauts,
- l'uniformité des caractéristiques (composition et épaisseur) du dépôt sur la plaque.



**Figure 5 :** représentation schématique de l'étape d'épitaxie rehaussant la source et le drain pour un composant MOS d'une technologie FD-SOI. Les films sélectifs de silicium (Si Selectif Epitaxial Growth, Si SEG), nécessaires à la siliciuration (CoSi<sub>2</sub>), sont représentés en gris transparent sur le schéma **b**. Enfin, la couche d'oxyde est représentée par le terme BOX et les zones d'oxyde qui isolent les transistors les uns des autres sont appelées zones STI (Shallow Trench Isolation).

Les premiers résultats répertoriés dans la littérature présentaient des sources (drains) élevées en utilisant un film de silicium ou d'alliage  $Si_{1-x}Ge_x$  déposés sélectivement en utilisant différentes chimies : *i.e.* une chimie chlorée, H<sub>2</sub>/SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/HCl [6] ou une chimie hydrure, H<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub>/HCl (GeH<sub>4</sub>) [7]. Les résultats électriques rapportés démontraient clairement l'efficacité du procédé dans l'élimination des fuites de la jonction, la diminution des effets de canaux courts et la diminution de la résistance d'accès au canal.

A titre d'exemple, l'intégration de dispositifs à canal de silicium complètement déplété sur un isolant (Fully Depleted Silicon On Isolator, FD-SOI) est réalisable notamment grâce à l'élévation des sources (drains). Comme expliqué auparavant, ces dispositifs présentent une épaisseur très faible du film de silicium (~10nm) ce qui empêche la siliciuration directe sur la source (drain) car les techniques de siliciuration actuelles ne permettent pas d'obtenir des films de siliciures de moins de 15nm d'épaisseur. Il peut donc y avoir rupture de la continuité du canal par effet de consommation du silicium (pompage). On comprend alors l'utilité d'épaissir localement les sources (drains) (cf. fig. 5.b) pour diminuer les résistances d'accès et obtenir une siliciuration bien contrôlée [8].

# IV.2 Le canal du transistor CMOS

Dans les technologies MOS à base de silicium, le canal silicium des transistors présente usuellement une forte concentration de dopants (~2,10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup>) qui dégrade les performances électriques du transistor CMOS. En effet cette concentration élevée de dopants diminue fortement la mobilité des porteurs de charge dans le canal et augmente significativement les effets de canaux courts. Pour palier ces inconvénients, il est usuel d'utiliser un profil rétrograde de concentration de dopants obtenu grâce à l'implantation d'ions lourds. Ce profil rétrograde permet alors d'obtenir une concentration maximale de dopants en profondeur (substrat) et une faible concentration de dopants en surface, favorisant ainsi la mobilité des porteurs de charge dans le canal. Cependant, les dopants doivent être précisément implantés et l'utilisation d'ions lourds, comme l'indium pour les transistors n-MOS, souffre d'une trop faible activation électrique. Par conséquent, diverses solutions sont continuellement proposées dans la littérature et sont aussi étudiées en tant que projets pilotes dans les différentes compagnies de semi-conducteurs. D'une manière générale, elles sont regroupées dans les trois thèmes suivants :

- la réalisation d'un canal de silicium,
- la réalisation d'un canal à base de germanium (Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> ou Ge),
- la réalisation d'un canal contraint de silicium.

#### IV.2.1 Réalisation d'un canal de silicium par épitaxie

En comparaison avec le profil rétrograde obtenu par implantation d'ions lourds, l'épitaxie sélective de silicium non dopée réalisée sur des plaques pré-implantées (type n ou p) permet de réaliser des profils de marche ou « discontinus » de dopage. Il est alors possible d'utiliser des dopants plus légers tels que le bore. La couche dopée enterrée, résultant de la pré-implantation, supprime les effets de canaux courts, limite l'extension latérale du champ électrique et réduit la diminution de la barrière induite par le drain (Drain-Induced Barrier Lowering, DIBL). De plus, le faible niveau de dopage du film de silicium épitaxié diminue l'interaction coulombienne entre les charges et les dopants ionisés résiduels et par conséquent augmente la mobilité des porteurs de charge et la transconductance du transistor. L'épaisseur du film épitaxié doit donc être déterminée dans le but d'augmenter cette mobilité et de limiter les effets de canaux courts ainsi que le DIBL. En effet, avec la réduction de l'épaisseur de la couche épitaxiée, les effets de canaux courts augmente et par conséquent la mobilité des porteurs de charge diminue. Enfin les défis d'une telle épitaxie restent identiques à ceux des épitaxies des sources (drains) surélevées.



**Figure 6 :** représentation schématique en coupe d'un profil discontinu de dopage d'un composant CMOS avec un canal épitaxié sélectivement. Le profil de droite permet théoriquement un bon contrôle du canal et optimise la mobilité des porteurs de charge.

Les premiers résultats proposés dans la littérature, concernant l'utilisation d'un canal silicium épitaxié, ont démontré une amélioration des effets de canaux courts et une augmentation de la mobilité des porteurs de charge dans le canal. Plusieurs exemples rapportent une augmentation importante de la transconductance pour les transistors longs (10% à 50%), gain cependant perdu pour les transistors courts sans raisons actuelles concrètes [9]. La mobilité des porteurs de charge augmente principalement grâce à la faible concentration de dopants à proximité du canal, mais aussi grâce à la faible rugosité de surface caractéristique des couches épitaxiées [10].

### IV.2.2 Amélioration des propriétés de transport : introduction de couches contraintes

Comme nous l'avons déjà dit, la réduction des dimensions caractéristiques des composants MOS a permis, jusqu'à présent, d'améliorer constamment les performances électriques des circuits CMOS. Aujourd'hui, il est très difficile de maintenir cette amélioration par la simple réduction des dimensions car les techniques classiques de fabrication des composants atteignent leurs limites théoriques. C'est pourquoi l'utilisation de certaines caractéristiques des matériaux et de nouvelles architectures sont envisagées pour continuer l'amélioration des performances électriques et l'augmentation de la densité d'intégration. Les solutions « matériaux » étudiées résident en l'exploitation de la modification de la structure de bande des matériaux contraints [11] entrainant une amélioration de la mobilité des porteurs de charge et une augmentation du courant en mode passant. Par exemple, la mobilité des électrons [12] augmente lorsque le silicium subit une contrainte en tension. De la même manière, la mobilité des trous [13] augmente lorsque l'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> subit une contrainte en compression. Notons que dans ce cas la contrainte doit être effective suivant la direction du canal; une contrainte transversale aurait des conséquences néfastes sur les propriétés de transport. Enfin, la réalisation de circuits CMOS combinant à la fois un transistor silicium n-MOSFET contraint en tension et un transistor Si<sub>1</sub>. <sub>x</sub>Ge<sub>x</sub> p-MOSFET contraint en compression constitue un véritable défi technologique car ces deux dispositifs requièrent des sources (drains) différentes [14].

### IV.2.2.1 <u>Réalisation d'un canal à base de germanium (Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> ou Ge)</u>

Lors de l'épitaxie d'un l'alliage  $Si_{1-x}Ge_x$  sur une surface de silicium, le paramètre de maille de l'alliage s'adapte à celui du substrat de silicium et par conséquent crée une contrainte en compression dans l'alliage.

La figure 7 représente quelques exemples d'hétéroépitaxies créant différentes hétérojonctions. On constate premièrement que lorsqu'il y a épitaxie d'un alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> sur un substrat de silicium, l'hétérojonction créée engendre un décalage ou « offset » de bande (cf. fig. 7a&b.). En effet, la valeur de la bande interdite de l'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> épitaxié sur le substrat de silicium, est liée à la teneur en germanium ; plus la teneur en germanium est forte plus la bande interdite est faible et plus l'offset de bande à l'hétérojonction est important. Cette hétérojonction créée peut alors avoir des effets de confinement sur les porteurs. De plus, lorsqu'on épitaxie un empilement Si<sub>50</sub>Ge<sub>50</sub>/Si sur un substrat en alliage Si<sub>0.75</sub>Ge<sub>0.25</sub> (cf. fig. 7c.), le silicium se retrouve à son tour contraint en tension ce qui à pour effet de diminuer sa bande interdite. Enfin, les effets de la contrainte sur le réseau cristallin lèvent la dégénérescence de bande existant entre les trous légers et les trous lourds ce qui modifie la masse effective dans la bande de valence et produit une augmentation de la mobilité de ces porteurs de charge. Ainsi plus la teneur en germanium de l'alliage est forte, plus la contrainte en compression est importante et plus la mobilité des porteurs est élevée. Il est alors possible d'atteindre une densité des trous confinés de 2.10<sup>12</sup>cm<sup>-2</sup> et une mobilité des trous de 3000cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> pour une température de 300K [15]. Les canaux contraints à base d'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> représentent alors d'excellents candidats pour améliorer les performances des transistors de type « p ». Cependant, lorsque la contrainte est trop forte, due à une teneur en germanium élevée, celle-ci peut relaxer grâce à la création de défauts tels que les dislocations qui, de plus, dégradent fortement les propriétés électriques du composant. Une des difficultés est alors de réaliser des films Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> présentant un minimum de défauts et de conserver les caractéristiques morphologiques et cristallines des films tout au long de la réalisation de la structure MOS.

a.



b.

c.



**Figure 7 :** Exemples de modifications et d'alignements de bande pour différentes hétérostructures : **a.**  $Si_{0,8}Ge_{0,2}/Si$  réalisée sur une surface (001) de silicium, **b.**  $Si_{0,5}Ge_{0,5}/Si$  réalisée sur une surface (001) de silicium et **c.**  $Si_{0,5}Ge_{0,5}/Si$  réalisée sur une surface (001) d'alliage  $Si_{0,75}Ge_{0,25}$  [16].

40

La figure 8 représente schématiquement un transistor de type « p » utilisant un canal Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> contraint. Ce composant s'intègre dans les technologies CMOS en réalisant l'épitaxie sélective d'un piédestal de silicium suivi de celle du canal Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> qui est enfin encapsulé par un film mince de silicium. En encapsulant l'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> entre deux couches de silicium, un puits de potentiels se crée ce qui conduit a un confinement bidimensionnel des porteurs de charge à l'intérieur du canal. La barrière du canal et le confinement quantique sont principalement dépendants de la teneur en germanium et de l'épaisseur du canal, respectivement. Notons aussi que le canal ne doit pas relaxer durant les opérations suivantes, nécessaires à la fabrication du transistor. Dans le cas présent, (films non dopés épitaxiés sur des zones de silicium pré-implantées), le piédestal de silicium sert à séparer le gaz bidimensionnel (confiné dans le canal Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>) des atomes dopants ionisés ce qui contribue, comme on l'a vu, à l'augmentation de la mobilité des trous. De plus, l'ajout sur le canal Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> d'un film mince de silicium (CAP Si) permet d'obtenir une meilleure interface avec l'oxyde de grille et réduit les effets des charges électriques à l'intérieur de l'oxyde. Le film de silicium doit être relativement fin pour éviter la création d'un second canal contre le diélectrique qui dégraderait fortement les propriétés de transport du composant.

Nous retrouvons encore, dans la littérature, la présentation de premiers résultats encourageants avec la réalisation de canaux  $Si_{0,7}Ge_{0,3}$  par RTCVD et avec une chimie sélective DCS/HCl/GeH4, où sont rapportés, pour les transistors courts et longs, un gain en mobilité de 40% et 150%, respectivement [17]. Plus récemment, des gains en courant de 77% et 112% ont été rapportés pour un transistor  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$  (20%) p-MOS selon l'orientation (<110>) et pour une longueur de grille de 90nm [18].



Figure 8 : représentation schématique en coupe d'un transistor p-MOSFET avec un canal Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>.

L'utilisation d'un canal en germanium constitue également une solution très attractive car les mobilités des électrons et des trous sont respectivement deux fois et quatre fois supérieures aux valeurs correspondantes dans le silicium [19]. De plus, si le canal de germanium est contraint, la masse effective des trous est alors plus de dix fois inférieure à celle du silicium ce qui procure une augmentation de la mobilité des trous pouvant aller jusqu'à vingt cinq fois celle du silicium (mobilité de volume du silicium) [20-23]. Ces dispositifs peuvent être réalisés de façon similaire aux dispositifs à canal Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>. Cependant l'élaboration de tels composants constitue un véritable défi technologique avec notamment les problèmes suivants : réalisation de l'oxyde de grille, diffusion des dopants, budget thermique réduit imposé et relaxation du matériau. De plus, la bande interdite du germanium étant faible, 0,67eV comparée à 1,17eV pour le silicium, il est possible d'obtenir des courants de fuite de grille non négligeables dans le canal ou encore d'obtenir des fuites de charges par effet tunnel à travers la bande interdite (Band To Band Tunelling, BTBT).

### IV.2.2.2 Réalisation d'un canal silicium contraint

Comme dans le cas de l'alliage  $Si_{1-x}Ge_x$ , une contrainte bi-axiale en tension appliquée au silicium diminue la masse effective des électrons et par conséquent augmente la mobilité des porteurs de charge. Plusieurs solutions ont alors été proposées dans la littérature et sont toujours étudiées sur les lignes pilotes des compagnies de semi-conducteurs. Nous retenons ici la solution la plus répandue : l'épitaxie du canal silicium sur des films d'alliage  $Si_{1-x}Ge_x$ relaxés.

Historiquement, une des premières techniques pour obtenir des films de silicium contraints, schématisée sur la figure 9, a été d'utiliser comme support de dépôt une surface d'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> relaxé. De tels substrats s'obtiennent de la manière suivante : la première étape de fabrication consiste en l'élaboration, sur du silicium, d'un film épais (1-2 $\mu$ m) d'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> dont la teneur est graduelle de telle sorte qu'elle augmente avec l'épaisseur. L'épitaxie d'un film à teneur de germanium graduelle évite les dislocations naissant à l'interface et permet d'obtenir une relaxation progressive du réseau cristallin et donc de réduire les contraintes élastiques du film. Au terme de la croissance de ce premier film, la surface de l'alliage possède son propre paramètre de maille. Un second film épais (1-2 $\mu$ m) d'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> est ensuite déposé pour parfaire la relaxation et pour obtenir une surface de dépôt d'excellente qualité cristalline. Enfín, la dernière étape consiste en un dépôt d'une fine couche de silicium qui adopte le paramètre de maille de la couche d'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> ce qui a

pour effet de contraindre le film de silicium. Cette dernière étape achève ainsi l'élaboration du futur canal de silicium. Notons que la teneur en germanium du substrat détermine directement la contrainte dans le film de silicium avec notamment une augmentation de la contrainte en fonction de l'élévation de la teneur en germanium. De plus, la variation de la mobilité des porteurs tend à être proportionnelle à la contrainte induite dans le canal de silicium et par conséquent à la teneur en germanium. Le transistor est ensuite obtenu grâce à la réalisation d'une structure MOS sur cet empilement. Les caractéristiques requises de telles épitaxies sont les suivantes :

- une bonne qualité cristalline du substrat,
- une minimisation de la rugosité du substrat,
- une excellente qualité cristalline de la couche contrainte de silicium,
- une minimisation de la rugosité du canal,
- une minimisation de la densité de dislocations dans les deux matériaux.

Les résultats concernant les transistors n-MOSFETs réalisés sur de tels substrats ont démontrés une augmentation d'un facteur deux de la mobilité des porteurs de charge et de la transconductance pour les transistors longs comparés à 75% et 45% (type « p ») de gain pour la mobilité et la transconductance des transistors courts [24].

Par ailleurs, il est aussi possible d'obtenir des effets de contrainte sur le canal en insérant aux abords du canal des matériaux qui auront pour effet de compresser ou d'étirer le canal dans la direction de transport de charges. Cette étape est schématisée sur la figure 10. La contrainte en compression du canal de silicium s'obtient en ajoutant au niveau de la source (drain) un film d'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> qui crée dans le canal une augmentation de la mobilité des trous (cf. fig. 10.a). Cette étape de dépôt réalisée par épitaxie sélective s'effectue après la



**Figure 9 :** Représentation schématique d'une hétérostructure permettant la réalisation d'un dispositif n-MOS à canal silicium contraint en tension et déposé sélectivement (Strained Selective Epitaxial Growth, s-SEG).

fabrication de la structure MOS avec une enclave des films de  $Si_{1-x}Ge_x$  réalisée grâce à une gravure du silicium. Des dispositifs n-MOS sont réalisés en utilisant une contrainte en tension obtenue grâce à l'insertion d'alliage SiC dans les zones sources drains selon le même procédé que l'insertion du  $Si_{1-x}Ge_x$  aux abords du canal (cf. Fig. 10.a). Il est aussi possible d'utiliser une fine couche de nitrure qui encapsule le canal silicium (cf. fig. 10.b). L'avantage d'utiliser des contraintes uni-axiales dans un circuit CMOS, en compression et en tension pour les transistors p-MOS et n-MOS, respectivement, est de pouvoir obtenir à la fois une amélioration de la mobilité des trous et des électrons.

Des résultats décrits dans la littérature présentent un gain de 60% et 90% pour la mobilité des trous dans des dispositifs p-MOS uni-axialement contraints par un alliage  $Si_{0,83}Ge_{0,17}$  et  $Si_{0,5}Ge_{0,5}$ , respectivement [25], contre un gain de 20% pour la mobilité des électrons pour des transistors n-MOS avec un canal contraint uni-axialement par une fine couche de nitrure [26].



**Figure 10 :** Représentation schématique de réalisations de structures p-MOS (**a**.) et n-MOS (**a**. & **b**.) à canaux contraints. La contrainte en compression (en tension) est obtenue grâce à un film d'alliage  $Si_{1-x}Ge_x$  (SiC) épitaxié dans la zone de la source (drain) (**a**.) et la contrainte en tension est obtenue grâce à la réalisation d'un film de nitrure (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) en bordure de la structure MOS (**b**.).

### IV.3 Nouvelles architectures CMOS

La dimension caractéristique théorique limitant la réalisation des composants microélectroniques à l'aide des techniques classiques industrielles est estimée à une vingtaine de nanomètres. Cette dimension correspond à la taille critique de la longueur de grille réalisée par lithographie industrielle. A cette échelle, les difficultés de réalisation s'accumulent telles que l'activation des dopants, le contrôle en épaisseur de l'oxyde de grille, la saliciuration (siliciuration auto-alignée) ou encore le contrôle de la morphologie des matériaux semi-

conducteurs utilisés. De plus, les performances des composants sont réduites par des effets quantiques (courant tunnel), des fuites au niveau des jonctions saliciures ou encore par un mauvais contrôle du canal. C'est pourquoi de nouveaux types d'architectures sont étudiés et proposés. Nous introduisons ici deux nouvelles architectures : le procédé SON (Silicon On Nothing), concept réalisable grâce aux caractéristiques de l'épitaxie et de la gravure sélective et les structures FinFET.

### IV.3.1 Le procédé SON

Le procédé SON est un concept relativement récent (~2000) [27] capable de fabriquer des structures SOI localisées pour des transistors CMOS. De telles structures améliorent les performances électriques avec notamment l'élimination du DIBL et des effets de canaux courts grâce à la présence d'un oxyde enterré de faible épaisseur (10-30nm) sur lequel repose un canal très fin (5 à 20nm).

Les principales étapes de réalisation d'une structure SON d'un transistor MOS sont représentées sur la figure 11. Premièrement, le canal silicium est obtenu grâce à la réalisation d'un empilement silicium/alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> déposé sélectivement par rapport à l'oxyde et à basse température pour minimiser la relaxation de l'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>. Précisons que cet alliage est ici utilisé comme couche sacrificielle (cf. Fig. 11a.). Le fait d'enterrer l'empilement Si/ Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> permet d'éviter les défauts morphologiques tels que la création de facettes qui serait néfaste à la suite du procédé de fabrication (cf. Chap. III). Après réalisation de la structure MOS (grille et espaceurs) sur le canal, puis d'une gravure humide de l'oxyde STI par HF (cf. Fig. 11.b), l'alliage est gravé sélectivement par rapport au silicium grâce à l'HCl, créant ainsi une cavité sous le canal (cf. Fig. 11.c). Cette cavité est par la suite remplie d'oxyde pour créer le film isolant mince sous le canal (cf. Fig. 11.d). Notons qu'il est utile de réaliser la surélévation source/drain avant gravure de l'alliage afin d'assurer notamment la bonne tenue mécanique du canal silicium. Un des avantages majeurs d'un tel procédé est de pouvoir contrôler à la fois l'épaisseur du canal de silicium et l'épaisseur de l'oxyde enterré grâce aux caractéristiques de l'épitaxie et de la gravure sélective du silicium et de l'alliage Si<sub>1</sub>. <sub>x</sub>Ge<sub>x</sub>. Le film d'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> est utilisé comme film sacrificiel qui sera remplacé par un film d'oxyde enterré lors du processus de fabrication d'une structure SON. L'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> doit premièrement assurer un bon transfert de la structure cristalline du substrat de silicium au canal de silicium, puis doit pouvoir être enlevé par gravure sélective (par rapport au silicium) pour être remplacé par de l'oxyde. Notons que la sélectivité lors de l'étape de gravure de

l'alliage est très dépendante de la teneur en germanium du film gravé. En effet plus le film possède une forte teneur en germanium et plus la sélectivité de la gravure par rapport au silicium sera élevée. Cependant, pour assurer un bon transfert cristallin au canal silicium et minimiser les défauts d'interface tels que la création de dislocations se propageant dans le canal silicium, il est important d'éviter les fortes teneurs en germanium dans le film d'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>. Pour un film de 20 à 30 nm d'épaisseur, une teneur en germanium comprise entre 25 et 30% semble être un bon compromis pour minimiser la formation de dislocations tout en permettant la gravure de cavités allant jusqu'à 1µm de long. Enfin, le canal de silicium est relativement fin (5-20nm d'épaisseur) pour assurer de bonnes performances électriques du dispositif.

La réalisation de dispositifs SON (ou 1-SOI, localised Silicon On Isulator, SOI localisé) sur des substrats de silicium permet d'obtenir des performances identiques à celles obtenues par des dispositifs FD-SOI tout en ayant les avantages suivants :

- réalisation bien contrôlée de films isolants fins (10-30nm),
- épaisseur du diélectrique enterré ajustable, \_
- suppressions des défauts d'agglomération du silicium.



Figure 11 : Etape de fabrication d'un dispositif SON : a. Epitaxie sélective d'un empilement enterré Si sur Si<sub>0.7</sub>Ge<sub>0.3</sub>, b. Gravure humide (HF) des zones STI donnant accès à la couche sacrificielle de l'alliage  $Si_{1-x}Ge_x$  après réalisation de la structure MOS et la surélévation de la source et du drain, c. gravure sélective de l'alliage Si<sub>0.7</sub>Ge<sub>0.3</sub>, d. Remplissage de la cavité par l'oxyde puis siliciuration des contacts.

a.

En effet, dans les technologies FD-SOI, il est possible lors de l'application d'un trop fort budget thermique pour la surélévation des sources (drains) que le silicium démouille de la surface d'oxyde, rendant par conséquent le canal discontinu. Ce phénomène est ici évité car la réalisation du film isolant enterré s'effectue après la formation de la structure MOS et plus particulièrement après l'étape de surélévation des sources et drains (cf. Fig. 11.c&d).

### IV.3.2 Les dispositifs multigrilles : les FinFETs

Depuis leur création il y a une quarantaine d'années, les transistors s'organisent selon un schéma de fonctionnement plan, la source et le drain étant de chaque côté du canal de conduction. Les dimensions des dispositifs MOS atteintes soulevant de nombreux défis technologiques, il devient nécessaire de rechercher de nouvelles structures permettant de maximiser les performances électriques des transistors. Parmi ces dispositifs se trouvent le FinFET, représenté sur la figure 12, qui est réalisé généralement sur un substrat SOI, le canal de silicium étant gravé à la manière d'un aileron (Fin) et la grille réalisée autour de l'aileron fournissant une structure multi-grilles au dispositif. Dans cette structure multi-grille, la largeur de la grille est plus faible que la largeur du canal ce qui à pour conséquence l'élimination des effets de canaux courts.



**Figure 12 :** Dispositif FinFET : dans ce transistor, le canal de conduction (Fin) est entouré par la grille (Gate) de manière perpendiculaire [28].

# IV.4 Exploitation d'orientations cristallines différentes

Un dernier exemple de technologie permettant l'amélioration des performances électriques des transistors MOS est l'exploitation et la réalisation de dispositifs selon des orientations cristallines différentes des orientations usuelles, représentées classiquement par l'orientation cristalline (001) pour le substrat et la direction cristallographique <110> pour la conduction du courant dans le canal. Sato [29-30] démontra que la mobilité des électrons dans le silicium était maximale pour une surface d'orientation cristallographique (001) et un transport de charges selon la direction cristallographique <110>, mais aussi que la mobilité des trous dans le silicium était maximale pour une surface d'orientation cristallographique (110) et un transport de charges selon la direction cristallographique <110> (cf. Fig. 13).

Ainsi de récents résultats décrits dans la littérature présentent un gain de 50% et 160% pour la mobilité des trous des transistors p-MOS courts et longs, respectivement, réalisés sur des substrats silicium d'orientation cristallographique (110) avec un canal aligné selon la direction <110> [31]. De plus, pour des transistors à base de germanium, soit un canal germanium ou un canal en alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> de forte concentration en germanium, réalisés sur un substrat silicium (111) et dont la direction de transport de charge est alignée selon la direction <110>, une mobilité de trous a été obtenue avec la particularité d'être trois fois supérieure à la mobilité des trous dans le silicium avec les orientations usuelles [32-33].



**Figure 13 :** Mobilité des électrons (**a**.) et des trous (**b**.) dans le silicium en fonction de la charge dans le canal en inversion pour différentes orientations cristallographiques (hkl) et différentes directions cristallographiques du transport de charges <hkl>. Ces courbes sont extraites de la littérature [34].

Il devient alors intéressant d'étudier la réalisation de circuits présentant des dispositifs de différentes orientations cristallines. La préparation de substrats de multiples orientations cristallographiques, schématisée sur la figure 14, permettant la réalisation de tels circuits s'effectue grâce à la technique du Smart Cup<sup>TM</sup>. Il est alors possible de coupler des dispositifs p-MOS réalisés sur une surface d'orientation cristallographique (110) et n-MOS réalisés sur une surface d'orientation cristallographique (001) [34-35]. Cependant, la réalisation de tels substrats et circuits constitue un véritable défi technologique avec notamment les difficultés suivantes à surmonter :

- obtention d'une interface d'excellente qualité cristalline (les deux orientations n'ont pas les mêmes paramètres de maille),
- divergence entre les orientations cristallographiques des caractéristiques des procédés d'épitaxie et procédés de fabrication des structures MOS.



**Figure 14 :** Schématisation de la réalisation d'une technologie d'orientation hybride (Hybrid Orientation Technologie, HOT) : **a.** méthode SMART  $CUT^{TM}$  pour obtenir un substrat SOI de deux orientations cristallines différents, **b.** ouverture de la zone d'épitaxie pour les transistors p-MOS, **c.** réalisation d'un circuit hybride. **d.** Image MET en coupe d'un circuit intégré en technologie d'orientation hybride avec le canal des transistors p-MOS réalisés par épitaxie sélective et le canal des transistors n-MOS réalisés sur le film SOI. On note qu'il est possible d'inverser les couches de silicium, à savoir que les transistors p-MOS peuvent être réalisés sur le film SOI.

Ainsi, ces difficultés étant accrues avec la réduction constante des dimensions caractéristiques des composants, les performances électriques théoriques des dispositifs d'orientation cristallographique différente n'ont, jusqu'à présent, pas encore été atteintes. Il a été récemment obtenu un gain de seulement 10% sur le rapport courant passant / courant bloqué,  $I_{ON}/I_{OFF}$ , pour des transistors p-MOSFETs dont le canal s'alignait selon la direction <110> et la structure MOS réalisée sur des substrats (110). Ces dispositifs ont l'avantage de ne pas modifier les technologies car ils ont été réalisés en utilisant le même plan de fabrication que celui des transistors réalisés sur un substrat d'orientation cristallographique (001).

# V. CONCLUSION

Pour terminer ce chapitre d'introduction, nous allons récapituler les principales évolutions effectuées sur le procédé d'épitaxie. Ces évolutions ont notamment rendu possible l'intégration d'une étape d'épitaxie décisive dans le développement des dispositifs les plus avancées en offrant des solutions technologiques aux problèmes liés à la constante réduction des dimensions caractéristiques des composants, nécessaires à l'amélioration des performances des circuits.

### **Epitaxie haute température :**

- Procédés historiques servant à la préparation ou fabrication de substrats (CMOS, DRAM...),
- Procédés qui s'opèrent lors des premières étapes du « front-end »,
- Procédés bien maitrisés :
  - o Dépôt pleine plaque à même le substrat,
  - o Dépôt haute température ( $T_{dep}$ >1000°C) :
    - taux de croissance rapide pour le dépôt de couches épaisses,
    - très bonne qualité cristalline des couches déposées,
  - Chimie simplifiée : deux gaz au plus
    - un gaz précurseur (généralement le silane),
    - addition d'un gaz dopant si besoin est.
- Problème : ne répond pas aux requêtes des technologies les plus avancées (nœud 32nm et les suivants).

### **Epitaxie basse température :**

- Limitation du budget thermique :
  - Température de dépôt comprise entre 500°C et 900°C,
  - Cinétique de dépôt réduite,
  - Meilleur contrôle de l'épaisseur lors de dépôt de films minces,
  - Epitaxie réalisable lors d'un certain avancement de la fabrication des composants,
- Chimie complexe :
  - Epitaxie sélective d'un matériau par rapport à un diélectrique,
  - o Réalisation d'hétéro-épitaxie,
  - o Réalisation d'empilement de différents matériaux,
  - Réalisation de matériaux contraints,
- Epitaxie réalisable sur différentes orientations cristallines,
- Procédé de gravure et de dépôt réalisables dans le même réacteur,
- Représente un excellent candidat pour la réalisation des composants les plus avancés.

### Problèmes technologiques liés à la réduction des dimensions caractéristiques :

- Limitation des techniques de lithographie pour définir la longueur de grille.
- Difficultés rencontrées dans la réalisation des composants :
  - Contrôle de l'épaisseur de l'oxyde de grille (~1nm),
  - o Siliciuration,
  - Morphologie des films déposés.
- Performances qui diminuent dues à :
  - o L'augmentation des effets de canaux courts,
  - L'augmentation des effets quantiques.

## **Solutions technologiques :**

<b>PROBLEMES TECHNOLOGIQUES</b>	SOLUTIONS RENDUES POSSIBLES		
<ul> <li>Siliciuration difficile sur les canaux de faibles épaisseurs (&lt;20nm) :</li> <li>Résistance d'accès élevée,</li> <li>Rupture du canal.</li> </ul>	<ul> <li>Epitaxie de sources (drains) surélevées :</li> <li>Siliciuration possible,</li> <li>Réduit la résistance d'accès,</li> <li>Diminue les effets de canaux courts.</li> </ul>		
<ul> <li>Réduction des dimensions pour des canaux fortement dopés : <ul> <li>Effets de canaux courts importants,</li> <li>Réduction de la mobilité des porteurs de charge due au fort dopage.</li> </ul> </li> </ul>	<ul> <li>Canal silicium réalisé par épitaxie sélective :</li> <li>Dopage réduit du canal,</li> <li>Substrat pré-implanté,</li> <li>Augmentation de la mobilité,</li> <li>Réduction importante des effets de canaux courts.</li> </ul>		
Augmentation des performances électriques des dispositifs plans pour un nœud technologique donné.	<ul> <li>Utilisation de matériaux contraints :</li> <li>Canal SiGe sur silicium (p-MOS),</li> <li>Canal silicium contraint par SiGe (p-MOS) ou Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (n-MOS).</li> </ul>		

<b>NOUVELLES ARCHITECTURES :</b>		
SON : Silicon On Nothing : Dispositifs SOI localisés.	Rendue possible grâce à l'épitaxie et la gravure sélective.	
FinFET : Fin Field Effect Transistor : Transistor multi-grilles.	Développement de Fin (~10nm d'épaisseur) par épitaxie et gravure latérales.	
Substrats virtuels : Utilisation de substrats SiGe relaxés pour contraindre le canal silicium.	Réalisation possible grâce à plusieurs hétéro- épitaxies.	

Après une brève introduction des techniques CVD et des solutions technologiques qu'apporte l'intégration d'une étape d'épitaxie dans la fabrication des composants les plus avancés, nous allons dans le prochain chapitre, détailler les différents mécanismes fondamentaux régissant la croissance cristalline du silicium et de l'alliage SiGe par épitaxie et discuter des problèmes liées à la miniaturisation des films et des dépôts de matériaux hétérogènes.

# CHAPITRE II

# **EPITAXIE NON SELECTIVE DU SILICIUM ET DE**

# L'ALLIAGE SIGE

# SOMMAIRE

I.	Intro	DUCTION	55
II.	APPRO	OCHE QUALITATIVE DE LA CROISSANCE D'UN FILM CRISTALLIN	56
III	. Mode	LE DE CROISSANCE	57
Ι	II.1 Déj	pôt de silicium en chimie hydrure (SiH4/H2)	57
	III.1.1	Expression du taux de croissance	
	III.1.2	Régime des basses températures	60
	III.1.3	Régime des hautes températures	61
	III.1.4	Influence des précurseurs moléculaires	
	III.1.5	Effet de la pression partielle	
Ι	II.2 Déj	pôt de l'alliage silicium-germanium en chimie hydrure (SiH4/GeH4/H2)	
	III.2.1	Paramètre de maille	64
	III.2.2	Contraintes dans la couche	
	III.2.3	Modélisation des mécanismes de croissance	67
	III.2.4	Validité du modèle, point de vue qualitatif	
IV	. LE FAG	CETTAGE CRISTALLIN LORS DE LA CROISSANCE CVD	72
Γ	V.1 Dét	tails expérimentaux	
Γ	V.2 Rés	sultats morphologiques	
	IV.2.1	Développement libre des facettes	
	IV.2.2	Cinétiques de croissance	
	IV.2.3	Le mode de croissance Stranski-Krastanov de l'alliage SiGe	
V.	Conci	LUSION	98

# I. INTRODUCTION

De manière générale et succincte, l'épitaxie en phase vapeur (de l'anglais Chemical Vapour Deposition, CVD) est un processus dans lequel un matériau est déposé sur la surface d'un substrat grâce à la décomposition chimique d'un gaz précurseur, composé volatil du matériau. Cette décomposition chimique a lieu sur ou près de la surface du substrat et donne au moins un produit solide, dont l'organisation va engendrer la croissance du matériau epitaxial. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire aux réactions chimiques, à commencer par la décomposition du précurseur gazeux.

Les dépôts en phase vapeur peuvent être réalisés dans des conditions diverses, balayant une très grande plage de pression et de température de travail. Ces deux paramètres sont incontournables pour ce type de procédé car ils influent directement sur la qualité cristalline et les cinétiques de croissance du matériau déposé. Par exemple, l'étude fondamentale de la croissance CVD d'un matériau demande des conditions expérimentales définies par les très basses pressions (10<sup>-8</sup> Torr atteint en UHVCVD, Ultra High Vacuum Chemical Vapour Deposition) et une cinétique de croissance ajustée aux techniques d'observation in situ. D'autre part, certains dépôts peu sensibles, comme le dépôt d'oxyde, peuvent s'effectuer à la pression atmosphérique (APCVD ; Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition) et à faible température (~400°C) rendant ainsi le procédé CVD le moins onéreux possible. Cependant, dans l'industrie de la microélectronique, les dépôts monocristallins en phase vapeur s'effectuent à relativement basse pression (pression totale), allant de quelques Torrs jusqu'à une centaine de Torrs. L'intérêt d'utiliser des faibles pressions, prouvé depuis plusieurs années, est d'assurer une bonne circulation des gaz précurseurs dans le réacteur et de réduire les pressions partielles résiduelles d'espèces contaminantes, comme l'eau et l'oxygène. Comme nous l'avons vu au chapitre I, les fortes températures (>850°C) sont généralement aussi écartées des procédés, car elles provoquent de trop forts budgets thermiques risquant d'endommager les structures électroniques préalablement réalisées (par exemple des jonctions enterrées).

# II. APPROCHE QUALITATIVE DE LA CROISSANCE D'UN FILM CRISTALLIN

Les phénomènes de base conduisant à la formation d'un film cristallin sur une surface cristalline sont, dans un cas idéalisé, schématisés sur la figure 2. Si l'on considère un radical arrivant de la phase gazeuse sur une surface, considérée comme parfaite d'un point de vue cristallographique, ce radical peut :

- s'adsorber sur la surface pour former un adatome, diffuser sur une certaine distance  $\lambda$  puis s'évaporer,

- se réfléchir sur la surface,

- s'adsorber sur la surface et diffuser pour former un cluster métastable (nucléiis) qui se désagrégera,

- s'adsorber sur la surface, diffuser et s'agréger à d'autres atomes pour former un cluster<sup>1</sup> stable qui pourra croître,

- s'adsorber directement sur un cluster stable, contribuant à la croissance de ce dernier.

La formation d'un film comporte donc trois étapes principales : l'adsorption des radicaux, la nucléation de clusters stables et la croissance du film. D'un point de vue simple et purement mécanique (abstraction faite de l'affinité chimique), le radical qui frappe la surface du substrat possède une énergie cinétique incidente  $E_i$  avant le choc et une énergie cinétique réfléchie  $E_r$  après le choc. Le choc peut être élastique ( $E_i=E_r$ ) ou inélastique ( $E_i>E_r$ ). Si l'énergie  $E_r$  est inférieure à l'énergie de désorption, le radical est alors adsorbé et dans le cas contraire, il est réfléchi. Un radical adsorbé peut se décomposer en atomes sur la surface du substrat. Ces atomes peuvent à leur tour diffuser sur cette surface avant de s'évaporer ou de



Figure 2 : Schématisation des phénomènes de base conduisant à la formation d'un film.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Agrégat d'une dizaine à une centaine d'atomes.

s'agglomérer avec d'autres atomes ou clusters. Le cluster quant à lui peut se désagréger ou continuer de croitre pour former un amas qui ne sera thermodynamiquement stable que s'il atteint une taille critique. L'amas croît en captant des atomes isolés de manière bidimensionnelle ou tridimensionnelle selon les valeurs relatives des énergies d'interaction entre atomes du film  $E_{aa}$  et atome du film et atome du substrat  $E_{as}$ . Il existe ainsi trois modèles de croissance :

- Volmer Weber (VW) :  $E_{aa} >> E_{as}$ . Il y a nucléation directe en surface et croissance en îlots (3D). Les atomes arrivant en surface ont tendance à se lier entre eux plutôt qu'au substrat.
- Frank Van der Merwe (FW) :  $E_{as} >> E_{aa}$ . L'interaction entre les adatomes et le substrat est très forte : il y a condensation d'adatomes en surface pour former une monocouche. La croissance se fait alors couche par couche (2D).

- Stranski-Krastanov (SK) : mode de croissance intermédiaire. La croissance est d'abord bidimensionnelle mais l'énergie atome-substrat ( $E_{as}$ ) augmentant avec l'épaisseur du film, il y a apparition d'îlots et donc croissance tridimensionnelle.

# **III. MODELE DE CROISSANCE**

## III.1 Dépôt de silicium en chimie hydrure (SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>)

Il existe deux cas extrêmes de régime de croissance : la croissance limitée par le transfert de matière dans la phase gazeuse et la croissance limitée par les réactions chimiques à la surface du film. La compréhension des mécanismes de croissance revient à décrire l'évolution des taux de croissance expérimentaux (cf. graphe 4.b page 6) à l'aide d'un modèle faisant intervenir les processus interdépendants de l'épitaxie en phase vapeur. Ces processus sont définis par :

- la diffusion en phase gazeuse des réactifs à travers la couche limite et vers le substrat,

- l'adsorption des espèces réactives sur la surface (radicaux ou molécules),
- la réaction chimique, *i.e.* la décomposition des radicaux ou molécules adsorbées,
- la diffusion superficielle,
- la nucléation (germination) et la croissance,
- la désorption des produits volatils formés lors de la réaction,
- la diffusion des produits volatils à travers la couche limite vers la phase gazeuse,

- la diffusion dans le substrat des atomes adsorbés (si T est suffisante).

A basse température, lorsque la croissance est régie par les réactions chimiques de surface, la cinétique de croissance, thermiquement activée, est décrite par une loi d'Arrhenius du type :

$$G = G_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_b T}\right) \quad [\text{m.s}^{-1}]$$
 II.1

avec  $G_0$  une constante cinétique et  $E_a$  l'énergie d'activation. Les processus interdépendants étant simultanés, c'est le plus lent qui va imposer la cinétique globale et donc les valeurs de  $G_0$  et  $E_a$ . Les mécanismes de croissance du silicium en chimie hydrure (SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>) ont été largement traités au début des années 90 par de nombreux auteurs [36-38]. Selon le modèle de Dutartre, la désorption du dihydrogène permet l'adsorption d'atomes de silicium et donc limite la cinétique du dépôt. En effet, le silane (SiH<sub>4</sub>) et le dihydrogène (H<sub>2</sub>) s'adsorberaient indépendamment et de façon réactive sur deux sites libres voisins du silicium (Si<sub>ad</sub>), provoquant ainsi l'adsorption de deux atomes d'hydrogène. Chaque espèce chimique provenant d'un gaz précurseur ou de la décomposition de celui-ci possède son propre coefficient de collage  $\sigma_i$ , supposé constant pour une température donnée. Ce modèle, tenant compte de la contribution simultanée du dihydrogène et des hydrures réactifs dans l'expression de la couverture en surface de l'hydrogène, peut être décrit par l'équation suivante :

$$SiH_{4(g)} + H_{2(g)} + 2 \longrightarrow 2\underline{H} + 2H_2 + Si_{(s)}$$
 II.2

où « \_ » représente un site d'adsorption libre et «  $\underline{X}$  » une espèce adsorbée.

### III.1.1 Expression du taux de croissance

Si l'on considère qu'un atome de silicium adsorbé en surface donne un atome de silicium incorporé dans le film, le taux de croissance est alors donné par le ratio entre le flux d'atomes de silane adsorbés ( $F_{Siads}$ ) et le nombre d'atomes de silicium présents dans un volume V ( $N_V$ ) de la phase solide. Or d'après le modèle de Dutartre [37], le flux d'atomes de silicium adsorbés est dépendant du taux de couverture surfacique de l'hydrogène. Celui-ci est obtenu à l'équilibre par l'égalité entre le flux de dihydrogènes adsorbés et le flux de dihydrogènes désorbés.

Ainsi le flux de dihydrogène adsorbé ( $F_{ads}$ ) est donné par le produit du nombre de bisites libres en surface  $(1-\theta)^2$  par le flux d'adsorption des molécules d'hydrogène et de silane en surface  $2(F_h\sigma_h+F_s\sigma_s)$ .

$$F_{ads} = (1 - \theta)^2 2 (F_h \sigma_h + F_s \sigma_s) \quad \text{[molécules.m}^{-2}.\text{s}^{-1}\text{]}$$
 II.3

Dans cette dernière expression, l'exposant 2 provient du fait qu'il faut deux sites libres pour que chaque molécule de silane ou d'hydrogène soit chimisorbée. Les indices h et scorrespondent respectivement au dihydrogène et au silane,  $F_i$  est le flux incident à la surface et  $\sigma_i$  est le coefficient de collage d'une molécule i pour une surface {001} de silicium. On rappelle que pour les gaz parfaits, le flux d'une particule s'exprime de la façon suivante :

$$F_i = \frac{1}{4} N \overline{V_{mi}} = \frac{P_i}{\sqrt{2\pi m_i k_b T}} \quad [\text{mol} \acute{\text{cules}} . \text{m}^{-2} . \text{s}^{-1}]$$
 II.4

avec  $\overline{V_{mi}}$  la vitesse moyenne [m.sec<sup>-1</sup>],  $P_i$  la pression partielle du gaz considéré [Pa] et  $m_i$  la masse [kg] d'une molécule *i*.

La désorption du dihydrogène est une réaction de premier ordre [39]. Elle engendre une évolution du taux de couverture surfacique de l'hydrogène  $\theta$  du type :

$$\frac{d\theta}{dt} = -k(T)\theta$$
II.5

où k est le taux de désorption de celui-ci.

$$k(T) = D_0 \exp\left(\frac{-E_d}{k_b T}\right) \quad [s^{-1}]$$
 II.6

On peut alors exprimer le flux de molécules désorbées ( $N_{des}$ ) comme le produit du nombre de sites de silicium  $N_s$  par unité de surface par la couverture surfacique de l'hydrogène  $\theta$  et le taux de désorption k:

$$F_{des} = N_s \theta D_0 \exp\left(\frac{-E_d}{k_b T}\right) \quad [\text{mol} \text{\'ecules}.\text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}]$$
 II.7

où  $D_0$  est un terme entropique et  $E_d$  l'énergie de désorption du dihydrogène.

Le taux de couverture en hydrogène atomique de la surface de croissance est obtenu à l'équilibre par l'égalité du flux de dihydrogène adsorbé et du flux de dihydrogène désorbé :  $F_{ads}=F_{des}$  II.8

$$(1-\theta)^2 2(F_h \sigma_h + F_s \sigma_s) = N_s \theta D_0 \exp\left(\frac{-E_d}{k_b T}\right)$$
 II.9

Cette égalité conduit à l'expression du taux de croissance donné par le ratio entre le flux de molécules de silane adsorbées  $(F_{Siads}=(1-\theta)^2F_s\sigma_s)$  et le nombre d'atomes de silicium dans le volume V ( $N_V$ ) de la couche épitaxiée, en tenant bien compte qu'un atome de silicium adsorbé en surface donne un atome de silicium incorporé dans le film :

$$G = \frac{F_{Siads}}{N_v} = (1 - \theta)^2 \frac{F_s \sigma_s}{N_v} \quad [\text{m.s}^{-1}]$$
 II.10

### III.1.2 Régime des basses températures



**Figure 4 : a.** Représentation en fonction de la température, du taux de recouvrement surfacique en hydrogène  $\theta$  et du nombre de bi-sites libres  $(1-\theta)^2$  pour l'adsorption des molécules de silane et de dihydrogène. Ces courbes sont tracées à partir des modèles de Sinniah [39] et Dutartre [37] et ajustées à nos conditions expérimentales de dépôt. **b.** Comparaison entre les diagrammes d'Arrhenius du taux de croissance du plan cristallin (001), obtenu par le calcul (Théo.) et les relevés expérimentaux (Exp.). La pression partielle de silane et la pression totale (H<sub>2</sub>) étant respectivement de 0,044Torr et de 15Torr, pour les deux figures.

Des équations II.5 et II.6, on peut tracer le comportement du taux de recouvrement surfacique en hydrogène  $\theta$  en fonction de la température. Cette tendance est représentée sur la figure 4.a. On constate alors qu'à basse température, le taux de recouvrement  $\theta$  est proche de l'unité ce qui implique que la surface de dépôt est fortement recouverte d'hydrogène. La figure 4.b représente le diagramme d'Arrhenius du taux de croissance du plan cristallin (001), obtenu pour une pression de silane de 44mTorr et une pression totale de 15Torr. Dans ce domaine de température (BT), la courbe expérimentale et la courbe théorique se superposent. Le taux de croissance est donc défini par l'équation II.10. L'extraction de l'énergie d'activation<sup>2</sup> E<sub>a</sub> donne une valeur de E<sub>a</sub>=48kcal.mol<sup>-1</sup>, valeur proche des valeurs de la littérature [36, 38, 40] et proche aussi de l'énergie de désorption E<sub>d</sub> du dihydrogène d'une surface (001) de silicium, E<sub>d</sub>=47kcal.mol<sup>-1</sup> [39]. Sachant que les sites d'adsorption sont majoritairement occupés par les atomes d'hydrogène et que selon l'équation II.2, il faut la désorption de deux atomes d'hydrogène pour avoir l'adsorption d'une molécule de silane, le facteur limitant la croissance du silicium dans le régime des basses températures est donc bien la désorption du dihydrogène.

### III.1.3 Régime des hautes températures

A haute température, le taux de recouvrement chute fortement pour atteindre une valeur seuil au delà de laquelle la valeur de  $\theta$  est quasi nulle. La surface n'est donc plus passivée par les atomes d'hydrogène et possède presque la totalité de ses liaisons pendantes libres. La cinétique de croissance n'est donc plus limitée par la désorption de l'hydrogène. En effet, à haute température les cinétiques de surfaces sont très rapides et le taux de croissance est limité par la phase gazeuse : c'est l'apport de matière en surface et plus particulièrement la diffusion des particules à travers la couche stagnante qui impose la cinétique du dépôt. Ce changement de régime se traduit sur le tracé d'Arrhenius et à haute température par la divergence entre la courbe théorique et la courbe expérimentale. Notons que dans ce régime, où la croissance est gouvernée par l'apport de matière en surface, le taux de croissance est directement proportionnel à la pression partielle du précurseur de silicium. Ainsi, les données expérimentales du taux de croissance du plan cristallographique (001) du silicium présentées sur la figure 5 montrent qu'à 800°C et 850°C, le taux de croissance est multiplié par 4 lorsque la pression partielle du précurseur de silicium.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Dans le Système international, 1kcal.mol<sup>-1</sup> est équivalente à 4.2kJ.mol<sup>-1</sup> et 0.043eV.

### III.1.4 Influence des précurseurs moléculaires

La figure 5 représente le diagramme d'Arrhenius du taux de croissance d'une surface de silicium d'orientation (001) pour deux types de chimie, hydrure (SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>) et chlorée (SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>). Ces dépôts ont été réalisés à 15Torr avec une pression partielle de 44mTorr pour les deux précurseurs de silicium plus un dépôt réalisé avec une pression partielle de 174mTorr pour la chimie hydrure. Nous avons vu en introduction que les précurseurs de silicium utilisés dans le bâti sont le silane (SiH<sub>4</sub>) et le dichlorosilane (SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Ce dernier étant plus approprié aux dépôts sélectifs, une modélisation des mécanismes réactionnels est plus amplement décrite dans le prochain chapitre. Cependant, ce que nous pouvons déjà constater en chimie chlorée, c'est que bien qu'il existe deux régimes de croissance, à savoir basse température et haute température, il existe une forte différence des taux de croissance entre les deux chimies et ce sur toute la plage de température, la chimie chlorée étant plus lente que la chimie hydrure.

Brièvement, le taux de croissance en chimie chlorée dans le régime des basses températures est aussi gouverné par une loi d'Arrhenius du fait de la superposition entre le tracé expérimental et le comportement décrit selon l'équation II.1. L'extraction de l'énergie d'activation  $E_a$  donne une valeur de  $E_a=66$ kcal.mol<sup>-1</sup>, valeur proche de l'énergie de désorption



**Figure 5 :** Diagramme d'Arrhenius du taux de croissance expérimental d'une surface de silicium d'orientation (001) pour deux types de chimie, hydrure  $(SiH_4/H_2)$  et chlorée  $(SiH_2Cl_2/H_2)$ . Ces dépôts ont été réalisés à 15Torr avec une pression partielle de 44mTorr pour les deux précurseurs de silicium plus un dépôt réalisé avec une pression partielle de 174mTorr pour la chimie hydrure.

 $E_d$  du chlore pour une surface (001) de silicium,  $E_d=73$ kcal.mol<sup>-1</sup>. Nous verrons dans le chapitre suivant que la cinétique de croissance, dans ce régime, est plutôt limitée par la désorption du chlore qu'exclusivement par celle du dihydrogène. Selon la courbe expérimentale, la désorption du chlore est bien plus lente et sensible en température que celle du dihydrogène, ce qui explique la différence entre les taux de croissances.

Mais à haute température, nous pouvons alors faire les mêmes constatations que pour la chimie hydrure : à savoir que le taux de croissance est limité par l'apport de matière en surface. Cependant la différence entre les deux taux de croissance (silane et DCS) persiste. Dans ce régime, la vitesse de croissance est proportionnelle au coefficient de diffusion du précurseur à travers la couche limite, paramètre qui dépend de la masse des molécules du précurseur. En comparant les deux chimies, une mole de silane pèse 32g contre 100g pour le DCS. Une molécule de silane étant plus légère, elle diffuse plus facilement dans la phase gazeuse vers le substrat. Cette différence de taux de croissance liée au poids des radicaux fut aussi relevée dans la littérature [38].

### III.1.5 Effet de la pression partielle

La figure 6 représente l'effet de la pression partielle de silane sur le taux de croissance d'une surface de silicium d'orientation {001} lors de dépôts en chimie hydrure. La pression totale est elle maintenue à 15Torr pour l'ensemble des dépôts. A basse température, l'augmentation de la pression partielle de silane n'influence presque pas le taux de croissance, signe d'une croissance gouvernée par les réactions de surface. En revanche, dans le régime des hautes températures, régime limité par l'apport de matière en surface, le taux de croissance est proportionnel à la pression partielle de silane (cf. section IV.1.3). Cependant on constate sur la figure 5.a que l'augmentation de la pression partielle de silane augmente sensiblement l'énergie d'activation du dépôt. En effet pour une pression partielle de silane de 44mTorr, nous avons extrait une énergie d'activation  $E_a$  de 47kcal.mol<sup>-1</sup> contre 53kcal.mol<sup>-1</sup> pour une pression partielle de silane de 174mTorr. Cette observation traduit le fait que la transition entre les deux régimes de croissance est fonction de la pression partielle : plus la pression partielle est faible, plus la plage de température correspondant à la transition s'étale vers les basses températures. En effet, selon la figure 4.a, il existe une température seuil au delà de laquelle la valeur du taux de recouvrement  $\theta$  est quasi nulle. Cette température dépend des conditions de dépôt, à savoir principalement de la pression totale. On rappelle que la pression totale est déterminée par le flux de dihydrogène et qu'elle est largement supérieure à la pression partielle. Le régime des hautes températures est donc atteint dès que la température de dépôt est proche de cette température seuil. La plage de température correspondant à la transition entre les deux régimes est quant à elle dépendante de la pression partielle. On constate alors un écart des valeurs des énergies d'activation dû à l'extrapolation de celles-ci à partir des tracés d'Arrhenius correspondants. Il serait alors plus judicieux d'employer le terme d'énergie d'activation apparente, mais par abus de langage on gardera le terme d'énergie d'activation.



**Figure 6 :** Effet de la pression partielle de silane sur le taux de croissance d'une surface de silicium d'orientation {001} lors de dépôts en chimie hydrure. La pression totale est maintenue à 15Torr pour l'ensemble des dépôts.

### III.2 Dépôt de l'alliage silicium-germanium en chimie hydrure (SiH<sub>4</sub>/GeH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>)

L'épitaxie de l'alliage silicium-germanium  $(Si_{1-x}Ge_x)$  sur un substrat de silicium est le parfait exemple d'hétéro-épitaxie, procédé conditionné par des paramètres plus nombreux qu'en homo-épitaxie. Lors du dépôt, il faut en effet étudier la compatibilité des deux matériaux en tenant compte de leurs propriétés intrinsèques. Parmi ces propriétés, les plus influentes sur la qualité cristalline du film épitaxié de Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> sont le paramètre de maille *a* de chaque matériau et l'énergie de surface *E<sub>s</sub>* du film épitaxié.

### III.2.1 Paramètre de maille

Le silicium et le germanium sont tous deux des éléments de la colonne IV possédant une structure cristalline cubique à faces centrées (CFC) de type diamant, dont les paramètres de maille respectifs sont égaux à 5,43Å et 5,66Å. Bien que le désaccord de maille à température ambiante soit de 4,17%, le silicium et le germanium sont cependant totalement miscibles et toutes les compositions de l'alliage  $Si_{1-x}Ge_x$  sont possibles (0<x<1). Le paramètre de maille de l'alliage  $Si_{1-x}Ge_x$  s'interpole quasi linéairement avec celui du silicium et celui du germanium selon la loi de Vegard :

$$a_{S_{i_{1-x}}Ge_x} = a_{S_i} + (a_{Ge} - a_{S_i})x$$
 [m] II.11

Ou par une loi parabolique plus précise déterminée par Dismukes [41] :

$$a_{Si_{L_x}Ge_x} = 5.431 + 0.2x + 0.027x^2$$
 [m] II.12

Lors des épitaxies de l'alliage  $Si_{1-x}Ge_x$  sur une surface de silicium, le désaccord de maille ou « misfit » entre les deux matériaux est donnée par la relation :

$$f_m(x) = \frac{\left(a_{Si_{1-x}Ge_x} - a_{Si}\right)}{a_{Si}}$$
 II.13

On constate donc que le désaccord de maille augmente avec la teneur en germanium de l'alliage. On peut bien évidemment étendre cette loi lors de dépôts d'un alliage  $Si_{1-x}Ge_x$  sur une couche de  $Si_{1-y}Ge_y$  en remplaçant les termes correspondants dans les équations II.11 et II.12. Du fait du plus grand paramètre de maille du germanium, les alliages  $Si_{1-x}Ge_x$  épitaxiés sur une surface de silicium sont contraints : le  $Si_{1-x}Ge_x$  est alors en compression sur le substrat, s'il n'y a pas de relaxation du film par l'introduction de défauts cristallins (dislocations d'interface...).

### III.2.2 Contraintes dans la couche

Lors de la croissance de l'alliage de Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> sur une surface de silicium, avec x fixe, le paramètre de maille du film épitaxié va se déformer pour s'adapter au paramètre de maille du silicium germinal. Suite à cette déformation, le film emmagasine une énergie de contrainte qui augmente avec l'épaisseur. La croissance est alors dite pseudo-morphique ou contrainte. Au delà d'une certaine épaisseur, les contraintes emmagasinées dans la couche épitaxiées deviennent trop importantes provoquant ainsi le relâchement de celle-ci. Il existe alors deux mécanismes de relaxation qui vont conditionner la qualité cristallographique et la morphologie de la couche épitaxiée : la relaxation plastique et la relaxation élastique. Ce relâchement de la couche épitaxiée est un des principaux paramètres influençant la croissance lors d'une hétéro-épitaxie.

II.14

### III.2.2.1 Relaxation plastique : émission de dislocations

Au delà d'une certaine épaisseur critique  $h_c$ , l'énergie de contrainte se relâche en émettant des dislocations [42-43]. Ceci correspond au fait que l'énergie mécanique emmagasinée devient supérieure à l'énergie de création d'un réseau de dislocations. Ces dislocations naissent à l'interface entre le substrat et le film épitaxié. Pour ce qui concerne les alliages SiGe, lorsque l'interface est orientée selon le plan (001), les dislocations évoluent dans un plan cristallographique {111} et se propagent dans le film suivant une direction cristallographique {110}. La connaissance de la valeur de l'épaisseur critique  $h_c$  représente un paramètre essentiel à l'obtention de films sans défauts. De nombreuses études théoriques et expérimentales ont été menées sur ce sujet pouvant aboutir, selon les raisonnements et les moyens de caractérisations, à des résultats très différents [44]. Cependant pour une croissance de l'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> contraint sur un substrat de silicium, toutes les études s'accordent sur une même expression de la variation de l'épaisseur critique  $h_c$ , qui s'exprime en fonction du désaccord du paramètre de maille  $f_m$ .

$$h_c = \frac{a}{f_m} \ln(bh_c) \quad [\text{Å}]$$

La figure 7 représente l'évolution évaluée par différents auteurs de l'épaisseur critique  $h_c$  en fonction de la teneur x en germanium de l'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>. On constate alors que la valeur l'épaisseur critique  $h_c$  diminue avec de l'augmentation de la teneur x en germanium. Les différents modèles diffèrent dans les valeurs des paramètres a, b et n (Cf. II.14) et cette dispersion observée des valeurs de  $h_c$  amène à dépendance supposer une de nombreux paramètres tels que le nettoyage pré-épitaxie, les techniques de caractérisation, le type d'épitaxie, les conditions de dépôts... Néanmoins, ces représentations graphiques donnent simplement un ordre de grandeur de l'épaisseur critique  $h_c$ dans des conditions expérimentales bien précises.



**Figure 7 :** Epaisseur critique  $h_c$  en fonction de la teneur en germanium. Les différentes courbes correspondent aux différentes évaluations.

### III.2.2.2 Relaxation élastique : mode de croissance Stranski-Krastanov (SK)

Au delà d'une certaine teneur en germanium de la couche, le désaccord de maille important et la contrainte compressive induite rendent possible le relâchement de celle-ci par des ondulations de surface [45]. La croissance du film débute alors par une couche de « mouillage » dans laquelle nous retrouvons un mécanisme de croissance bidimensionnelle couche par couche (2D). Au-delà d'une certaine épaisseur et sous l'effet des contraintes emmagasinées, le système se relaxe par déformations élastiques plutôt que par la création de dislocations. La croissance 2D cesse au profit d'une croissance du type tridimensionnelle (3D) caractérisée par la formation « d'aggrégats ». La surface présente alors des ondulations dont l'amplitude varie avec la teneur en germanium ; *i.e.* dans le cas d'une forte teneur en germanium (>50%), de véritables îlots se forment. Ainsi, l'épaisseur de la couche de mouillage, qui est d'autant plus faible que le désaccord de maille est élevé, détermine la morphologie de la surface. Ce mode de croissance, présentant une transition 2D-3D, correspond au mode de croissance Stransky-Krastanov.



Figure 8 : Les différents mécanismes de relaxation. a. Couche contrainte. b. Emission de dislocations. c. Relaxation par ondulations liées au mode de croissance Stranski-Krastanov.

#### III.2.3 Modélisation des mécanismes de croissance

Les mécanismes de croissance de l'alliage  $Si_{1-x}Ge_x$  peuvent être décrits avec un modèle similaire à celui du silicium présenté précédemment. La présence de germane dans la phase gazeuse lors du dépôt (SiH<sub>4</sub>/GeH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>) change quelque peu les considérations, ce qui ne permet pas de reprendre à l'identique les hypothèses émises dans le cas du silicium. Cependant, nous supposons tout de même que le germane et le silane s'adsorbent sur deux sites libres voisins pour libérer un atome de silicium et de germanium dans le film. Cette hypothèse se justifie par la similitude qui existe entre les molécules de silane et de germane. Elle est couramment faite dans la littérature [46-47]. Les réactions chimiques nécessaires au
dépôt sont donc décrites par l'équation II.2 pour le dépôt de silicium ainsi que cette même équation en remplaçant le terme Si par Ge pour le dépôt de germanium. Ensuite, le raisonnement pour exprimer le taux de croissance reste identique, à savoir qu'il se déduit de l'expression du taux de couverture surfacique  $\theta$  en hydrogène. Comme dans le cas de la croissance de silicium, on suppose une désorption du dihydrogène du premier ordre (équation II.5 et II.6). On suppose implicitement que la couverture en surface de l'hydrogène est homogène, les espèces adsorbées étant suffisamment mobiles en surface pour rendre les couvertures des sites Si et Ge indiscernables. Ce dernier paramètre dépend toujours du nombre d'atomes adsorbés/désorbés. Ainsi en tenant compte de l'adsorption du germane, nous pouvons écrire :

$$F_{ads} = (1-\theta)^2 2 \left( F_h \sigma_h + F_s \sigma_s + F_g \sigma_g \right) \quad [\text{mol} \text{\'ecules}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}]$$
 II.15

Les indices *h*, *s* et *g* correspondent respectivement à l'hydrogène, au silane et au germane,  $F_i$  est le flux incident à la surface d'une particule *i* et  $\sigma_i$  est le coefficient de collage d'une molécule *i* pour une surface {001} de silicium. On a encore :

$$F_{des} = (1 - x)N_s \theta D_{0Si} \exp\left(\frac{-D_{1Si}}{k_b T}\right) + xN_s \theta D_{0Ge} \exp\left(\frac{-D_{1Ge}}{k_b T}\right) \quad [\text{mol}\acute{\text{scules}}.\text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}]$$
 II.16

Les indices *Si* et *Ge* correspondent respectivement aux cinétiques de désorption du dihydrogène à partir d'une surface de silicium et de germanium d'orientation {001}, *x* représente la composition de l'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>. Le taux de croissance est alors donné par la somme des termes correspondants aux flux adsorbés de silicium et de germanium :

$$G = \frac{F_{Siads} + F_{Geads}}{N_v} = (1 - \theta)^2 \frac{\left(F_s \sigma_s + F_g \sigma_g\right)}{N_v} \quad [\text{m.s}^{-1}]$$
 II.17

 $N_{\nu}$  étant la densité atomique de la couche épitaxiée. La composition de l'alliage est alors donnée par :

$$X_g = \frac{F_g \sigma_g}{F_s \sigma_s + F_g \sigma_g}$$
 II.18

# III.2.4 Validité du modèle, point de vue qualitatif :

L'introduction de germane dans la phase gazeuse revient à introduire au moins quatre paramètres supplémentaires : le coefficient de collage du germane  $\sigma_g$  sur une surface de silicium d'orientation {001} et sur une surface de SiGe et les paramètres  $D_0$  et  $D_1$  de la désorption du dihydrogène à partir du germanium. La figure 9 représente le tracé d'Arrhenius du taux de croissance du  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$  en fonction de la température. La pression partielle de germane est ajustée en fonction de la température dans le but de maintenir la teneur en germanium à 20% tandis que la pression partielle de silane et la pression totale sont maintenues respectivement à 44mTorr et 15Torr pour tous les dépôts. Nous constatons tout d'abord un comportement semblable au dépôt de silicium, avec deux régimes de croissance, l'un à basse température, dans lequel le taux de croissance est thermiquement activé et l'autre à haute température, dans lequel le taux de croissance est limité par la phase gazeuse. Ensuite, la courbe d'Arrhenius semble être décalée vers les basses températures.

Ainsi, dans le régime des hautes températures, le taux de croissance du Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub> est plus faible que le taux de croissance du silicium. Cette observation montre que les coefficients de collage du germane et du silane sont inférieurs sur un atome de germanium par rapport à un atome de silicium. Un point supplémentaire relevé lors des caractérisations des dépôts, non présenté ici, confirme cette hypothèse. En effet, nous avons constaté que le taux de croissance augmentait en fonction de la teneur en germanium de l'alliage. Cette seconde remarque montre que pour une température, une pression partielle de silane et une pression totale fixes, les coefficients de collage  $\sigma_i$  varient fortement avec la composition de la surface de l'alliage.

En revanche, dans le régime des basses températures, le taux de croissance du  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$  est plus élevé que celui du silicium. Pour des températures inférieures à 650°C, la



**Figure 9 :** Diagrammes d'Arrhenius du taux de croissance expérimental du plan cristallin (001) de l'alliage  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$  et du silicium. Pour les deux matériaux, la pression partielle de silane et la pression totale sont identiques et respectivement égales à 44mTorr et 15Torr.

croissance du Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub> est limitée par les réactions de surface et est donc décrite selon une loi d'Arrhenius. L'énergie apparente d'activation de l'alliage SiGe à 20% extraite du diagramme a pour valeur  $E_a$ =52kcal.mol<sup>-1</sup>, valeur très proche de celle du silicium,  $E_a$ =48kcal.mol<sup>-1</sup>. Cette remarque nous amène à conclure que comme dans le cas du silicium, la désorption de l'hydrogène est le facteur principal limitant la croissance. Cependant, l'augmentation du taux de croissance du Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub> par rapport au silicium à une température donnée implique que la désorption du dihydrogène est plus rapide à partir d'un atome de germanium ( $E_{dGe}$ =38kcal.mol<sup>-1</sup>) qu'à partir d'un atome de silicium ( $E_{dSi}$ =47kcal.mol<sup>-1</sup>). Le germanium joue ainsi le rôle de catalyseur en activant la désorption du dihydrogène. Notons cependant que cet effet est plus visible sur les valeurs des cinétiques de croissance que sur la valeur de l'énergie d'activation.

La figure 10 présente l'ajustement de la pression partielle de germane en fonction de la température pour une teneur en germanium fixée à 20%. La pression partielle de silane et la pression totale sont fixées à 44mTorr et 15Torr pour l'ensemble des dépôts. On constate alors que pour maintenir une teneur en germanium fixe dans l'alliage en fonction de la température, il nous faut augmenter la pression partielle de germane lorsque la température de dépôt augmente. Il existe une relation linéaire entre la pression partielle de germane et la



**Figure 10 :** Ajustement de la pression partielle de germanium en fonction de la température pour maintenir une teneur en germanium de l'alliage fixe à 20%. La pression partielle de silane et la pression totale sont identiques pour chaque dépôt et respectivement égale à 44mTorr et 15Torr.

température : ainsi, dans les conditions expérimentales présentées, pour une augmentation de la température de 50°C, il faut ajouter 0,55mTorr de germane à la valeur précédente. Il est aussi possible de présenter la variation de la teneur en germanium pour une chimie fixe en fonction de la température. Dans ce cas, on constate de la même manière que pour des débits fixes, l'augmentation de la température a pour effet de diminuer l'incorporation du germanium dans l'alliage. Cette observation peut s'expliquer par le fait qu'avec l'activation thermique, la saturation de la surface en hydrogène diminue et permet une meilleure incorporation du silicium [48]. On peut ajouter aussi qu'à haute température, les coefficients de collage du germane et du silane sont inférieurs sur un site de germanium que sur un site de silicium.

La désorption du dihydrogène plus rapide à partir d'un atome de germanium que d'un atome de silicium, est mise en évidence par la figure 11, qui présente la teneur en germanium et le taux de croissance de l'alliage SiGe en fonction de la pression partielle du germane pour une température de 650°C. La pression partielle de silane et la pression totale sont respectivement de 70mTorr et 15Torr. On constate alors que l'enrichissement de la phase solide varie de manière sous linéaire par rapport à la quantité de germane présente dans la phase gazeuse. Cette observation confirme que pour une température, une pression partielle de silane et la pression totale fixes, les coefficients de collage  $\sigma_i$  varient fortement avec la composition de la surface de l'alliage. De plus, le tracé du taux de croissance indique que



**Figure 11 :** Evolution de la teneur en germanium et taux de croissance de l'alliage  $Si_{1-x}Ge_x$  en fonction de la pression partielle de germane. La température de dépôt, la pression partielle de silane et la pression totale sont maintenues respectivement à 650°C, 70mTorr et 15Torr, pour l'ensemble des points présentés.

celui-ci augmente d'autant plus que notre film de SiGe est riche en germanium, signe d'une désorption du dihydrogène plus favorable à partir d'un site germanium qu'à partir d'un site silicium. En effet, il est possible que certains atomes d'hydrogène liés au départ à un site de silicium transitent vers un site de germanium pour désorber plus facilement. Cette seconde observation confirme que les coefficients de collage des molécules réduites à partir du GeH<sub>4</sub> sur le SiGe sont supérieurs à ceux des molécules réduites à partir du silane sur un film de SiGe.

# IV. LE FACETTAGE CRISTALLIN LORS DE LA CROISSANCE CVD.

Nous avons vu comment s'effectuait la croissance d'un film de silicium et de l'alliage silicium germanium lors d'épitaxies non sélectives sur une surface d'orientation cristalline (001). Cependant, nous verrons au chapitre suivant que l'épitaxie en tant que procédé sélectif est principalement utilisée dans les étapes de dépôts des technologies industrielles. Nous verrons alors que la morphologie des films déposés est un paramètre incontournable pour une bonne réalisation des structures épitaxiées. Pour cela, nous abordons dans un cas simple représenté par l'épitaxie pleine plaque, l'étude de la morphologie des films minces.

L'augmentation constante de la densité d'intégration nous oblige à réduire constamment la taille de nos composants. Pour mémoire, le premier transistor fut un transistor bipolaire réalisé par J. Bardeen et WH. Brattain en 1947 [49]. L'épaisseur de sa base germanium était légèrement inférieure au demi-centimètre. En 2006, au début de ma thèse, les épaisseurs des couches épitaxiées dans les bâtis CVD de Crolles étaient de l'ordre de la trentaine de nanomètres. De nos jours nous réalisons des couches épitaxiées dont l'épaisseur est inférieure à la dizaine de nanomètre et ce avec une précision de moins d'un nanomètre pour une surface exposée d'environs 1400cm<sup>2</sup>. A de telles dimensions, certains paramètres



prennent de plus en plus d'importance et jouent un rôle prépondérant dans la réalisation des structures épitaxiées. Ainsi, un des principaux challenges, est le contrôle de la morphologie de ces structures à l'échelle nanométrique. En général, outre les défauts cristallins, la morphologie d'une surface est déterminée par le mode de croissance, comme le facettage lors

de la croissance cristalline ou l'apparition d'îlots (mode de croissance de type Stranski-Krastanov) pour l'alliage SiGe.

Le facettage suscite depuis longtemps un intérêt fondamental. Il est observé soit lorsque le système tend à minimiser son énergie libre (équilibre thermodynamique) [50-52] soit lorsque la croissance cristalline présente un caractère anisotropique ; ce sont alors les orientations cristallines les plus lentes qui sont observables. En comparaison avec l'état d'équilibre des cristaux, le facettage lors de la croissance cristalline dépend essentiellement des propriétés physiques des matériaux mais aussi de la configuration des échantillons (morphologie de la surface de dépôt, type et épaisseur du diélectrique) ainsi que des conditions du dépôt (pression, température, chimie utilisée...). Les effets du mode de croissance Stranski-Krastanov viennent comme nous l'avons vu précédemment de la relaxation de la couche de SiGe. Nous abordons alors dans cette partie une étude approfondie de la croissance du silicium et de l'alliage silicium germanium dans une configuration simple qu'est le dépôt non sélectif sur pleine plaque. Les motivations d'une telle étude portent sur la simplicité même des dépôts : à savoir nous voulons limiter les facteurs influant sur l'étude du facettage tels que chimie sélective, surface de dépôt réduite, nature du diélectrique (problème abordé au chapitre suivant)... Du fait de l'importance que représentent les procédés sélectifs dans l'industrie, de nombreuses références bibliographiques traitent du facettage lors de dépôts sélectifs mais nous n'avons, à notre connaissance, pas trouvé de références bibliographique concernant le facettage lors de dépôts non sélectifs. Il s'agit donc ici d'observer un développement libre des facettes sans conditions aux limites comme dans le cas d'un bord de zone active. Dans cette étude nous cherchons à comprendre quel est l'impact sur le facettage de la nature du matériau, de la nature de la chimie utilisée, de la température et de la morphologie de surface de dépôt.

## IV.1 Détails expérimentaux

Notre étude sur le facettage du silicium (respectivement  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$ ) est basée sur un ensemble d'épitaxies non sélectives effectuées sur pleine plaque. Les couches épitaxiées ont été déposées sur une surface de silicium présentant différentes orientations cristallines créant en conséquence des motifs en relief. Ainsi deux types de plaques ont été fabriqués. Les principales étapes de fabrication sont schématisées sur la figure 12. Le premier type, noté P1, comporte une morphologie de surface présentant les plans cristallins (001)-(110)-(001). Cette

morphologie fut réalisée grâce à un procédé de gravure type STI (Shallow Trench Isolation). Ce procédé permet de graver dans le silicium et à l'aide d'un plasma les tranchées d'isolation des zones actives. Le bord de ces tranchées présente des plans cristallins d'orientation {110}. Ces motifs nous sont donc très utiles pour notre étude. Le second type de plaque, noté P2, possède une morphologie présentant les plans denses cristallins (001)-(111)-(113)-(001). Une telle morphologie s'obtient en trois étapes : la première étape consiste en une gravure chimique sèche en phase vapeur du silicium à travers un masque dur d'oxyde. Cette gravure, s'effectuant grâce au gaz HCl, est réalisée à 900°C avec une pression partielle d'HCl de 1,92Torr pour une pression totale du bâti de 60Torr. Ces conditions expérimentales sont optimales pour l'obtention d'un plan cristallin d'orientation (111) en bord de motif (cf. fig. 13). Après gravure, il s'en suit une étape de retrait du masque dur d'oxyde grâce à une désoxydation par simple nettoyage HF-last. La plaque présente alors une surface de silicium nue comportant seulement les motifs gravés. Au début de la troisième et dernière étape, un marqueur en alliage SiGe de faible teneur en germanium, permet de révéler alors la morphologie de la surface de dépôt après gravure. Un film épais de silicium est ensuite déposé à haute température, 850°C, afin d'obtenir le plan (113) entre le plan (111) et (001). Au terme de cette étape, la configuration de la surface est alors (001)-(111)-(113)-(001). Notons ici que cette étape se déroule sans recuit in-situ afin de ne pas endommager le plan (111) par un phénomène de modification de la morphologie de surface par diffusion atomique thermiquement activée. L'alignement des motifs pour les deux types de plaques s'effectue selon la direction {110}.

a.



**Figure 12 :** Images MEB de la structure épitaxiée du matériau étudié déposé sur les deux types de profils, P1 (**a**.) et P2 (**b**.). Les matériaux déposés par épitaxie sont respectivement l'alliage  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$  et le silicium. Ces profils permettent de caractériser la création et le développement des facettes (110), (111) et (113). Pour le profil P1, le trait bleu correspond à la morphologie de la surface de dépôt après gravure plasma. Pour le profil P2, le trait rouge représente la morphologie de la surface après le procédé de gravure (1<sup>er</sup> étape) et le trait jaune-vert représente la morphologie de la surface après l'épitaxie haute température du film silicium (3<sup>e</sup> étape). L'alignement des motifs est soit parallèle à la direction {110} soit perpendiculaire au plan d'observation.

La structure épitaxiée globale, visible sur les clichés MEB des figures 14 à 19, est composée de films de silicium (respectivement Si<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub> pour l'étude de l'alliage) de 50 à 60nm d'épaisseur, alternés avec des films minces de Si<sub>0.9</sub>Ge<sub>0.1</sub> (respectivement Si pour l'étude de l'alliage) de 5 à 10nm d'épaisseur. Ces films minces constituent des marqueurs qui mettent en évidence la formation, le développement et la propagation des facettes au cours de la succession des dépôts du matériau étudié. Ils permettent aussi la mesure des cinétiques de croissance des plans cristallins observés. L'épaisseur et la teneur en germanium des marqueurs en alliage SiGe ont été réduites afin de minimiser leur influence sur la croissance. Pour les deux types de plaques et pour un matériau donné (Si ou SiGe), un procédé d'épitaxie strictement identique a été utilisé. Les films de silicium ont été déposés entre 600°C et 850°C en utilisant la chimie SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> avec une pression partielle de silane de 174mTorr. Les films de Si<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub> ont été déposés entre 500°C et 750°C en utilisant la même chimie avec une pression partielle de silane réduite à 44mTorr et un ajout de germane (GeH<sub>4</sub>) dont la pression partielle a été ajustée à chaque température de dépôt pour compenser les variations de la teneur en germanium avec la température et maintenir ainsi une teneur nominale de 20% de germanium pour chaque dépôt. Ainsi à 500°C, la pression partielle de germane est de 0,23mTorr et à 750°C de 0,57mTorr. Notons que dans nos conditions de dépôt, il y a linéarité entre la pression partielle de germane et la température comme indiqué précédemment. La pression totale est quant à elle fixée à 15Torr pour tout type de dépôt.



**Figure 13 :** Images MEB représentant la morphologie de surface après la gravure HCl. **a.** vue en coupe et **b.** vue de biais. On peut voir encore le film mince d'oxyde (7nm d'épaisseur) qui se plie sous son propre poids et dont l'extrémité vient se poser sur la surface (001) gravée. La gravure s'effectue aussi bien verticalement que latéralement (sous le masque dur). La partie brillante du cliché b. représente la diffusion des électrons sur l'oxyde du masque dur.

# IV.2 Résultats morphologiques

#### IV.2.1 <u>Développement libre des facettes</u>

#### IV.2.1.1 Cas de l'alliage Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub>

La figure 14 représente l'évolution du facettage en fonction de la température pour le dépôt d'alliage Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub> réalisé sur le profil P1. En première observation, à très basse température (500°C) la structure cristalline du plan (001) est de bonne qualité et ne présente pas d'ondulations liées au mode de croissance Stranski-Krastanov. En revanche, elle est de très mauvaise qualité sur les bords de motifs dans lesquels il y a rupture de la planéité de la surface avec notamment la présence du plan cristallin (110). En effet on constate clairement que le coin supérieur d'un motif, à l'intersection des plans (001) et (110), engendre une croissance de type polycristalline, ne respectant aucunement la morphologie initiale de la surface et probablement pas le transfert du réseau cristallin. La croissance est alors ici considérée comme quasi-isotropique. Cependant sur la partie « verticale » du motif, le plan (110) semble s'épitaxier correctement sur les premiers films avant de disparaître sous l'extension de la partie polycristalline.

Si l'on augmente la température de dépôt à 550°C, on constate premièrement que la croissance sur le plan (001), présent entre les motifs, est dominée, non pas par un plan (001) comme attendu, mais par une facette bien définie dont l'angle avec la surface initiale est d'environ 7°. Cette facette pourrait être le plan (1 1 10) ou (1 1 11), plans cristallins qui ont un angle par rapport au plan (001) de 6,72° et 7,33°, respectivement. Cette facette a la particularité de se développer dans une géométrie concave et n'apparait pas sur les motifs. Nous verrons alors dans la partie cinétique que cet effet trouve son origine dans l'anisotropie des cinétiques de croissance des plans cristallins du matériau. La différence de contraste entre les orientations cristallines, visible en bord de motif et dans le plan de clivage, nous fait douter quand à la continuité de la structure cristalline au cours du dépôt. Cette hypothèse se justifie aussi par la présence de plans de jonction, type joint de grains (traits pointillés sur les clichés MEB de la figure 14), observables entre la partie monocristalline et polycristalline. Ces défauts caractéristiques ont été analysés par MET (Microscope Electronique à Transmission) pour des dépôts sélectifs et définis comme étant des défauts cristallins du type macle ou micro-macle. Une description plus approfondie des macles est présentée dans le chapitre suivant, mais retenons ici qu'il s'agit d'une rotation d'environ 70° de la structure

cristalline selon un axe (111) et que ces défauts se conservent au cours du dépôt et détériorent fortement la qualité cristalline des surfaces environnantes.

A 600°C et entre les motifs, la structure épitaxiée est encore dominée par cette facette (1 1 10) ou (1 1 11). Cette supposée facette reste encore invisible lorsque la surface de dépôt est convexe, c'est-à-dire sur le dessus des motifs. On constate aussi, toujours sur la figure 14, l'apparition d'un plan cristallin (111) entre le plan vertical et le plan horizontal. Les défauts du type macle n'apparaissent qu'au delà d'une certaine épaisseur laissant ainsi transparaître une bonne qualité cristalline des premières couches déposées.



**Figure 14 :** Images MEB de dépôts  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$  (10 films séparés par 10 marqueurs) réalisés sur le profil P1 à différentes températures.

Pour les fortes températures, 650°C, 700°C et 750°C, la facette (1 1 10) ou (1 1 11), présente jusqu'alors entre les motifs, disparait en laissant place à un plan cristallin (001) marqué par des ondulations types Stranski-Krastanov, ondulations qui par ailleurs s'accentuent avec l'augmentation de la température. Les défauts cristallins visibles en bord de motif sont remplacés par une facette (113) qui domine la morphologie de la structure épitaxiée. Une petite facette (119), dont la surface est invariante avec l'augmentation de la température, apparait entre la facette (113) et le plan (001). La morphologie de la structure liée au plan (110) initialement présent, est alors définie par les plans cristallin (001), (111), (113), (119) et (001), en observant de bas en haut.

Lorsque le dépôt des films d'alliage Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub> s'effectue sur le deuxième type de profil P2, représenté sur la figure 15, on constate que les épitaxies du plan cristallin (001) sont de bonne qualité à basse température, de 500°C jusqu'à 600°C. Au contraire, les épitaxies sur le plan cristallin (111) sont de très mauvaise qualité, avec un dépôt type polycristallin à 500°C évoluant vers un dépôt présentant de nombreuses macles à 600°C. La facette (113) présente quant à elle de petites marches à 500°C. L'origine de ce phénomène est discutée dans la section suivante concernant le mode de croissance Stranski-Krastanov. Notons encore pour la facette (113), qu'à 600°C, la jonction avec le plan (001) s'effectue par une petite marche (111) qui présente une bonne qualité cristalline. Nous verrons dans la partie cinétique que l'origine de ce phénomène est encore due à une anisotropie des cinétiques de croissance des plans cristallins du matériau. Enfin, à haute température, l'épitaxie sur le plan (113) est de bonne qualité cristalline, alors que les plans (001) et (111) présentent une morphologie marquée respectivement par des ondulations et des petits dômes régulièrement répartis, signe d'une croissance de type Stranski-Krastanov.

En résumé, on retiendra brièvement qu'à très basse température l'épitaxie de l'alliage SiGe à 20% s'effectue correctement sur une surface d'orientation cristalline (001) et que la



**Figure 15 :** Images MEB de dépôts  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$  (10 films séparés par 10 marqueurs) réalisés sur le profil P2 à différentes températures.

rupture de celle-ci engendre la création de défauts bien marqués. En augmentant la température, l'épitaxie du SiGe sur un plan (001) est de plus en plus marquée par les ondulations liées au mode de croissance Stranski-Krastanov. Sur les plans inclinés ou verticaux les défauts disparaissent et la morphologie de la structure épitaxiée est, à haute température, dominée par la facette (113).

#### IV.2.1.2 Cas du silicium

La figure 16 représente l'évolution du facettage en fonction de la température pour le dépôt de silicium réalisé sur le profil P1. On constate qu'aux très basses températures, soit 600°C et 650°C, l'épitaxie sur le plan cristallin (001) est de bonne qualité. Sur le plan cristallin (110), le transfert du réseau cristallin semble s'effectuer correctement sur les deux premières épitaxies de silicium puis, comme dans le cas du SiGe, ce plan de croissance est vite détérioré par la propagation des défauts engendrés par le bord du motif (coin supérieur visible sur la figure 16). Ainsi, en cet endroit et à 600°C, le dépôt de silicium est de type polycristallin et évolue, avec l'augmentation de la température (650°C), en un dépôt cristallin caractérisé par de nombreux défauts de type macle.

A 700°C, apparaissent les plans cristallins (111), (113) et (119). Ces plans cristallins sont plus facilement observables sur la figure 19. Les épitaxies des films silicium semblent être de bonne qualité sur les quatre premiers films avant de subir l'influence des macles apparaissant au delà d'une certaine épaisseur du dépôt.

A plus haute température, 750°C, 800°C et 850°C, les défauts cristallins au sein de la structure disparaissent et laissent place au développement des facettes créées depuis la surface initiale. On constate, sur la figure 16, que dans ce régime des hautes températures, un anneau, constitué d'une facette (119), se crée et se propage avec l'augmentation de la température, autour des motifs. Cette facette (119), qui est dans une configuration concave, est due, là encore, à l'anisotropie des cinétiques de croissance des plans cristallins du silicium. Enfin, à très haute température, 850°C, comparée à celle de l'alliage SiGe où la facette (113) est dominante, la structure du silicium est multi-facettée avec un anneau très marqué autour du motif. La morphologie de la structure est alors représentée par les plans (001)-(11-9)-(111)-(113)-(119)-(001), en observant du bas vers le haut d'un motif.

Concernant les marqueurs  $Si_{0,9}Ge_{0,1}$ , ceux-ci sont déposés à 750°C. Lors de l'élévation de la température nécessaire aux dépôts hautes températures du silicium (800°C et 850°C), les marqueurs vont alors subir un budget thermique important capable de modifier leur morphologie. Sous l'effet de l'activation thermique et du gradient de potentiel chimique lié à

la configuration de la surface (puits de potentiel dans une zone concave), les atomes de germanium diffusent en surface vers les coins inférieurs de la structure (pied de la facette (110)). Ainsi à 800°C, cet effet est visible, sur les figures 16 et 19, par la présence de bourrelets dans les coins inférieurs des motifs et par l'absence de marqueurs dans les coins supérieurs des motifs. Cet effet est accentué à 850°C où le marqueur SiGe n'est plus présent



**Figure 16 :** Images MEB de dépôts de silicium réalisés à différentes températures sur le type de plaque P1. Sur les figures précédentes représentant le type de plaque P1, les profils sont des tranchées continues ; les carrés présentés ici, sur les clichés MEB, sont supposés ne pas influencer le comportement de la croissance.

sur le plan cristallin (111); les atomes constituant le marqueur ont diffusé vers les plans cristallins (001), surface offrant des sites de plus faible énergie. En effet, un atome du plan cristallin (111) ne possède qu'une seule liaison dans le plan contre deux liaisons dans le plan pour un atome du plan cristallin (001). Logiquement, cette diffusion entrainerait une augmentation de la teneur en germanium dans les zones ayant accumulé des atomes diffusés.

Sur le profil P2, visible sur les clichés MEB de la figure 17, les plans cristallins (119), (113) et (111) sont présents dès 600°C. A cette dernière température, seul le plan cristallin (111) engendre une croissance du type polycristalline. Ensuite avec l'élévation de la température, les défauts polycristallins évoluent en défauts type macle dont la densité diminue avec l'augmentation de la température.

En résumé, on retiendra brièvement qu'à très basse température et comme dans le cas de l'alliage SiGe à 20%, l'épitaxie du silicium s'effectue correctement sur une surface d'orientation cristalline (001) et que la rupture de celle-ci engendre la création de défauts bien marqués. Cependant à haute température, contrairement à l'alliage SiGe 20% qui possède une morphologie dominée par la facette (113), le silicium présente plutôt une structure épitaxiée multi-facettée avec notamment la présence claire des plans cristallins (111), (113) et (119).



**Figure 17 :** Images MEB de dépôts de silicium réalisés à différentes températures sur le type de plaque P2.

#### IV.2.2 Cinétiques de croissance

Grâce aux images en coupe réalisées en microscopie électronique à balayage présentées sur la figure 18, nous pouvons observer le développement des facettes et déterminer leur taux de croissance respectif. Ainsi, comme nous venons de le voir dans la partie morphologie, les plans cristallins répertoriés n'étaient pas tous visibles à toutes les températures, ni simultanément sur les deux types de profil. Nous venons de constater aussi que la qualité des dépôts à basse température se dégradait fortement avec l'épaisseur de la structure et qu'en revanche, avec l'élévation de la température, la qualité cristalline s'améliorait laissant apparaître les plans cristallins répertoriés suite à la disparition des défauts.

Dans le cas de l'épitaxie de l'alliage  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$  sur le profil P1, visible sur la partie haute de la figure 18, le plan cristallin (001) et le plan cristallin (110) sont observables dès les basses températures (500°C et 550°C). Avec l'élévation de la température apparaissent les plans cristallins (111) à 600°C et les plans cristallins (113) et (119) à 650°C. Pour le profil P2,



**Figure 18 :** Observations MEB en coupe d'une structure  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$  épitaxiée à différentes températures sur les deux types de plaques : la partie haute de la figure représente le profil P1 et la partie basse de la figure représente le profil P2. Sur le profil P1, on observe clairement la partie isotropique de la zone polycristalline à 500°C (arc de cercle en traits pointillés). Sur le profil P2, on retrouve à 600°C, la facette (1 1 10) ou (1 1 11) au pied du plan (111), facette bien visible aussi en géométrie concave sur le profil P1.

visible sur la partie basse de la figure 18, les plans cristallins (001), (111) et (113) sont visibles à toutes les températures de dépôt, avec une mauvaise qualité cristalline pour les plans cristallins inclinés aux plus faibles températures.

La figure 19 représente le dépôt de silisium sur les profils P1 (partie haute) et P2 (partie basse). Comme pour l'alliage SiGe, le dépôt sur les deux profils sont marqués par la présence de défauts aux basses températures. A cela s'ajoute un paramètre supplémentaire, l'épaisseur des dépôts. En effet, la qualité de la structure est fortement dépendante de son épaisseur et ceci est d'autant plus valable à très basse température où les défauts



**Figure 19 :** Observations MEB en coupe d'une structure de silicium épitaxiée à différentes température sur les deux types de plaques : partie haute de la figure représente le profil P1 et la partie basse, le profil P2. On observe clairement la partie isotropique de la zone polycristalline à 600°C définie par la partie plus sombre des films épitaxiés.

d'empilement présents lors d'une rupture de planéité perturbent fortement la structure cristalline. Sur les plaques de type P1 (partie haute de la figure 19) les plans cristallins (001) et (110) sont visibles à toutes les températures, le plan cristallin (119) dont la croissance s'effectue assez loin de la zone de défaut apparait dès 650°C, le plan cristallin (113) vers 700°C et enfin le plan cristallin (111) à 750°C. En fait les plans observés lors de la croissance sont des plans cristallins denses définis par les indices de Miller (hhl). Dans notre cas, plus l'indice l est fort, plus l'inclinaison est faible (par définition) et plus leur apparition se fera à basse température. Pour les plaques de type P2, observables sur la partie basse de la figure, les plans cristallins (001), (119), (113) et (111) sont visibles à toutes les températures. Notons que ce comportement est assez différent de l'alliage Si<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub>.

D'une manière générale et pour l'ensemble des deux matériaux, on constate que l'épaisseur des films dépend de leur orientation cristalline et ce quelle que soit la température de dépôt considérée, effet d'autant plus marqué que la température est élevée. Cette anisotropie peut être caractérisée grâce au rapport  $r_{hkl}$  défini comme le rapport du taux de croissance du plan (hkl) sur le taux de croissance du plan (001) :

$$r_{hkl} = \frac{GR_{hkl}}{GR_{001}}$$
 II.19

Nous utiliserons alors cette définition de l'anisotropie dans les prochains paragraphes.

#### IV.2.2.1 Cas de l'alliage Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub>

La figure 20 représente les diagrammes d'Arrhenius des taux de croissance observés pour l'alliage  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$  et le silicium pour les deux types de plaques. Si nous examinons attentivement le comportement des cinétiques de croissance de l'alliage  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$ , nous constatons qu'à haute température (750°C) le taux de croissance du plan cristallin d'orientation (001) est 5 fois plus rapide que le plan (111) et plus de 3 fois plus rapide que le plan (113) alors qu'à basse température (500°C), les taux de croissance semblent présenter un comportement faiblement anisotropique, avec notamment un plan (001) 1,4 fois plus lent que le plan (110), 1,2 fois plus lent que le plan (113) et 1,1 fois plus lent que le plan (111). Le plan cristallin d'orientation (001) est donc le plan cristallin qui croît le plus rapidement à haute température et le plan cristallin qui croît le plus lentement à basse température. Cependant, la présence de défauts observés à basse température sur les clichés MEB des figures 14, 15 et 18, peut fausser les mesures concernant la cinétique de croissance des plans cristallins. En

effet une surface rendue rugueuse offre sensiblement plus de sites d'absorption qu'une surface plane et augmente ainsi son taux de croissance. On suppose alors que l'anisotropie des cinétiques de croissance disparaît à basse température.

La distinction entre les deux régimes de croissance, régime limité par les réactions de surface et régime limité par la diffusion des espèces dans la phase gazeuse, observable par les valeurs des cinétiques rapportées sur les graphes a&b de la figure 20, semble aussi se refléter dans le comportement de l'anisotropie (cf. graphes encadrés). En effet, de 500°C à 600°C, l'anisotropie diminue de manière significative avec l'élévation de la température pour ensuite prendre une valeur quasi constante entre 650°C et 750°C, et ce quel que soit le plan et le type de profil considérés. Cette transition s'effectuerait sensiblement à la même température que la transition entre les différents régimes de croissance.



**Figure 20 :** Diagrammes d'Arrhenius des taux de croissance observés pour le SiGe (**a**. & **b**.) et Si (**c**. & **d**.) pour les deux types de plaques (P1, **a**. & **c**. et P2, **b**. & **d**.). Les films de Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub> ont été déposés avec une pression partielle de silane réduite à 44mTorr et une pression partielle de germane ajustée à chaque température de dépôt, à 500°C elle est égale à 0,23mTorr et à 750°C à 0,57mTorr. Les films de silicium ont été déposés avec une pression partielle de silane de 174mTorr. La pression totale est fixée à 15Torr. Dans le coin supérieur droit de chaque graphique est représentée l'anisotropie des cinétiques de croissance des plans cristallins (*r*<sub>*hkl*</sub>) en fonction de la température.

#### IV.2.2.2 Cas du silicium

Concernant le silicium, représenté par les graphes c&d de la figure 20, le comportement anisotropique des cinétiques de croissance est moins marqué que celui de l'alliage Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub>. En effet, à basse température (600°C), contrairement à l'alliage SiGe, le plan cristallin (001) semble être le plan cristallin le plus rapide, bien que les valeurs des différentes anisotropies soient légèrement inférieures à l'unité. Ensuite, l'anisotropie diminue linéairement avec l'élévation de la température et ce quel que soit le type de profil et le plan cristallin considérés. Enfin, à haute température, on constate toujours sur les graphes c&d de la figure 20 que le plan cristallin (001) est 1,5 fois plus rapide que le plan (119), 2,5 fois plus rapide que le plan (113), 3,5 fois plus rapide que le plan (111) et presque 5 fois plus rapide que le plan (110). La encore, nous supposons que l'anisotropie des cinétiques de croissance est quasi inexistante à basse température et est maximale à haute température.



Figure 21 : Comparaison du comportement anisotropique ; a. entre le silicium et l'alliage siliciumgermanium à partir des cinétiques de croissance mesurées sur le profil P1 ; b. du silicium entre les deux types de profils.

#### IV.2.2.3 Mécanismes physiques de l'anisotropie

Un paramètre à considérer dans l'explication de la variation des cinétiques de croissance entre les plans cristallins est la différence entre les densités surfaciques des liaisons pendantes suivant les plans cristallins [53]. En effet, sur la surface (001) du silicium, les atomes ont une densité de surface de  $2/a_{Si}^2$  ( $a_{Si}=5,43$ Å étant le paramètre de maille du silicium). La distance entre les plans atomiques d'orientation (001) est de  $a_{Si}/4$ . Chaque atome de silicium possède deux liaisons pendantes : la densité de liaisons pour un plan cristallin (001) de silicium est donc égale à  $4/a_{Si}^2$ . Cette dernière valeur est égale à  $2\sqrt{2/a_{Si}}^2$  pour le plan cristallin (110) avec une distance interatomique des plans égale à  $a_{Si}/2\sqrt{2}$ . Chaque atome de silicium du plan cristallin (110) possède une liaison pendante, diminuant ainsi la valeur de la

densité de liaison à  $1/\sqrt{2}$  fois celle du plan cristallin (001). Si l'on considère le plan cristallin (111), la densité de liaisons pendantes est égale à  $4/\sqrt{3}a_{Si}^2$ . La distance interatomique des plans est égale à  $a_{Si}/4\sqrt{3}$  et  $a_{Si}\sqrt{3/4}$  (couches biatomiques distantes donc de  $a_{Si}/\sqrt{3}$ ). La croissance d'un plan cristallin (111) se fait par croissance de couches biatomiques et chaque atome sur le plan cristallin (111) possède une liaison pendante. La valeur de la densité de liaisons pendantes sur le plan cristallin (111) est donc  $1/\sqrt{3}$  fois celle du plan cristallin (001). Les plans cristallins (113) sont composés de plans cristallins (111) régulièrement séparés par une marche biatomique haute de  $a_{Si}/\sqrt{3}$ . Pour 3 mailles élémentaires nous avons quatre plans (111). Le plan cristallin (119) est quand à lui composé de plans (001) avec un rapport de huit plans (001) pour neuf mailles élémentaires. Nous pouvons alors comparer les valeurs des densités surfaciques des liaisons pendantes avec le coefficient r<sub>hkl</sub> correspondant pour une température où la surface est saturée par les atomes de d'hydrogènes. Les valeurs de l'anisotropie du dépôt de silicium à 650°C semblent être le meilleur compromis entre fort taux de couverture surfacique en hydrogène et minimas de défauts cristallins. Ainsi nous avons :

Plan	(001)	(119)	(113)	(111)	(110)
Densité de liaison	$\frac{4}{a_{Si}^2} = A$	$\frac{8}{9}A$	$\frac{4}{3\sqrt{3}}A$	$\frac{1}{\sqrt{3}}A$	$\frac{1}{\sqrt{2}}A$
Densité normalisée	1	~0,89	~0,77	~0,58	~0,71
r <sub>hkl</sub> (650°C)	1	0,84	0,73	0,62	0,7
r <sub>hkl</sub> (600°C)	1	0,89	0,82	0,70	0,78

**Tableau 1 :** Valeurs des densités de liaison en fonction de l'orientation cristalline comparées aux anisotropies des taux de croissance respectifs.

Les valeurs de l'anisotropie sont très proches des valeurs de la densité de liaison (valeurs théoriques), pour les plans cristallins respectifs. Les fortes valeurs des plans cristallins (113), (111) et (110), déterminées à 600°C proviennent probablement des nombreux défauts présents sur ces facettes. En effet une surface rugueuse présente de nombreux sites d'absorption où le coefficient de collage des précurseurs moléculaires est supérieur aux sites considérés comme « plats ». Il ne faut pas non plus négliger, à basse température, la désorption du dihydrogène, qui selon Dürr et Lee [54-55] serait plus lente sur les plans cristallins (110) et (111) que sur le plan cristallin (001). En revanche, la divergence des valeurs observée à haute température n'est pour le moment pas encore comprise. Il est possible que d'autres mécanismes

dépendants de l'orientation cristalline interviennent dans la croissance, tels que la diffusion des adatomes ou encore l'effet de la configuration de la surface sujette aux lois de la mécanique des fluides. En effet, dans le régime des hautes températures, l'apport de matière diffère selon l'orientation cristalline. Plus la surface est inclinée, plus son angle solide est faible ce qui a comme conséquence une réduction considérable du flux de particules incidentes.

Pour l'alliage SiGe, nous avons vu dans la partie modélisation que l'ajout du germanium dans le matériau introduisait des paramètres supplémentaires comme le coefficient de collage du germane  $\sigma_g$  sur un site de silicium et sur un site de germanium ou encore les paramètres de désorption du dihydrogène à partir du germanium. Ces paramètres pourraient varier en fonction de l'orientation cristalline et jouer un rôle non négligeable dans l'origine de l'anisotropie.

Nous supposons l'effet d'un paramètre supplémentaire qui jouerait un rôle non négligeable dans l'anisotropie des taux de croissance entre les différents plans cristallins. En effet, nous supposons que la teneur en germanium, pour une chimie fixée, varie lors du dépôt selon les orientations cristallines. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons fait une analyse de la composition en germanium et de l'épaisseur des plans cristallins (001), (111) et (113) grâce aux puissantes techniques de caractérisation du Microscope Electronique à Transmission (MET). Nous avons donc réalisé un dépôt d'une centaine de nanomètres de Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub> sur une plaque présentant une morphologie particulière (001)-(113)-(111)-(113)-(001) (cf. fig. 22) et à une température de 600°C. Ce film de SiGe a été encapsulé par un film de silicium de même épaisseur. La teneur en germanium et l'épaisseur de consigne sont respectives au plan (001).

Les observations « STEM<sup>3</sup> dark field » présentées sur la figure 22, montrent premièrement que, conformément à nos attentes, l'épaisseur du film de l'alliage SiGe dépend de l'orientation cristalline. Ensuite, les concentrations en germanium de chaque plan ont été mesurées par « STEM-EELS<sup>4</sup> », révélant aussi une anisotropie en teneur de germanium. Ainsi les données sont regroupées dans le tableau suivant :

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Scanning Transmission Electron Microscopy.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Scanning Transmission Electron Microscopy-Electron Energy Loss Spectroscopy.

Plan	001	111	113
Ep. (nm)	108	34	64
r <sub>hkl</sub> GR	1	0,31	0,59
%Ge	20	24	22
r <sub>hkl</sub> %Ge	1	1,2	1,1

Tableau 2 : Variation de la teneur en germanium en fonction des différentes orientations cristallines.

Ces valeurs ont été moyennées sur quatre mesures. Cependant pour le plan cristallin (001) on a constaté que la teneur était légèrement supérieur dans le fond d'un motif que sur le haut d'un mésa. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Destefanis [56] lors de dépôts pleine plaque d'un film SiGe sur des orientations nominales [001], [110] et [111], où l'alliage présentait alors une teneur en germanium d'environ 32%, 50% et 42%, respectivement. Ainsi les rapports d'anisotropie sont de 1,5 et 1,2 fois la teneur en germanium du plan cristallin [001] pour les plans [110] et [111] respectivement. Cet effet est attribué dans la littérature aux taux de désorption du dihydrogène plus élevés sur les plans [110] et [111] que sur le plan [001] [54] ce qui modifieraient les mécanismes d'incorporation du germanium et donc le taux de croissance du plan cristallin [55]. Cependant il est important de noter que notre point expérimental est situé au début de la transition entre les deux régimes de croissance (600°C). Il est alors possible qu'à plus basse température cet effet soit plus important.



**Figure 22 :** Image STEM Dark Field (négatif) réalisée sur un empilement  $Si_{0,8}Ge_{0,2}/Si$ . Grâce aux techniques de caractérisation MET, nous pouvons indexer et déterminer la concentration de germanium de chaque plan cristallin de l'alliage SiGe. Le silicium amorphe visible sur le cliché est une couche protectrice déposé lors de la caractérisation par les techniques MET.

Une observation supplémentaire (cf. fig. 21.a.) peut être effectuée concernant les valeurs de l'anisotropie des deux matériaux. En extrapolant les courbes de l'anisotropie de l'alliage SiGe jusqu'à 850°C, on remarque que les valeurs de celle-ci sont proches de celle du silicium pour un même plan considéré. Nous pouvons alors nous demander si cette observation est due à l'intersection des courbes ou si la température élevée aurait un impact sur le comportement du germanium dans l'alliage.

Enfin une dernière remarque relève la différence du comportement anisotropique pour le silicium entre les profils P1 et P2. Selon nos données expérimentales, les cinétiques de croissance des plans cristallins autres que le plan (001) sont plus rapides sur le profil P2 que P1. Plusieurs interprétations peuvent être envisagées. On peut dans un premier temps penser que la diffusion surfacique des atomes sur le profil P1 est rendue plus difficile que sur le profil P2 par la présence des plans verticaux. En effet, le pied de ces murs représente une forte brisure de la planéité de la surface où peut exister un important puits de potentiel qui capterait et retiendrait des adatomes. Il en est de même pour le coin supérieur des murs où peut subsister une barrière de potentiel repoussant les adatomes (effet Schwoebel [57]). Cet effet semble se confirmer par le comportement des atomes de germanium des marqueurs SiGe, qui comme nous le verrons au chapitre V, diffusent en surface sous l'activation thermique en désertant les surfaces convexes et en s'agglomérant sur les surfaces concaves. Il y aurait alors l'existence d'une perturbation de l'organisation atomique des plans cristallins responsable de cette cinétique limitée. Une deuxième interprétation serait de mettre en cause une différence de température de surface entre les deux profils. Cette hypothèse est peu probable car elle sous-entendrait un comportement vibrationnel des atomes (phonons) différent selon les orientations cristallines.

#### IV.2.2.4 Energie d'activation

A partir des tracés d'Arrhenius des taux de croissance des différents plans cristallins observés pour les deux matériaux et les deux profils de la figure 19, il est possible d'extraire l'énergie d'activation apparente pour la croissance des différents plans cristallins, en ne considérant que la partie basse température. Ces valeurs sont répertoriées dans le tableau suivant :

Plan	E <sub>a</sub> Si <sub>0,8</sub> Ge <sub>0,2</sub> (kcal.mol <sup>-1</sup> )	E <sub>a</sub> Si (kcal.mol <sup>-1</sup> )
(001)	53,90	55,78
(119)		52,10
(113)	47,09	51,20
(111)	37,49	47,55
(110)	37,25	47,00

**Tableau 3 :** Valeurs des énergies d'activation en fonction de l'orientation cristalline pour le siliciumet l'alliage  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$ .

Ce que nous constatons premièrement c'est que les valeurs des énergies d'activation des plans cristallins de l'alliage SiGe sont sensiblement plus petites que celles des plans cristallins du silicium. On retrouve pour les deux matériaux, une hiérarchie des valeurs de l'énergie d'activation identique, à savoir que le plan cristallin (110) a la plus faible valeur, suivi des plans cristallins (111), (113), (119) et enfin du plan cristallin (001) qui a la valeur la plus élevée. Donc on peut dire que pour les plans denses (hhl) autres que le plan cristallin (001), plus l'indice l est fort, plus la valeur de l'énergie est élevée. Cependant, encore une fois, l'alliage SiGe affiche un caractère anisotropique plus marqué que pour le silicium avec une plus grande dispersion des valeurs des énergies. Ainsi, bien que l'écart soit très faible pour le plan (001), inférieur à 4%, il est de plus en plus marqué lorsque l'indice l des plans denses (hhl) diminue, soit environ 8% et 20%, respectivement pour le plan cristallin (113) et les deux plans cristallins (111) et (110).

Malgré la différence des cinétiques de croissance du silicium entre le profil P1 et le profil P2, on a constaté (non représenté ici) que les valeurs des énergies étaient quasiidentiques pour les deux profils. Cependant, la plus forte valeur du plan cristallin (001) du silicium comparée à l'énergie de désorption du dihydrogène obtenue par Sinniah [39], est due comme nous l'avons vu dans la partie théorique, à une plus forte pression partielle de silane (174mTorr). En effet la pression partielle de silane joue sur la plage de température de la transition entre les deux régimes de croissance et joue donc sensiblement sur les valeurs des énergies d'activation apparentes.

#### IV.2.3 Le mode de croissance Stranski-Krastanov de l'alliage SiGe.

### IV.2.3.1 Surface orientée selon un plan cristallin (001)

Dans nos conditions de croissance de l'alliage  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$ , nous avons observé, à haute température (650°C - 750°C) des ondulations sur une surface d'orientation cristalline (001). Ces ondulations, visibles sur la figure 23, sont quasi périodiques et sont regroupées en domaines dans lesquels elles s'alignent selon des directions cristallographiques bien précises : <100> et <010>. Leur longueur d'onde est légèrement inférieure à 300nm et la hauteur « vallée-pic » est de l'ordre de 20nm pour un ensemble de films épitaxiés de 500nm.

Cette morphologie non plane, observable sur une surface d'orientation cristalline (001), a souvent été rapportée dans la littérature [58-60] et est depuis les travaux de Dutartre [45] considérée comme un exemple de croissance modifiée « Stranski-Krastanov sans défaut ».

Dans le cas d'un dépôt d'un film de germanium sur une surface (001) de silicium, la croissance Stranski-Krastanov est d'abord bidimensionnelle (2D) pour les premières couches atomiques, car le germanium « mouille » convenablement la surface du silicium. Au delà d'une certaine épaisseur de film déposé, des îlots apparaissent caractérisant alors un mode de croissance tridimensionnel (3D). Ce dernier mode de croissance permet de minimiser l'énergie de la contrainte moyenne dans le film de germanium [58] et de retarder la relaxation de la contrainte dans le film. Comme nous l'avons déjà dit, la relaxation de la contrainte dans le film d'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> s'effectue principalement grâce à l'apparition de défauts cristallins à l'interface Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/Si.



**Figure 23 :** Observations MEB **a.** d'un ensemble de films de  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$  séparés par des marqueurs silicium et déposés à 750°C sur le profil P1. **b.** Observation en vue de dessus du plan (001) du même dépôt. On suppose ici que les marqueurs de silicium ont contribué à minimiser le phénomène.

Dans le cas des dépôts d'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>, à faible teneur en germanium (x~20%) étudiés lors de ce travail de thèse, le désaccord de maille entre l'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> et le substrat silicium est beaucoup plus faible. Ceci conduit à des contraintes dans les films d'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> déposés sur une surface (001) de silicium nettement plus faibles que dans le cas des films de germanium déposés sur une surface de silicium. De plus, l'énergie de surface des alliages Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> sur une surface (001) étant assez proche de celle du silicium, l'effet de mouillage est alors relativement faible. C'est pourquoi les ondulations de surface apparaissent lorsque l'épaisseur du film d'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>, ou de la structure faite de plusieurs films d'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>, atteignent des dimensions plus importantes, comme sur la figure 23 où l'épaisseur de la structure atteint 500nm. D'autre part, les oscillations sont très peu discernables sur un film d'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> de 50nm. On attribue donc à l'origine de ces ondulations, une relaxation élastique partielle de la contrainte. En effet, ce changement morphologique de la surface correspond à une déformation élastique des plans cristallins permettant d'évacuer une partie de la contrainte. Celle-ci est relâchée aux sommets des ondulations grâce à l'extension des plans cristallins et est concentrée à leur base par la compression des plans cristallins [61]. Ce dernier phénomène est responsable d'une répartition non homogène de la contrainte en surface. Cette réduction de l'énergie élastique emmagasinée dans le film contraint constitue la force motrice de ces ondulations et se trouve par conséquent en compétition avec l'énergie de surface du film. Cette dernière augmente avec sa surface et par conséquent avec la création des ondulations. Cependant, les volumes en extension étant plus grands que les volumes en compression, il en résulte globalement une diminution de l'énergie de contrainte totale, malgré une augmentation de l'énergie de surface [45]. Par conséquent, la densité de dislocations et la création de défauts cristallins se voient ainsi fortement réduites.

Nous retenons ici deux hypothèses expliquant l'alignement des ondulations selon les deux directions cristallographiques <100> et <010>. La première hypothèse est qu'il n'y a pas de raison pour que la diffusion des espèces adsorbées en surface soit parfaitement isotrope, puisque, du point de vue microscopique, le coefficient de diffusion dépend de l'arrangement atomique de la surface. De plus, l'apparition de ces ondulations modifie le potentiel chimique de la surface et par conséquent la diffusion surfacique des adatomes. La deuxième hypothèse considère l'anisotropie des propriétés élastiques du matériau. En effet dans le cas du silicium, comme dans le cas du germanium (et donc par extension dans le cas des alliages Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>), le module de Young est plus important dans les directions cristallographiques  $\{110\}$  que dans

les directions cristallographiques {100}. Notons que, cette dernière remarque est valable pour une surface de silicium orientée selon un plan cristallin (001) [62]. Cela signifie qu'à déformation égale, la contrainte est moins forte selon les directions cristallographiques {100} que selon les directions cristallographiques {110}. Si la situation réelle est bien plus compliquée qu'une simple proportionnalité au module d'Young, ces observations nous amènent à considérer que l'orientation cristallographique du substrat et l'anisotropie des propriétés mécaniques du silicium et de l'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> influencent fortement la distribution des ondulations.

#### IV.2.3.2 Surface orientée selon un plan cristallin (001)

Nous avons observé, à basse température (500°C), une croissance inattendue sur les plans cristallins (113) du profil P1. Cette croissance est visible sur les clichés MEB de la figure 24. Pour analyser au mieux les caractéristiques morphologiques de cette croissance, nous avons effectué de nouveaux dépôts, constitués d'un seul film d'alliage Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub>, sur une plaque présentant des motifs en relief dont la morphologie de la surface est (001)-(113)-(111)-(001), respectivement de bas en haut. L'élaboration d'une telle morphologie de la surface a été optimisée afin d'obtenir un plan cristallin (311) de plus grande superficie. Le film d'alliage Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub> déposé sur le plan cristallin (311), se trouve alors constitué de marches alignées quasi périodiquement selon la direction cristallographique <110>. L'espacement entre chaque marche est de 16,3nm et la hauteur d'une marche est de 9,30nm. Notons enfin que ces valeurs ne semblent pas varier en fonction de l'épaisseur du film déposé. Cette croissance exotique, observée pour la première fois dans ces conditions de dépôts, pourrait éventuellement s'apparenter à un mode de croissance tridimensionnel minimisant l'énergie élastique du film d'alliage déposé sur une surface d'orientation [311].



**Figure 24 :** Observations MEB de biais d'une croissance exotique de l'alliage  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$  apparaissant à basse température sur une surface de silicium orientée selon un plan cristallin (311).

#### IV.2.3.3 Surface orientée selon un plan cristallin (001)

Comme pour la croissance de l'alliage Si<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub> déposé sur une surface (311), nous avons observé, à haute température (650°C - 750°C), une croissance exotique lors du dépôt de l'alliage sur une surface orientée selon un plan cristallin (111). Cette croissance exotique est présentée sur la figure 25 et fut tout d'abord observée sur les plaques de type P2. Comme dans le cas précédent, nous avons effectué de nouveaux dépôts, constitués d'un seul film d'alliage Si<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub> épais (200 à 300nm), sur une plaque présentant des motifs en relief dont la morphologie de la surface de dépôts est (001)-(111)-(001). Les motifs restent alignés selon une direction cristallographique <110>. L'élaboration d'une telle morphologie a été optimisée afin d'obtenir un plan cristallin (111) de plus grande surface. Le film d'alliage  $Si_{0.8}Ge_{0.2}$ , alors déposé sur le plan cristallin (111), est caractérisé par un ensemble de formes bien précises qui sont orientées selon des directions cristallographiques bien définies. En effet la surface du plan cristallin (111) présente de nombreux triangles de superficies différentes dont la tête, d'un angle de  $60^{\circ}$ , pointe selon une direction cristallographique <11-2> [63]. La base est quant à elle alignée parallèlement à la direction cristallographique <110> [63]. L'épaisseur de ces triangles est inférieure à la dizaine de nanomètres alors que la base varie de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres (10-300nm). Selon Falta [64], la surface supérieure des triangles est constituée d'un plan cristallin [111] alors que les flancs sont constitués de plans cristallins [001] et possiblement [311] pour la base et les cotés adjacents à la tête, respectivement.



**Figure 25 :** Observations MEB de biais (**a**.) et de dessus (**b**.) d'une croissance exotique de l'alliage Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub> apparaissant sur une surface de silicium orientée selon un plan cristallin (111).

De telles formes, appelées dans la littérature îlots [63-64], sont connues pour être une manifestation de l'effet Stranski-Krastanov. Dans le cas de la croissance du germanium déposé par UHVCVD à basse température sur une surface de silicium orientée selon un plan cristallin (111), l'équation de base qui gouverne le mode de croissance est l'équation de Young-Dupré :

$$\gamma_s = \gamma_f \cos \Phi + \gamma_{fs}$$
 II.19

où  $\Phi$  représente l'angle de mouillage,  $\gamma_s$  représente l'énergie de surface du silicium et  $\gamma_f$  et  $\gamma_{fs}$ l'énergie de surface et d'interface du film de germanium déposé. D'un point de vue thermodynamique, le mode de croissance bidimensionnelle ou tridimensionnelle peut être déterminé par le signe de l'équation suivante :

$$\Delta \gamma = \gamma_f + \gamma_{fs} - \gamma_s$$
 II.20

Si la croissance s'effectue couche par couche (2D),  $\Delta\gamma$  est négatif car le matériau déposé mouille la surface et par conséquent l'angle de mouillage est nul (cos $\Phi$ =1). Dans le cas contraire, si  $\Delta\gamma$  est positif, cos $\Phi$  est négatif et la croissance s'effectue alors de manière tridimensionnelle. L'effet Stranski-Krastanov se caractérise donc par un  $\Delta\gamma$  qui est d'abord positif puis négatif. Les résultats dans la littérature [63-64] s'accordent pour une couche de mouillage du germanium de l'ordre de 3 à 5 mono couches, soit 0,942 à 1,57nm.

Enfin, au cours de ces caractérisations (dépôts de l'alliage  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$  sur une surface (111)), nous avons constaté que l'alliage présentait aussi des marches d'une dizaine de nanomètres d'épaisseur. Ces marches, observables sur la figure 26, sont orientées selon une direction cristallographique <110>. L'espacement entre ces marches diminue avec l'élévation du relief sans pour autant perdre en épaisseur. Le film quant à lui, perd à chaque marche, une



**Figure 26 :** Observations MEB de biais (**a**.) et de dessus (**b**.) de marches alignées selon la direction <110> apparues lors de la croissance de l'alliage Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub> sur une surface de silicium orientée selon un plan cristallin (111).

épaisseur équivalente à l'épaisseur de cette dernière et devient donc de moins en moins épais avec l'élévation du relief. La surface entre chaque marche présente toujours de nombreux îlots triangulaires. A nouveau, nous associons à l'origine de cette observation, un mécanisme de minimisation des contraintes élastiques du film d'alliage Si<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub>.

#### IV.2.3.4 Relaxation de la couche contrainte

Pour mettre en évidence la croissance d'une couche contrainte, nous avons, après dépôt, effectué un recuit à 750°C, pendant un temps d'une minute. La morphologie du film a alors été fortement modifiée : la morphologique final après le recuit est présentée sur la figure 27. En effet sur le plan cristallin (001), les oscillations se sont transformées en véritables îlots dont la profondeur s'étend jusqu'à la surface du silicium. La couche de mouillage a donc disparu ce qui suppose que chaque îlot est alors (quasi) entièrement relaxé. On constate aussi que la hauteur des îlots a augmenté en moyenne de 150%. Le déplacement de matière occasionné est alors relativement important. Concernant le plan cristallin (111), la morphologie en îlots triangulaires représentative de l'effet Stransky-Krastanov semble avoir disparu. Nous pensons alors que la contrainte s'est relâchée, minimisant l'énergie élastique et possiblement l'énergie de surface occasionnant une évolution morphologique importante du film. Suite à ces transformations thermiques, il est fortement attendu que la teneur en germanium du film de l'alliage ait augmentée, aussi bien dans les îlots de la surface (001) que sur la surface lisse (111).



**Figure 27 :** Observations MEB de biais (**a**.) et de dessus (**b**.) de la morphologie d'un film d'alliage Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub> après recuit à 750°C pendant 1min. On observe clairement un lissage du film suivant l'orientation (111) et une accentuation des oscillations sur la surface (001).

## V. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons vu que le modèle de croissance du silicium et de l'alliage  $Si_{1-x}Ge_x$  lors de l'épitaxie non sélective à base de silane, est principalement limitée par les mécanismes de désorption à basse température. En effet selon le modèle de Dutartre, la désorption du dihydrogène permet l'adsorption d'atomes de silicium venant de la décomposition surfacique du précurseur SiH<sub>4</sub> et peut être décrite par l'équation suivante :

$$SiH_{4(g)} + H_{2(g)} + 2 \rightarrow 2\underline{H} + 2H_2 + Si_{(s)}$$

Selon nos résultats expérimentaux, la désorption du dihydrogène serait le mécanisme limitant la cinétique du dépôt à basse température et lors de l'épitaxie non sélective en chimie hydrure. En revanche à haute température, la cinétique de croissance n'est plus limitée par la désorption de l'hydrogène mais par l'apport de matière en surface et plus particulièrement la diffusion des particules à travers la couche stagnante.

Dans le cas particulier du dépôt d'alliage  $Si_{1-x}Ge_x$ , le germanium joue le rôle de catalyseur. En effet, nous avons vu que le germanium active la désorption du dihydrogène. De plus nous avons vu que les coefficients de collage du germane et du silane sont inférieurs sur un atome de germanium que sur un atome de silicium. C'est pourquoi, comparé au taux de croissance du silicium, nous avons remarqué expérimentalement un taux de croissance plus élevé de l'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> à basse température et un taux de croissance plus faible de l'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> à haute température.

Concernant le facettage, nous retiendrons brièvement qu'à très basse température l'épitaxie de l'alliage  $Si_{1-x}Ge_x$  et du silicium s'effectuent correctement sur une surface d'orientation cristalline (001) et que la rupture de celle-ci engendre la création de défauts bien marqués. En augmentant la température, l'épitaxie de l'alliage  $Si_{1-x}Ge_x$  sur un plan cristallin (001) est de plus en plus marquée par les ondulations liées au mode de croissance Stranski-Krastanov. Sur les plans inclinés ou verticaux les défauts disparaissent et la morphologie de la structure épitaxiée est, à haute température, dominée par la facette (113). Contrairement à l'alliage SiGe à 20%, le silicium, épitaxié à haute température, présente plutôt une structure multi-facettée avec notamment la présence claire des plans cristallins (111), (113) et (119).

Nous avons aussi observé expérimentalement, une différence entre les taux de croissances des plans cristallins, relativement bien marquée à basse température. Nous avons suggéré alors un modèle physique basé sur la considération des densités des liaisons

pendantes différentes en fonction de l'orientation des plans cristallins. Dans ce modèle, nous avons trouvé une plage de température dans laquelle les résultats expérimentaux sont en très bon accord avec les hypothèses suggérées.

Enfin dans le cas de la croissance de l'alliage  $Si_{1-x}Ge_x$ , nous avons observé une croissance tridimensionnelle du type Stransky-Krastanov sans défauts. La morphologie du film d'alliage  $Si_{1-x}Ge_x$  est alors en partie dictée par les contraintes imposées lors de l'hétéro-épitaxie. Grâce à des recuits effectués sur des films d'alliage  $Si_{1-x}Ge_x$ , nous avons pu observer la relaxation des contraintes grâce à l'évolution morphologique des films induite par l'apport d'énergie thermique.

Ainsi, après avoir discuté de l'épitaxie non sélective du silicium et de l'alliage SiGe, nous allons nous intéresser dans le prochain chapitre à l'épitaxie sélective de ces deux matériaux.

# CHAPITRE III

# **EPITAXIE SELECTIVE DU SILICIUM ET DE L'ALLIAGE SIGE**

# SOMMAIRE

I.	INTROD	UCTION	
II.	MODEL	ISATION DE LA CROISSANCE	
Π	I.1 Epi	taxie de silicium en chimie chlorée (SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> )	
	II.1.1	Les différentes réactions lors de la croissance	105
	II.1.2	Réactions limitant la cinétique	107
	II.1.3	Effet de la pression partielle de DCS.	
Ι	I.2 Epi	taxie de l'alliage Si <sub>0,8</sub> Ge <sub>0,2</sub> en chimie chlorée (SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /GeH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> )	
Ι	I.3 Cor	clusion	
III.	INTROD	UCTION DE L'HCL DANS LA PHASE GAZEUSE	
Ι	II.1 Mée	canismes de la sélectivité	
	III.1.1	La gravure du silicium ou de l'alliage Si <sub>x</sub> Ge <sub>1-x</sub> par HCl	117
	III.1.2	L'adsorption des espèces H et Cl sur les zones diélectriques	
	III.1.3	La réduction du SiO <sub>2</sub> par le silicium	118
Ι	II.2 Les	paramètres extrinsèques	
	III.2.1	Le diélectrique utilisé	119
	III.2.2	Le taux d'ouverture	120
	III.2.3	Le nettoyage et la préparation de surface	120
Ι	II.3 Les	paramètres intrinsèques	
	III.3.1	La température	121
	III.3.2	Le couple temps et épaisseur de dépôt	122
	III.3.3	Le choix de la quantité d'HCl injecté dans la phase gazeuse	
IV.	EFFETS	DE CHARGE	
V.	FACETT	AGE EN EPITAXIE SELECTIVE	
V	7.1 Intr	oduction	
V	7.2 Dét	ails expérimentaux.	
V	V.3 Rés	ultats	
	V.3.1	Etude morphologique	
	V.3.2	Influence de la chimie	
	V.3.3	Observation des plans cristallins denses	
	V.3.4	Les défauts cristallins	
	V.3.5	Taux de croissance	144
	V.3.6	Energie d'activation	
V	7.4 Les	prédictions du facettage et le choix du bon procédé	
VI.	Conclu	JSION	

# I. INTRODUCTION

Le chapitre précédent décrit les mécanismes réactionnels de l'épitaxie du silicium et de l'alliage  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$  lors de dépôts effectués sur pleine plaque. Ces procédés non sélectifs existent depuis des années dans l'industrie et sont pour la majorité utilisés avec une chimie hydrure à base de silane. En effet, lors de dépôts pleine plaque et pour une température donnée, les précurseurs hydrures de silicium,  $Si_xH_{2x+2}$ , ont l'avantage d'avoir des cinétiques de croissance bien plus élevées que les précurseurs chlorés de silicium, tels que le  $SiH_2Cl_2$  (dichlorosilane, DCS) le  $SiHCl_3$  ou encore le  $SiCl_4$  (cf. Tab.1 & fig.1.a).

Température (°C)	850	750	650
Taux de croissance SiH₄ (nm.min⁻¹)	230	100	9
Taux de croissance DCS (nm.min <sup>-1</sup> )	67	9	0,2

**Tableau 1 :** Taux de croissance expérimentaux du plan cristallin (001) du silicium pour différentes valeurs de la température de dépôt et pour une pression partielle du précurseur de silicium de 0,044Torr. La pression totale est de 15Torr et les dépôts ont été réalisés sur pleine plaque.

De nos jours, les technologies nécessaires à l'élaboration des composants CMOS contenant des architectures avancées, nécessitent l'intégration d'une ou plusieurs étapes d'épitaxies sélectives, rendant ainsi les procédés sélectifs de plus en plus attractifs. Ces architectures, sensibles au budget thermique, présentent des variations de matériau en surface (*i.e.*, zone active de silicium – zone de diélectrique) et imposent donc d'effectuer les dépôts généralement à des pressions et des températures inférieures à 100Torr et 900°C. Ces conditions de dépôts ont pour but d'homogénéiser le dépôt sélectif (caractéristiques et épaisseur) sur l'ensemble de la plaque. De plus, elles permettent de limiter le budget thermique afin de ne pas modifier voire détériorer l'architecture présente lors de l'étape d'épitaxie.

Les précurseurs chlorés de silicium ont l'avantage de se décomposer lors du dépôt, en produits chlorés favorisant la sélectivité de celui-ci. Il n'est pas rare alors de les utiliser sans addition de gaz supplémentaires (généralement de l'HCl) pour obtenir une épitaxie sélective. Parmi les précurseurs chlorés existants, le dichlorosilane (DCS, SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) est le plus utilisé
dans la plupart des procédés sélectifs industriels réalisés par RTCVD. Son atout par rapport aux autres précurseurs chlorés, tels que le SiHCl<sub>3</sub> ou le SiCl<sub>4</sub>, est qu'il possède une cinétique de croissance plus élevée et une énergie d'activation thermique de décomposition plus faible favorisant son utilisation à relativement basse température. Notons enfin que le concept de l'épitaxie sélective se base sur une nucléation et une croissance évitées ou très fortement réduites sur le diélectrique par rapport au silicium de la zone active. C'est pourquoi, les précurseurs chlorés de silicium et plus particulièrement le DCS, constituent de bons candidats pour les dépôts sélectifs.

# **II. MODELISATION DE LA CROISSANCE**

### II.1 Epitaxie de silicium en chimie chlorée (Si $H_2Cl_2/H_2$ )

L'intérêt suscité par le DCS mena de nombreux auteurs à l'expérimenter dans les dépôts sélectifs de silicium et des alliages  $Si_{1-x}Ge_x$ . Les premiers résultats [65] permirent d'identifier les espèces importantes dans le dépôt telles que le DCS, l'H<sub>2</sub>, l'HCl ou encore le SiCl<sub>2</sub> et permirent notamment d'estimer individuellement les réactions d'adsorption, de décomposition et de désorption de ces espèces. Cependant, les modèles cinétiques proposés n'étaient valables que pour les conditions expérimentales particulières dans lesquelles ils furent mis en œuvre et n'étaient pas extensibles ou généralisables.

Aujourd'hui encore, la modélisation et la compréhension des procédés sélectifs à base de radicaux chlorés ne sont pas aussi abouties que celles des procédés non sélectifs à base de silane : les réactions de surface pendant le dépôt sont encore incertaines à haute température mais néanmoins supposées prédominantes à basse température. Dans ce dernier régime, les radicaux du DCS s'adsorberaient directement sur la surface et se décomposeraient pour donner un adatome de silicium, de chlore et d'hydrogène. Ces produits pourraient ensuite se désorber en fonction de l'activation thermique pour donner des composés volatils tels que H<sub>2</sub>, HCl et éventuellement SiCl<sub>2</sub>. Nous verrons alors dans ce chapitre que les composés chlorés désorbés comme l'HCl ou le SiCl<sub>2</sub> peuvent être à nouveau adsorbés et contribuer à inhiber toute déposition sur le diélectrique favorisant ainsi la sélectivité du dépôt.

Hielermann [66] proposa un modèle extensif en reprenant les résultats acquis par Coon [67] et en les étendant au domaine des hautes températures. La chimie détaillée par Coon offre une vision plus juste des mécanismes réactionnels. Son modèle inclut l'adsorption du DCS en surface, la décomposition du DCS en surface et la désorption de produits tels  $H_2$ , HCl et SiCl<sub>2</sub> à partir de la surface. Cependant il ne tient pas compte de la pyrolyse du DCS dans la phase gazeuse à haute température, ni de l'influence du gaz porteur utilisé. Sur ces considérations, Hielermann proposa alors deux mécanismes réactionnels possibles :

- Le DCS s'adsorberait directement sur la surface de silicium et se décomposerait instantanément en H, Si et SiCl<sub>2</sub>.
- Une température suffisamment élevée permettrait la pyrolyse dans la phase gazeuse du DCS en SiCl<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>. Ainsi au dessus de 800°C, le composant SiCl<sub>2</sub> généré serait le radical chloré majoritaire qui réagirait à la surface du silicium.

Ces deux mécanismes réactionnels existent à toute température mais la prédominance de l'un par rapport à l'autre, à une température donnée, dépend de la cinétique de croissance et donc de l'énergie d'activation des réactions chimiques respectives aux composants.

#### II.1.1 Les différentes réactions lors de la croissance

A basse température (<700°C), il est convenu que les réactions de surfaces gouvernent la cinétique de croissance. L'énergie thermique étant insuffisante pour activer la pyrolyse du DCS, celui-ci s'adsorberait directement sur la surface et se décomposerait en adatomes de Si, H et Cl, espèces adsorbées qui pourraient ensuite se désorber en H<sub>2</sub>, HCl ou encore SiCl<sub>2</sub>. La prédominance des réactions d'adsorption et de désorbtion de telle espèce par rapport à une autre est donnée par la température de la plaque. Selon le modèle de Coon et en utilisant sa terminologie, les réactions chimiques de surface sont les suivantes :

Adsorption du DCS :

$$SiH_2Cl_{2(g)} + \_ \xrightarrow{\sigma} \underline{Si}H_2Cl_2$$
 III.1

Réaction du DCS en surface :

$$\underline{SiH}_2Cl_2 + 3 \_ \xrightarrow{kr} Si_{(s)} + 2\underline{H} + 2\underline{Cl}$$
 III.2

Désorption du dihydrogène :

$$2\underline{H} \xleftarrow{k_1} H_{2(g)} + 2$$
 III.3

Désorption de l'HCl :

$$\underline{H} + \underline{Cl} \xleftarrow{k_2} HCl_{(g)} + 2$$
 III.4

 $\underline{\text{Désorption du SiCl}_2:}$   $2\underline{Cl} + Si_{(s)} \xleftarrow{k_3} SiCl_{2(g)} + 2$ III.5

où  $\sigma$  représente le coefficient de collage du DCS,  $k_r$  la constante de réaction de la décomposition du DCS et  $k_i$  la constante de réaction de la désorption de l'espèce *i*. Le symbole \_ correspond à un site d'adsorption libre, <u>X</u> à une espèce adsorbée et les indices <sub>(g)</sub> et <sub>(s)</sub> correspondent à l'état gazeux ou solide de l'espèce. Des études expérimentales sur les procédés CVD du silicium ont démontré que le taux de croissance était plus élevé avec le gaz porteur H<sub>2</sub> comparé au porteur N<sub>2</sub> et au porteur Ar. Oshita et coll [68] attribuèrent cet effet à une forte interaction entre les molécules de H<sub>2</sub> contenues dans la phase gazeuse avec les molécules de SiCl<sub>2</sub> adsorbées. Notre gaz porteur étant du dihydrogène, une nouvelle équation est alors à prendre en compte pour respecter nos conditions de dépôts :

$$\underline{SiCl_2} + H_{2(g)} \xleftarrow{^{k_4}}{2HCl_{(g)}} + Si_{(s)} + \_$$
III.6

A faible pression (P<100Torr) et à température suffisamment élevée (>800°C), la réaction de pyrolyse du DCS dans la phase gazeuse constituerait alors la réaction énergétiquement la plus favorable. La décomposition du DCS en SiCl<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> est alors décrite par l'équation suivante :

$$SiH_2Cl_{2(g)} + M \xrightarrow{k_5} SiCl_{2(g)} + H_{2(g)} + M$$
 III.7

où M représente ici un troisième corps en phase vapeur nécessaire à la réaction de dissociation. Le  $SiCl_2$  présent dans la phase gazeuse pourrait alors s'adsorber et se décomposer en surface ajoutant une nouvelle équation au modèle :

$$SiCl_{2(g)} + 2 \xrightarrow{\sigma^*} Si_{(s)} + 2\underline{Cl}$$
 III.8

où  $\sigma^*$  correspond au coefficient de collage du SiCl<sub>2</sub>. On note que l'équation III.8 est « l'inverse » de l'équation III.5.

Enfin, dans un domaine de température intermédiaire, entre 700°C et 900°C, les deux mécanismes réactionnels, basse température et haute température, seraient à prendre en compte et contribueraient de manière significative au dépôt. Ainsi plus la température de dépôt est élevée, plus la pyrolyse est effective et plus les équations III.7 et III.8 sont prédominantes.

#### II.1.2 Réactions limitant la cinétique

Dans ses travaux, Coon affirme que le DCS se décompose en surface juste après son adsorption. Les équations III.1 et III.2 peuvent donc se regrouper en une seule équation :

$$SiH_2Cl_{2(g)} + 4 \xrightarrow{\sigma} Si_{(s)} + 2\underline{H} + 2\underline{Cl}$$
 III.10

La constante cinétique de cette dernière équation est alors égale à :

$$R = \sigma F_i \theta_{Si}^4 \qquad [s^{-1}]$$
 III.11

avec  $\sigma$  coefficient de collage du DCS,  $F_i$  le flux incident et  $\theta_{Si}$  le nombre de site libres en surface. Rappelons que l'on a :

$$F_i = \frac{1}{4}N\overline{V_{mi}} = \frac{P_i}{\sqrt{2\pi m_i k_b T}} \quad \text{[molécules.m}^{-2}.\text{s}^{-1}\text{]}$$
 III.12

Selon Coon, le coefficient de collage du DCS diminue en fonction de l'élévation de la température mais aussi en fonction de l'élévation du taux de couverture surfacique du chlore (cf. p.7 fig. 1.b). Ainsi l'équation III.11 peut donc s'écrire :

$$R = \sigma F \left( 1 - \left( \theta_{Cl} + \theta_H \right) \right)^4 \qquad [s^{-1}]$$
 III.13

Nous ajoutons que la désorption du SiCl<sub>2</sub> est considérée comme une réaction du second ordre et se base sur un mécanisme de recombinaison des adatomes avant la désorption [69], celle de l'H<sub>2</sub> étant de premier ordre selon Sinniah [39]. Enfin, Oshita [70-71] a démontré que la désorption du chlore sous atmosphère hydrogénée était une réaction du premier ordre dont l'énergie d'activation est égale à 73kcal.mol<sup>-1</sup>. Notons que cette dernière remarque a pour conséquence de rendre le taux de croissance dépendant de la pression totale puisque dans nos conditions expérimentales, notre gaz porteur est le dihydrogène.

Hielermann [66] prédit le taux de croissance du silicium en déterminant les cinétiques des différentes réactions de surface présentées. L'ensemble des constantes cinétiques des équations précédentes a une variation suivant une loi d'Arrhenius et s'exprime de la façon suivante :

$$k_i = k_i^0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_b T}\right) \qquad [s^{-1}]$$
 III.14

Les valeurs des énergies d'activation des différentes réactions calculées par Hielermann sont présentées dans le tableau suivant :

Eq.	III.10	III.3	III.4	III.5	III.6	III.7	III.8
Ea (kcal.mol <sup>-1</sup> )	-3,8	47,0	72,0	74,0	73,0	40,0	-1,0

Tableau 2 : Valeurs des énergies d'activation des différentes réactions calculées par Hielermann.

Pour déterminer quelle réaction limite le dépôt à basse température nous allons analyser notre taux de croissance acquis expérimentalement et comparer l'énergie d'activation de la croissance du silicium obtenue dans nos conditions expérimentales avec les valeurs présentes dans le tableau ci-dessus.

La figure 1.a. représente le diagramme d'Arrhenius du taux de croissance d'une surface de silicium d'orientation (001) pour deux types de chimie, hydrure (SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>) et chlorée (SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>). Ces dépôts ont été réalisés à 15Torr avec une pression partielle de 44mTorr pour les deux précurseurs de silicium. Le tracé d'Arrhenius présente deux régimes de croissance : un régime où le taux de croissance est fortement dépendant de la température (T<sub>DCS</sub><800°C) et un régime où le taux de croissance est quasi indépendant de la température (T<sub>DCS</sub>>850°C). Pour les températures en dessous de 800°C, la croissance est contrôlée par les cinétiques de surface, elles-mêmes gouvernées par une loi d'Arrhenius. L'extraction de l'énergie d'activation Ea donne une valeur de Ea=66kcal.mol<sup>-1</sup>, valeur proche de l'énergie de désorption E<sub>d</sub> du chlore sous atmosphère hydrogénée et pour une surface (001) de silicium, E<sub>d</sub>=73kcal.mol<sup>-1</sup>. Comme dans le cas de dépôt à base de silane, c'est la disponibilité d'accès aux sites d'adsorption libres qui limite le taux de croissance (cf. fig.1.b). A titre indicatif (cf. fig.1.b), à 700°C, 45% des sites de surface sont occupés par le chlore et l'hydrogène (majoritairement le chlore), impliquant ainsi que seule la moitié de la surface est libre pour l'adsorption du DCS et possiblement du SiCl<sub>2</sub>. Les réactions III.3 à III.6 sont alors les réactions limitant le taux de croissance, ce que confirme la valeur de l'énergie d'activation du dépôt. La désorption du chlore est ainsi plus lente que celle du dihydrogène expliquant aussi la forte différence des taux de croissance observée sur la figure 1.a entre les deux chimies : la chimie chlorée est par conséquent plus lente que la chimie hydrure.

Dans le régime des hautes températures, nous pouvons faire les mêmes constatations que pour la chimie hydrure : à savoir que le taux de croissance est limité par l'apport de matière en surface et par le coefficient de collage des espèces chimiques. Tous les sites de surface sont considérés comme étant libres et les équations III.3 à III.6 ne sont alors plus dominantes du fait de leur cinétique trop élevée provoquée par l'activation thermique. Le régime de croissance est alors contrôlé par la diffusion des espèces dans la phase gazeuse. Cependant la différence entre les deux taux de croissance (silane et DCS) persiste. Dans ce régime, la vitesse de croissance est proportionnelle au coefficient de diffusion du précurseur à travers la couche limite, paramètre qui dépend de la masse des molécules du précurseur.

a.

b.



**Figure 1 : a.** Diagramme d'Arrhenius du taux de croissance expérimental d'une surface de silicium d'orientation (001) pour deux types de chimie, hydrure  $(SiH_4/H_2)$  et chlorée  $(SiH_2Cl_2/H_2)$ . Ces dépôts ont été réalisés à 15Torr avec une pression partielle de 44mTorr pour les deux précurseurs de silicium. **b.** Dépendances en température du taux de couverture surfacique des atomes de chlore et d'hydrogène déterminées par Hielermann. A basse température, les atomes de chlore occupent majoritairement la surface. L'hydrogène désorbe à plus basse température que le chlore, expliquant ainsi le faible taux de croissance obtenu avec le DCS comparé à celui obtenu en silane pure.

En comparant la cinétique de croissance dans les deux chimies, on constate que la masse d'une mole de silane est de 32g contre 100g pour celle du DCS. Une molécule de DCS présente alors une masse plus élevée et par conséquent diffuse plus difficilement dans la phase gazeuse vers le substrat. En effet, selon la loi de Graham, le coefficient de diffusion D d'une molécule de masse molaire M dans la phase gazeuse est proportionnel à l'inverse de la racine carrée de la masse molaire M de l'entité, soit  $D \alpha (M)^{-0.5}$ . Cette différence de taux de croissance liée à la masse des radicaux est aussi relevée dans la littérature [72].

#### II.1.3 Effet de la pression partielle de DCS

La figure 2 représente le taux de croissance du silicium en fonction de la pression partielle de DCS. On constate que pour les faibles valeurs de la pression partielle de DCS, le taux de croissance est proportionnel au débit (pression partielle) de DCS. Cependant, à partir d'une valeur seuil de la pression partielle, de plus en plus élevée avec la température, le taux de croissance atteint un régime de saturation qui confirme que le système se trouve dans un régime de croissance contrôlée par les réactions de surface. Le taux de couverture de la surface par les espèces chlorées et hydrogénés adsorbées régule alors le taux d'absorption du DCS et donc le taux de croissance. Ce comportement observé à haute température est néanmoins différent de celui observé pour le silane. En effet, même à 850°C, la cinétique du DCS semble saturer pour les fortes valeurs de pressions ce qui n'était pas le cas pour le silane. Or, comme nous l'avons vu, le taux de recouvrement surfacique des espèces hydrogénées ou



**Figure 2 :** Taux de croissance du silicium en fonction de la pression partielle de DCS. La saturation marquée des cinétiques de croissance à 750°C et 800°C indique un régime de croissance contrôlé par les réactions de surface.

chlorées et relativement faible à cette température. Il faut alors considérer les espèces présentes dans la phase gazeuse qui sont majoritairement le SiCl<sub>2</sub> provenant de la pyrolyse, l'HCl produit de la désorption et l'H<sub>2</sub> provenant principalement du gaz porteur. Certains auteurs [73-75] affirment alors que l'HCl réagirait avec le SiCl<sub>2</sub> pour former un radical chloré de silicium très stable et par conséquent participant peu au dépôt. Cette réaction est décrite par l'équation suivante :

$$SiCl_{2(g)} + HCl_{(g)} \rightarrow SiHCl_{3(g)}$$
 III.15

Ainsi, selon ce mécanisme et nos observations à haute température, plus la quantité de silicium déposé augmente, plus la pression partielle d'HCl s'élève et plus le ralentissement de la croissance est important. Notons aussi que la saturation de la surface par les espèces chimiques adsorbées venant de la décomposition de l'HCl en surface, où l'HCl est le produit d'une désorption surfacique (cf. équations précédentes), joue un rôle non négligeable.

# II.2 Epitaxie de l'alliage $Si_{0,8}Ge_{0,2}$ en chimie chlorée ( $SiH_2Cl_2/GeH_4/H_2$ )

Dans le chapitre précédent nous avons vu la similitude qui existait entre une molécule de silane et une molécule de germane, permettant ainsi d'établir une modélisation de la croissance de l'alliage  $Si_xGe_{1-x}$  et d'en déduire que l'incorporation du germanium dans le réseau cristallin est similaire à celle du silicium lors de dépôt à base de silane. Nous ajoutons ici l'hypothèse que la réaction initiale du germane avec la surface de silicium ou de l'alliage  $Si_xGe_{1-x}$  n'est pas influencée par la nature de la chimie (hydrure ou chlorée) et reste inchangée. Cependant beaucoup de schémas d'adsorption sont possibles car toutes les formations de molécules du type  $GeX_n$  ( $1 \le n \le 4$ ) sont envisageables, X étant une molécule hydrogénée ou chlorée. D'après les analyses de Tang [76] et Vescan [77] de l'équilibre thermodynamique du système Si-Ge-Cl-H au cours de dépôt Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub> à basse pression, le GeCl<sub>2</sub> serait l'espèce prédominante la plus stable dans la phase gazeuse. De plus, suite à l'effet catalytique du germanium, les dépôts de l'alliage Si<sub>0.6</sub>Ge<sub>0.2</sub> se font à plus basse température limitant ainsi la pyrolyse du DCS en SiCl<sub>2</sub> dans la phase gazeuse [78]. L'équation III.10 est donc prédominante concernant le dépôt de silicium.

La figure 3 représente le diagramme d'Arrhenius du taux de croissance expérimental du silicium et de l'alliage  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$  d'une surface d'orientation (001) obtenu avec une chimie chlorée (SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>). Ces dépôts ont été réalisés à 15Torr avec une pression partielle de 35mTorr pour le précurseur de silicium alors que la pression partielle de germane est ajustée

en fonction de la température dans le but de maintenir la teneur en germanium à 20%. Pour les deux matériaux, le tracé d'Arrhenius présente deux régimes de croissance : un régime de basse température et un régime de haute température. Comme dans le cas de la chimie hydrure, la courbe d'Arrhenius de l'alliage  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$  est décalée vers les basses températures reflétant l'effet catalytique du germanium.

Dans le domaine des hautes températures, le taux de croissance du  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$  est plus bas que le taux de croissance du silicium. Cette observation montrerait que les coefficients de collage du germane et du silane sont inférieurs sur un alliage de SiGe que sur du silicium pur. Nous pouvons remarquer aussi que le taux de croissance du silicium, obtenu ici pour une pression partielle de DCS de 35mTorr est légèrement inférieur à celui obtenu avec une pression partielle de 44mTorr. Cette variation du taux de croissance, qui est du même ordre que la variation des pressions partielles (~20%) traduit bien le fait que ce soit la diffusion des espèces dans la phase gazeuse qui contrôle la cinétique dans ce régime pour les faibles valeurs de la pression partielle de DCS.

Dans le régime des basses températures, le taux de croissance du  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$  est plus élevé que celui du silicium. Pour des températures inférieures à 650°C, la croissance du  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$  est limitée par les réactions de surface et est donc décrite par une loi d'Arrhenius.



**Figure 3 :** Diagramme d'Arrhenius du taux de croissance expérimental du plan cristallin (001) de l'alliage  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$  et du silicium. Pour les deux matériaux, la pression partielle de DCS et la pression totale sont identiques et respectivement égales à 35mTorr et 15Torr.

L'énergie apparente d'activation pour la croissance de l'alliage SiGe à 20% extraite du diagramme a pour valeur  $E_a=62$ kcal.mol<sup>-1</sup>, valeur proche de celle du silicium,  $E_a=66$ kcal.mol<sup>-1</sup>. Cette remarque nous amène à conclure que comme dans le cas du silicium, la désorption du dihydrogène et celle du chlore sont les réactions limitant la croissance. De plus, l'augmentation du taux de croissance du Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub> par rapport au silicium à une température donnée induit, comme dans le cas de la chimie hydrure, que ces deux mécanismes de désorption seraient plus rapides à partir d'un atome de germanium qu'à partir d'un atome de silicium. Le germanium jouerait ainsi le rôle de catalyseur en activant les désorptions du dihydrogène et du chlore [78].

La figure 4.a. présente l'ajustement de la pression partielle de germane en fonction de la température pour une teneur en germanium fixée à 20%. La pression partielle de DCS et la pression totale sont fixées à 35mTorr et 15Torr pour l'ensemble des dépôts. Nous retrouvons encore une fois le même comportement de l'alliage en chimie chlorée qu'en chimie hydrure. Pour maintenir une teneur en germanium fixe dans l'alliage, il nous faut augmenter la pression partielle de germane lorsque la température de dépôt augmente. Ainsi, l'augmentation de la température a pour effet de diminuer l'incorporation du germanium dans l'alliage. Cette observation peut s'expliquer par le fait qu'avec l'activation thermique, la saturation de la surface en hydrogène et en chlore diminue et permet une meilleure incorporation du silicium [75]. Les cinétiques de désorption de l'HCl et de l'H<sub>2</sub> étant élevées à haute température, l'effet catalytique du germanium sur les désorptions de ces espèces est amoindri et les radicaux de germanium sont alors impactés par la valeur de leur coefficient de collage, possiblement plus petit que celui des radicaux chlorés de silicium. On peut ajouter aussi qu'à haute température, les coefficients de collage du germane et du silane sont inférieurs sur un alliage de SiGe que sur du silicium pur.

Cependant, il est important de noter que la relation linéaire entre la pression partielle de germane et la température est ici différente de celle obtenue en chimie hydrure : ainsi, dans les conditions expérimentales présentées, pour une augmentation de la température de 50°C, il faut ajouter 0,86mTorr de germane à la valeur précédente, comparée à 0,55mTorr de germane en chimie hydrure (cf. fig.4.b.). En chimie chlorée, la pente est plus forte mais le rapport des pressions est bien plus faible, particulièrement à basse température, ou à 550°C, le rapport de la pression partielle de germane par la pression partielle du précurseur de silicium est égal à 0,007 pour le DCS contre 0,052 pour le silane. Si l'on augmente la température de 100°C, soit 650°C, ce rapport est toujours superieur, avec une valeur de 0,057 pour le DCS contre 0,074

pour le silane. Ce n'est qu'à partir de 700°C que la tendance change, où nous avons un rapport plus élevé avec du DCS que pour du silane avec notamment, à 750°C, une valeur de 0,106 pour le DCS contre 0,098 pour le silane. Ainsi, il semblerait que la présence du chlore en surface jouerait un rôle important dans l'incorporation du germanium : comparé à un atome de silicium, un atome de germanium faciliterait plus aisément la désorption du chlore et par conséquent faciliterait son adsorption. A haute température, nous pouvons faire la même

a.

b.



**Figure 4 : a.** Ajustement de la pression partielle de germanium en fonction de la température pour maintenir une teneur en germanium de l'alliage fixe à 20%. La pression partielle de DCS et la pression totale sont identiques pour chaque dépôt et respectivement égale à 35mTorr et 15Torr. **b.** Rapport des pressions partielles de germane avec le précurseur de silicium correspondant. La pression partielle du précurseur de silicium est respectivement fixée à 35mTorr et à 44mTorr pour le DCS et le silane.

remarque que dans le cas du silicium : l'HCl désorbé provenant de la décomposition en surface d'un radical de silicium pourrait réagir avec le GeCl<sub>2</sub> selon l'équation III.15 (en remplaçant le terme Si par Ge). En effet, selon Vescan [77], le radical chloré de germanium majoritaire à haute température serait GeCl<sub>2</sub> et pourrait dans nos conditions de dépôt être « retenu » dans la phase gazeuse par l'HCl. Une autre possibilité serait qu'un atome de germanium adsorbé ou déjà incorporé dans le matériau désorbe sous forme de GeCl<sub>2</sub> grâce à la présence d'HCl adsorbés provenant de la décomposition en surface des radicaux de silicium.

La figure 5 présente la teneur en germanium et le taux de croissance de l'alliage  $Si_xGe_{1-x}$  en fonction de la pression partielle de germane pour une température de 700°C. La pression partielle de DCS et la pression totale sont respectivement de 35mTorr et 15Torr. Cette première courbe met en évidence des cinétiques de désorption du dihydrogène et du chlore plus rapides à partir d'un atome de germanium que d'un atome de silicium. En effet, l'enrichissement de la phase solide varie de manière sous linéaire par rapport à la quantité de germane présente dans la phase gazeuse. Cette observation confirme que pour une température, pression partielle de DCS et pression totale fixes, les coefficients de collage effectif  $\sigma_i \theta^n$  varient fortement avec la composition de la surface de l'alliage. De plus le tracé du taux de croissance indique que celui-ci augmente d'autant plus que notre film de Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>



**Figure 5 :** Evolution de la teneur en germanium et taux de croissance de l'alliage  $Si_{1-x}Ge_x$  en fonction de la pression partielle de germane. La température de dépôt, la pression partielle de DCS et la pression totale sont maintenues respectivement à 700°C, 35mTorr et 15Torr, pour l'ensemble des points présentés.

est riche en germanium, signe d'une activité accrue entre la désorption du dihydrogène et du chlore à partir du germanium, comparé au silicium. En effet, il est possible que certains atomes d'hydrogènes ou de chlore liés au départ à un site de silicium transitent sur un site de germanium avant d'être désorbés plus facilement. Cette seconde observation confirme que les coefficients de collage des molécules réduites provenant du GeH<sub>4</sub> sur l'alliage Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub> sont supérieurs à ceux des molécules réduites provenant du silane sur un film de Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>.

# **II.3** Conclusion

L'utilisation d'un précurseur chloré de silicium introduit de nouveaux radicaux qui peuvent s'adsorber, se décomposer à la surface en produits respectifs, produits qui peuvent à nouveau se désorber et ainsi offrir un nouveau site d'adsorption libre. Ainsi nous avons vu que la désorbtion de l'hydrogène et du chlore limitaient la cinétique de dépôt du matériau. La forte sensibilité en température de la désorption du chlore, se traduisant par une valeur élevée de son énergie de désorption, se répercute sur les cinétiques en les sensibilisant elles aussi aux variations de température. Cet effet est légèrement plus faible sur l'alliage Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub> du fait de l'effet catalyseur du germanium sur les mécanismes de désorption. Pour ce dernier matériau, l'incorporation du germanium au sein du réseau cristallin semble être favorisée par la présence de chlore en surface, avec une meilleure incorporation de l'HCl et de l'H<sub>2</sub>.

## **III.** INTRODUCTION DE L'HCL DANS LA PHASE GAZEUSE

Dans certaines conditions de dépôts (taux d'ouverture faible du masque dur, température suffisamment élevée, temps de dépôt long, nature du diélectrique...), l'utilisation du précurseur DCS seul n'est plus suffisante pour assurer une bonne sélectivité du dépôt malgré la présence dans la phase gazeuse de l'HCl désorbé provenant de la décomposition en surface du DCS. Pour palier cette perte de sélectivité, nous pouvons réduire la température de dépôt ou encore introduire en faible quantité le gaz HCl pour augmenter la pression partielle d'HCl lors de nos dépôts. La nature de la chimie utilisée conditionne fortement les critères de la sélectivité des dépôts avec un avantage certain pour une chimie chlorée à basse température.

D'un point de vue fondamental, l'épitaxie du silicium sur une plaque présentant partiellement des zones de diélectrique est effective quand la nucléation du silicium déposé a lieu instantanément à la surface du silicium et nécessite un temps d'incubation  $t_i$  à la surface du diélectrique. Ce temps d'incubation  $t_i$  est la somme d'un temps  $t_d$ , nécessaire à la nucléation spontanée du silicium sur le diélectrique et d'un temps  $t_c$ , nécessaire aux adatomes de silicium pour se condenser et former des grains de silicium polycristalins stables [79]. Il est donc très important que le temps d'incubation  $t_i$  et la densité surfacique des grains polycristallins soient inférieurs aux valeurs respectives du seuil de sélectivité. Notons que nous pouvons tenir le même raisonnement lors du dépôt de l'alliage SiGe en ajoutant le germanium aux mécanismes de formation des grains polycristallins de SiGe.

# III.1 Mécanismes de la sélectivité

Les principaux mécanismes responsables de la sélectivité observés dans nos travaux et reportés dans la littérature sont les suivants :

### III.1.1 La gravure du silicium ou de l'alliage SixGe1-x par HCl

Nous verrons dans le chapitre IV que la gravure du silicium ou de l'alliage  $Si_xGe_{1-x}$  par l'HCl est effective au dessus de 700°C. Avec la surconcentration de l'HCl au dessus des surfaces de diélectrique due à une très faible consommation des espèces en phase gazeuse, la gravure des atomes de silicium adsorbés (produits de la décomposition de SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ou SiCl<sub>2</sub>) sur les zones de diélectriques supprime la nucléation des grains de silicium polycristallins ou au moins augmente le temps d'incubation  $t_i$  grâce à la réaction suivante :





**Figure 6 :** grains polycrystallins résultant d'une perte de sélectivité lors d'un dépôt multicouches de silicium à 800°C séparés par des marqueurs de  $Si_{0,9}Ge_{0,1}$  chimiquement gravés.

Cependant, si les ratios Cl/Si et Cl/H ne sont pas suffisant à la réaction, des nucléii peuvent se former et donner naissance à des grains polycristallins signe d'une perte de sélectivité.

Les mécanismes de sélectivité pour les alliages  $Si_xGe_{1-x}$  sont sensiblement identiques à ceux mis en jeu pour les dépôts sélectifs de silicium. La gravure sur l'oxyde des grains de poly- $Si_xGe_{1-x}$  par l'HCl est possible selon le même procédé que pour le silicium avec la libération de SiCl<sub>2</sub> et de GeCl<sub>2</sub> dans la phase gazeuse.

#### III.1.2 L'adsorption des espèces H et Cl sur les zones diélectriques

L'adsorption des espèces à la surface du diélectrique dépend de la qualité et des propriétés de surface de ce dernier [80] ; le SiO<sub>2</sub> étant le diélectrique utilisé connu pour être le plus sensible à cet effet. De manière similaire aux mécanismes de croissance en phase vapeur (CVD) décrits dans ce manuscrit, l'hydrogène et le chlore adsorbés à la surface du diélectrique suppriment en partie l'adsorption de silicium par simple occupation des sites vacants. Dans le cas du dihydrogène, celui-ci passive les surfaces du diélectrique en s'adsorbant à la surface grâce à la création de liaisons O-H ou Si-H et réduit par là même le nombre de sites sur lesquels les espèces silicium peuvent s'adsorber et former des nucléii de silicium. La présence de défauts à la surface du diélectrique augmente le nombre de sites d'adsorption. Pour cela la nature du diélectrique et les nettoyages pré épitaxie constituent des paramètres importants dans les critères de sélectivité. Nous supposons également que le chlore atomique peut s'adsorber à la surface du diélectrique par des liaisons Si-Cl et avoir le même effet que l'hydrogène atomique.

#### III.1.3 La réduction du SiO<sub>2</sub> par le silicium

Selon Vescan [77], lorsque le diélectrique masquant le silicium est de l'oxyde, la réduction de la silice par les adatomes de silicium joue un rôle significatif dans la sélectivité en formant un produit SiO très volatil. Cette réaction serait hautement thermiquement activée et donc significative à des températures supérieures à 850°C : elle est décrite selon l'équation suivante :

$$\underline{Si} + SiO_2 \rightarrow 2SiO_{(g)}$$
 III.17

Ce mécanisme réactionnel peut expliquer la sélectivité observée avec le gaz précurseur du silicium DCS par Sedgwick [81] pour des températures élevées (>800°C). De plus, Hobbs [82] montra plus récemment une forte dégradation de l'oxyde par le précurseur de silicium

 $Si_2H_6$  alors qu'en présence seulement de  $Cl_2$  et sous atmosphère hydrogénée, l'oxyde ne se dégradait pas.

## III.2 Les paramètres extrinsèques

Les mécanismes de la sélectivité sont sensibles à de nombreux paramètres. Nous exposons en deux parties, paramètres extrinsèques séparés des paramètres intrinsèques, ceux qui nous semblent les plus sévères dans l'obtention de la sélectivité. De plus, certains paramètres extrinsèques (nature diélectrique, taux d'ouverture...) seront imposés et conditionneront le choix des paramètres intrinsèques (température, pression partielle d'HCl injectée...).

### III.2.1 Le diélectrique utilisé

Peu d'articles de la littérature traitent de l'effet de la nature proprement dite du diélectrique sur la sélectivité des procédés. Dans nos expériences, nous avons utilisé deux types de diélectrique recouvrant partiellement nos plaques : nous avons comparé des dépôts sélectifs au travers d'un masque dur d'oxyde thermique (SiO<sub>2</sub>) et de nitrure de silicium (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). Il s'est avéré que pour les mêmes conditions de dépôt, le nitrure était moins sélectif que l'oxyde. Ainsi, la figure 7 compare deux clichés MEB de dépôt de silicium multicouches réalisés avec la même chimie. Seule la nature du masque dur d'oxyde est sélectif alors que celui réalisé à travers le masque dur de nitrure a perdu la sélectivité au cours du procédé. En effet, on peut constater aisément la présence de grains polycristallins sur le diélectrique, dont



**Figure 7 :** Exemple de dépôt de silicium en multicouches sélectif sur oxyde et non sélectif sur nitrure. La température de dépôt, de 800°C, et la chimie utilisée,  $P_{DCS}$ =44mTorr,  $P_{HCI}$ =18mTorr et  $P_t$ =15Torr, sont identiques pour les deux types de plaque dont seule la nature du masque dur diffère.

la taille augmente d'autant plus que leur position est éloignée de la zone active. Fitch [83] avance deux hypothèses concernant la meilleure sélectivité de l'oxyde par rapport au nitrure. La première réside dans la densité des liaisons chimiques en surface, plus importante dans le cas du nitrure que dans le cas de l'oxyde. La seconde est basée sur la différence de réactivité chimique entre les deux matériaux.

#### III.2.2 Le taux d'ouverture

Le taux d'ouverture représente le rapport entre la surface de silicium constituant les zones de dépôt, appelées aussi zones actives, avec la surface totale de la plaque. Ainsi, plus il y a de surface de diélectrique, plus il y a de sites d'adsorption possibles sur celui-ci (valeur cependant faible par rapport aux zones actives) et moins il y a de consommation de gaz par rapport aux zones actives. Cette diminution de la consommation des réactifs a pour effet de créer des zones de surconcentrations au dessus des diélectriques. Ainsi, plus la valeur de la surconcentration est forte, plus le temps d'incubation t<sub>i</sub> diminue, dégradant les conditions de sélectivité. Nous verrons dans la section « effet de charges », que les taux d'ouvertures de faible valeurs sont responsables d'une forte modification des mécanismes et cinétiques des dépôts.

#### III.2.3 Le nettoyage et la préparation de surface

Les traitements chimiques que subit la plaque lors des nettoyages pré-épitaxie sont ajustés de telle sorte à ne pas dégrader ou rendre rugueuse de manière anormale la surface des diélectriques  $SiO_2$  ou  $Si_3N_4$ . En effet une trop forte rugosité constituerait une augmentation certaine des sites d'adsorption et modifierait par conséquent la sélectivité. Cependant, si le nettoyage n'est pas efficace, les résidus chimiques en surfaces peuvent altérer la qualité de notre épitaxie sélective en offrant de nouveaux sites possibles d'adsorption.

Un traitement pré-épitaxie supplémentaire qui pourrait influencer la sélectivité est le recuit sous hydrogène dans le réacteur. Au cours de cette étape, le SiO<sub>2</sub> peut être gravé selon la réaction suivante :

$$H_{2(g)} + SiO_2 \leftrightarrow SiO_{(g)} + H_2O_{(g)}$$
 III.18

Nous avons observé que lorsque le budget thermique était important (1min à 1100°C) et pour une épaisseur d'oxyde faible (7nm), la surface de celui-ci diminuait. En effet sous l'influence de la température, les bords de l'oxyde se sont rétractés, probablement à cause de la réduction de la silice par le silicium cristallin, diminuant ainsi la surface du diélectrique et augmentant pas conséquent celle de la zone active. Cette variation de la surface de la plaque entraine, si elle est importante, des modifications du comportement du dépôt avec une chimie inadaptée à ce changement de configuration. En revanche nous n'avons pas constaté de modification de la surface du diélectrique lorsque celui-ci était relativement épais (20nm) ou lorsque le budget thermique était abaissé (1min à 900°C).

D'après Zhong, la réduction du SiO<sub>2</sub> par le germanium est un mécanisme supplémentaire à considérer avec les réactions suivantes [84] :

$$GeH_{4(g)} + \underline{\rightarrow} \underline{Ge} + 2H_{2(g)}$$
 III.19

$$\underline{Ge} + SiO_2 \to GeO_2 + \underline{Si}$$
 III.20

$$GeO_2 + \underline{Ge} \rightarrow 2GeO_{(g)} +$$
 III.21

En effet au cours de ses expériences, il a obtenu des films de SiGe sélectifs sans adition de HCl dans le système DCS/GeH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> avec comme conditions expérimentale une température réduite et une faible pression. Il attribue la sélectivité à la présence de GeH<sub>4</sub> dans la phase gazeuse qui générerait la formation de l'espèce GeO très volatile.

### *III.3 Les paramètres intrinsèques*

#### III.3.1 La température

La température joue un rôle dans le recouvrement surfacique par l'intermédiaire des valeurs des constantes de réaction d'adsorption et de désorption des espèces. En effet à haute température les cinétiques d'adsorption et de désorption sont très rapides et le recouvrement surfacique des espèces hydrogénées et chlorées est quasi inexistant. Les radicaux de silicium ont donc une probabilité plus importante de s'adsorber ce qui se traduit par une augmentation du taux de croissance dans les zones actives et par une augmentation de la densité de nucléii sur le diélectrique, signe d'une perte de sélectivité.

Si l'on veut effectuer une étude sur une large plage de température, la sélectivité se révèle être un critère principal ; il est alors judicieux d'optimiser la sélectivité à la plus haute température et de réduire par la suite la température. Une difficulté supplémentaire s'ajoute ici, car avec la réduction de la température, nous avons inévitablement une réduction du taux de croissance. Si celui-ci s'avère trop faible, nous pouvons alors avoir un temps d'incubation  $t_i$  trop court par rapport au temps de dépôt nécessaire, et donc avoir une perte de sélectivité.



**Figure 8 :** Une température plus élevée correspond à un recouvrement des espèces hydrogénées et chlorées sur la silice bien plus faible. Une structure multicouches de silicium déposée sélectivement à 800°C (a) présente à 850°C (b) quelques grains polycristallins sur l'oxyde, signe d'une perte de sélectivité. La chimie entre les deux températures reste identique.

## III.3.2 Le couple temps et épaisseur de dépôt

Selon la remarque précédente, plus le dépôt sera long et/ou épais, plus la valeur du temps d'incubation devra être importante et par conséquent plus la probabilité de nucléation du silicium sur le diélectrique sera forte.



**Figure 9 :** Perte de sélectivité au cours de deux dépôts multicouches de  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$ . En augmentant la cinétique de dépôt, nous arrivons à jouer sur la valeur du temps d'incubation  $t_i$  et par conséquent sur la sélectivité de notre procédé. Ainsi pour l'image **a**, le dépôt n'est plus sélectif à partir du second film de  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$  déposé alors que dans le cas de l'image **b**, ce n'est qu'au cours du troisième film que l'on perd la sélectivité.

## III.3.3 Le choix de la quantité d'HCl injecté dans la phase gazeuse

L'ajout d'HCl dans la phase gazeuse contribue fortement à l'obtention d'une bonne sélectivité. Cependant l'ajout d'HCl dans la phase gazeuse correspond aussi à ajouter de nouveaux paramètres à notre système. Depuis les travaux étendus de Borland et Drowley [1],

et malgré certains progrès apportés dans la compréhension des mécanismes de sélectivité, cités ci-dessus, aucune modélisation propre aux procédés sélectifs ne fut proposée. Le dépôt sélectif reste actuellement un procédé complexe, avec un nombre de paramètres importants et du fait de la diversité des expériences et des conditions expérimentales, toute comparaison est difficile. C'est pourquoi nous abordons cette partie de manière assez qualitative.



**Figure 10 : a.** Evolution du taux de croissance d'une surface de silicium d'orientation (001), déposé à 750°C à l'aide d'un précurseur de silane (SiH<sub>4</sub>), en fonction de la pression partielle d'HCl. La pression partielle de silane et la pression totale sont respectivement égales à 35mTorr et 15Torr. **b.** Mêmes courbes pour des températures de 750°C, 800°C et 850°C, obtenues avec un précurseur DCS dont la pression est égale à 35mTorr. La pression totale est de 15Torr. **c.** Comparaison des diagrammes d'Arrhenius du taux de croissance d'une surface de silicium d'orientation (001) obtenus sans addition d'HCl (P<sub>HCl</sub>=0Torr) et avec une pression partielle d'HCl de 17,5mTorr. La pression totale sont égales à 35mTorr et 15Torr, respectivement. Dans chaque cas, on constate une diminution du taux de croissance avec l'introduction de l'HCl dans la phase gazeuse.

Expérimentalement, nous avons observé que l'ajout d'HCl dans la phase gazeuse ralentissait significativement le taux de croissance du matériau (cf. fig. 10 & 11.c). De plus, le ralentissement est d'autant plus important que la pression partielle d'HCl augmente (cf. fig. 10.a & 10.b). Le premier point à vérifier est de savoir si la cinétique de croissance résultant du système DCS/HCl (GeH<sub>4</sub>) résulterait d'une simple somme entre la cinétique de croissance du matériau sans addition d'HCl et la cinétique de gravure par l'HCl du matériau. Nos résultats expérimentaux ne nous permettent pas de conclure sur ce point. En effet nos gravures du silicium (cf. chap. II et IV) s'effectuent à forte pression partielle d'HCl ce qui correspond à des valeurs au-dessus de la gamme de celles requises concernant la pression partielle d'HCl nécessaire à la sélectivité. Cependant nous nous baserons sur les travaux effectués par Jerrier [75] et Ribot [85] dans lesquels la diminution du taux de croissance du matériau observée avec l'élévation de la pression d'HCl, n'est pas la résultante d'une combinaison linéaire entre la cinétique de croissance du matériau liée au DCS (GeH<sub>4</sub>) et la cinétique de gravure par l'HCl.

Une hypothèse expliquant la diminution à basse température du taux de croissance avec l'augmentation de la pression partielle d'HCl, est de considérer que l'augmentation de la pression partielle d'HCl entraine une élévation de la couverture en surface par les espèces hydrures et chlorées, limitant ainsi le dépôt. Une autre hypothèse avancée dans la littérature, concerne l'impact de l'HCl dans la phase gazeuse. En effet, à haute température, l'HCl réagirait en phase gazeuse avec le SiCl<sub>2</sub> provenant de la pyrolyse du DCS [73] selon la réaction suivante :

$$SiCl_{2(g)} + HCl_{(g)} \rightarrow SiHCl_{3(g)}$$
 III.22

Classen et Bloem ont montré que la réaction de dissociation du SiHCl<sub>3</sub> est relativement lente. Ce radical de silicium très stable participerait peu au dépôt dans le domaine des températures étudiées. Selon l'équation III.22, l'HCl permettrait de moduler la pression partielle de SiCl<sub>2</sub> qui est considéré comme le principal précurseur de dépôt de silicium à haute température. Ces remarques sont en accord avec les résultats expérimentaux reportés dans la littérature et réalisés dans des conditions expérimentales assez proches des nôtres [74, 85-86]. Ces auteurs émettent l'hypothèse selon laquelle l'addition d'HCl aurait pour effet de retenir dans la phase gazeuse préférentiellement le silicium sous la forme d'espèce chlorée thermodynamiquement plus stable que les espèces provenant du germane et, par conséquent, diminuerait donc le nombre de molécules de silicium pouvant s'adsorber sur la surface. La figure 11.a représente la variation de la teneur en germanium de l'alliage  $Si_xGe_{1-x}$ en fonction de la pression partielle d'HCl. Les pressions partielles de germane et de DCS sont fixées à 1,6mTorr et 35mTorr pour une température de 700°C et 0,4mTorr et 35mTorr pour une température de 750°C, respectivement. On constate alors que la composition en germanium de l'alliage  $Si_xGe_{1-x}$  augmente sensiblement avec l'élévation de la pression partielle d'HCl.



**Figure 11 : a.** Variation de la teneur en germanium de l'alliage  $Si_xGe_{1-x}$  en fonction de la pression partielle d'HCl. Les pressions partielles de germane et de DCS sont fixées à 1,6mTorr et 35mTorr pour une température de 700°C et 0,4mTorr et 35mTorr pour une température de 750°C. La pression totale est de 15Torr. **b.** Comparaison de l'ajustement de la pression partielle de germane en fonction de la température pour une teneur en germanium fixée à 20% lorsque le dépôt s'effectue sans addition d'HCl et lorsque la pression partielle d'HCl est de 26mTorr. La pression partielle de DCS et la pression totale sont fixées à 35mTorr et 15Torr pour l'ensemble des dépôts. La pression totale est de 15Torr. **c.** Comparaison des diagrammes d'Arrhenius du taux de croissance d'une surface de Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub> d'orientation (001) obtenus sans addition d'HCl (P<sub>HCl</sub>=0Torr) et avec une pression partielle d'HCl de 26mTorr. La pression partielle de DCS et la pression totale sont fixées a 35mTorr et la pression totale sont égales à 35mTorr.

La figure 11.b. compare l'ajustement de la pression partielle de germane en fonction de la température pour une teneur en germanium fixée à 20% lorsque le dépôt s'effectue sans addition d'HCl et lorsque la pression partielle d'HCl est de 26mTorr. La pression partielle de DCS et la pression totale sont fixées à 35mTorr et 15Torr pour l'ensemble des dépôts. La relation linéaire entre la pression partielle de germane et la température obtenue avec une pression partielle de 26mTorr est différente de celle obtenue sans addition d'HCl : ainsi, dans les conditions expérimentales présentées, pour une augmentation de la température de 50°C, il faut ajouter 0,175mTorr de germane à la valeur précédente, comparée à 0,860mTorr de germane sans addition d'HCl, ce qui revient à ajouter cinq fois moins de germane lorsque le dépôt s'effectue avec addition d'HCl (26mTorr) comparé à un dépôt sans addition d'HCl. L'incorporation du germanium est très affectée par l'élévation de la pression partielle d'HCl dans la phase gazeuse. En effet à 650°C, le rapport de la pression partielle de germane par la pression partielle du DCS est égal à 0,025 lorsque la pression partielle d'HCl ajoutée est non nulle contre 0,057 lorsque celle-ci est nulle. A 750°C, ce rapport est toujours plus faible pour le premier cas avec 0,035 avec addition d'HCl contre 0,106 sans addition d'HCl. Ainsi, il semblerait que la présence du chlore en surface jouerait un rôle important dans l'incorporation du germanium : comparé à un atome de silicium, un atome de germanium faciliterait plus aisément la désorption du chlore offrant ainsi un site d'adsorption pour les radicaux de silicium et germanium. Par conséquent, plus le recouvrement surfacique est important, meilleure est l'incorporation du germanium. A haute température, nous pouvons faire la même remarque que dans le cas du silicium : l'HCl désorbé provenant de la décomposition en surface d'un radical de silicium pourrait réagir avec le GeCl<sub>2</sub> selon l'équation III.15 (en remplacant le terme Si par Ge). En effet, selon Vescan [77], le radical chloré de germanium majoritaire à haute température serait GeCl<sub>2</sub> et pourrait dans nos conditions de dépôt être « retenu » dans la phase gazeuse par l'HCl. Cependant il est admis que les réactions en phase gazeuse ont une très faible probabilité d'avoir lieu à basse pression et à des températures inférieures à 700°C. Selon Ribot [85], la diminution du taux de croissance observée lors de l'addition d'HCl dans la phase gazeuse, due à un plus fort recouvrement surfacique par les espèces H et Cl et donc à une occupation plus importante des sites d'adsorption par ces mêmes espèces, impliquerait une plus faible consommation des radicaux (GeH<sub>4</sub> et DCS). L'appauvrissement de la phase gazeuse est moins marqué, phénomène d'autant plus sensible pour le germane dont le taux de décomposition est plus important. En conséquence, la composition en germanium augmente avec l'augmentation de la pression partielle d'HCl.

L'ajout d'HCl dans la phase gazeuse a pour principaux effets le ralentissement des cinétiques de croissance pour les deux matériaux et l'augmentation de l'incorporation du germanium dans le réseau cristallin. Les origines de ces phénomènes sont dans le premier cas une couverture plus importante en surface des espèces chlorées et hydrogénées, valable pour les basses températures et une possible réaction dans la phase gazeuse et à haute température du SiCl<sub>2</sub> (GeCl<sub>2</sub>) avec l'HCl donnant un produit chloré stable participant peu à la croissance. L'augmentation de l'incorporation du germanium dans le réseau cristallin trouve quant à lui son origine dans un effet catalytique du germanium qui favoriserait la désorption du chlore au profit d'une meilleure incorporation. Ces hypothèses se confirment par la valeur des énergies d'activation extraites à basse température pour les deux matériaux. En effet, les énergies d'activation sont bien plus élevées en présence d'HCl, signe d'une activité importante des produits provenant de ce même gaz.

E <sub>a</sub> (kcal.mol <sup>-1</sup> )	P <sub>HCI</sub> =0	P <sub>HCI</sub> =0,5.P <sub>DCS</sub>
Silicium	60,0	95,4
Si <sub>0,8</sub> Ge <sub>0,2</sub>	59,8	97,7

**Tableau 3 :** Comparaison des énergies d'activation du silicium et de l'alliage  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$  obtenues sans HCl et avec addition d'HCl dans la chimie de dépôt.

# **IV.** EFFETS DE CHARGE

Lors de dépôts de silicium ou de l'alliage  $Si_xGe_{1-x}$ , il est difficile de reproduire les caractéristiques du dépôt à l'identique en chaque point de la plaque tout en conservant la chimie lorsque la configuration de la plaque change, en particulier lorsque la répartition et la taille des zones actives sont non homogènes. En effet les épaisseurs et la teneur en germanium de l'alliage varient entre un dépôt effectué sur pleine plaque et un dépôt effectué sur une plaque à motifs et varient au sein même d'une plaque à motifs lorsque les tailles et la densité des zones actives diffèrent. Ces phénomènes, particulièrement remarquables lors de dépôts sélectifs, sont appelés « effets de charge » (de l'anglais « loading effect ») et sont classés en deux catégories : « les effets de charge globaux » qui représentent la variation des caractéristiques d'un dépôt (taux de croissance et teneur en germanium de l'alliage) en fonction du type de plaque (présence et nature du diélectrique, taux d'ouverture) et « les effets de charges locaux» qui représentent la variation des cinétiques de croissance au sein même

d'une plaque voire au sein même d'une puce. D'une manière générale, les effets de charge sont dus principalement à deux phénomènes : un phénomène thermique et un phénomène chimique.

### IV.1 Mécanismes physico-chimiques

La contribution thermique est liée au mode de chauffage de la plaque et au mode de contrôle de la température de dépôt à l'intérieur du réacteur. Le contrôle de la température s'effectue de manière indirecte, à l'aide d'un pyromètre qui vise et mesure l'émissivité de la face inférieure du suscepteur sur lequel est posée la plaque à procéder. La température de consigne sera donc celle du suscepteur, température qui peut être différente de celle de la surface de la plaque. En effet, le chauffage de celle-ci s'effectue par une série de lampes halogènes en tungstène (cf. chap. I) assurant un transfert thermique principalement par radiation. Dans cette configuration, l'émissivité de la surface de la plaque et donc par conséquent sa température réelle, varie si la surface est entièrement faite de silicium ou si elle est partiellement recouverte de matériaux diélectriques. Il est alors difficile de connaître la température réelle de la surface de la plaque, qui pour une même température de consigne, peut varier en fonction de sa nature. Fellous [87] démontra que le taux de croissance du silicium et de l'alliage Si<sub>0.75</sub>Ge<sub>0.25</sub> était plus élevé de 22% et 16%, respectivement, sur une plaque avant l'émissivité d'une surface vierge de silicium que sur une plaque recouverte presque entièrement d'oxyde (99%). La gamme de température balayait une zone de 600°C à 750°C et les conditions expérimentales étaient relativement proches des nôtres (SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> (GeH<sub>4</sub>), P<sub>t</sub><100Torr). Il en résulterait qu'une surface de silicium serait légèrement plus chaude, de 6°C dans ces conditions, qu'une surface recouverte d'oxyde. On peut donc s'attendre à des variations de taux de croissance relativement importante en chimie chlorée, chimie hautement sensible à la température, lorsque l'on effectue un même dépôt sur une plaque vierge ou sur une plaque à motifs ou encore lorsque l'émissivité diffère d'un diélectrique à un autre.

Le cliché MEB de la figure 12.a montre par exemple, une augmentation non voulue du taux de croissance lors d'un dépôt de silicium multicouches ; le premier film étant le plus fin et le dernier film étant le plus épais. Cette augmentation est attribuée à une légère perte de sélectivité au cours du dépôt, visible par la présence de petits grains sur la surface du diélectrique (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). Ces grains dont la densité augmente au cours du dépôt, recouvrent

partiellement la surface et modifient constamment l'émissivité de la plaque. Dans ce cas la température réelle de la surface est supposée augmenter légèrement en fonction de l'élévation de la densité des grains, alors que la température du suscepteur reste constante. Ainsi, en chimie chlorée et dans nos conditions de dépôt, une variation positive de 5°C entrainerait une augmentation conséquente du taux de croissance allant de 15% à 50% selon le précurseur de silicium utilisé et la quantité d'HCl injectée. En effet, l'utilisation du silane (SiH<sub>4</sub>) comme précurseur de silicium lors de dépôts sélectifs, demande un ratio  $P_{HCl}/P_{SiH4}$  bien plus élevé que dans le cas d'une utilisation du DCS, rendant ainsi la cinétique de dépôt plus sensible aux variations de température. Enfin, notons aussi que cet effet peut être accentué par une perte de sélectivité de la chambre de dépôt. Selon le même principe, lors de nos dépôts, si le matériau recouvre les murs de l'enceinte, la température de la chambre aura tendance à augmenter ce qui modifie les cinétiques de réaction de surfaces et donc les caractéristiques de notre dépôt.

La contribution chimique, quant à elle, résulte de tout ce qui n'est pas lié à la température et regroupe les phénomènes chimiques suivants; appauvrissement ou sursaturation de la phase gazeuse et diffusion des espèces dans la phase gazeuse ou en surface. Ces phénomènes qui influent considérablement sur les mécanismes d'adsorption et désorption des espèces ont pour origine une forte différence de taux de croissance entre deux zones, zone diélectrique et zone active ou encore zone active monocristalline et zone de croissance polycristalline. En effet, ces zones engendrent des variations spatiales de la concentration des espèces réactives, modifiant par conséquent le taux de croissance localement.



Figure 12 : Variation du taux de croissance (a.) suite à une légère perte de sélectivité qui entraine un recouvrement partiel de la surface du diélectrique par des grains polycristallins de silicium, ce qui modifie l'émissivité et par conséquent la température de surface. b. Perte de sélectivité lors d'un dépôt multicouches. La surconcentration des gaz lorsque le dépôt est sélectif est bien visible par le biais de l'épaisseur des deux premiers films déposés sélectivement.

CHAPITRE III

### IV.2 Résultats expérimentaux

La figure 13 montre la variation du taux de croissance du silicium et de l'alliage Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub> lors de dépôts effectués sur pleine plaque et sur plaque ayant un taux d'ouverture de 22%. Pour les deux types de plaques et pour les matériaux respectifs, la même chimie fut utilisée, à savoir une pression partielle de DCS de 35mTorr, une pression totale de 15Torr et un ajustement de la pression partielle de germane à chaque température pour obtenir une teneur en germanium fixe de 20%. Ainsi, pour les deux matériaux, on constate une augmentation du taux de croissance lorsque l'on dépose le matériau sélectivement sur une plaque de 22% de taux d'ouverture. De nombreux auteurs [74, 77, 88] ont attribué cette augmentation caractéristique du taux de croissance à la présence dans la phase gazeuse, d'une variation spatiale de la concentration des espèces réactives due à la discontinuité de la nature de la surface. Les zones de consommation des gaz, comme les zones actives, associées aux zones de non consommation (zones diélectriques) créent des gradients de pression partielle qui engendrent une diffusion latérale en phase gazeuse des espèces réactives du diélectrique vers les zones actives. En conséquence, la pression partielle locale au dessus des zones actives augmente ce qui a pour effet d'augmenter le taux de croissance.

Concernant l'alliage  $Si_xGe_{1-x}$ , lorsque la chimie est ajustée pour obtenir un dépôt à 20% sur pleine plaque, celui-ci se retrouve avoir une plus forte composition en germanium lorsqu'il s'effectue, tout en conservant la chimie, sur une plaque de 22% de taux d'ouverture. A basse température, 600°C, la teneur en germanium passe de 20% à 22% lorsque la surface de dépôt passe de 100% à 22% d'ouverture et cette augmentation est accentuée à plus haute



**Figure 13 :** Comparaison du taux de croissance du plan cristallin (001) du silicium (**a**.) et de l'alliage  $Si_xGe_{1-x}$  (**b**.) effectuée sur deux types de plaque : un dépôt effectué sur pleine plaque et un dépôt effectué sur une plaque dont le taux d'ouverture est de 22%.

température, 750°C, avec une teneur proche de 25%. Selon Kamins [74], entre 600°C et 750°C, l'incorporation du germanium est principalement limitée par le transport dans la phase gazeuse des radicaux de germanium, c'est-à-dire que leur diffusion de la phase gazeuse vers la surface de silicium est régie par le gradient de la pression partielle de ces radicaux. Ce gradient est responsable, comme nous venons de le voir, de l'augmentation locale de la pression partielle. D'autre part, dans ces conditions, l'incorporation du silicium est principalement limitée par les réactions de surface. En conséquence, le gradient de pression partielle responsable de la diffusion latérale des radicaux de silicium est plus faible et donc l'augmentation locale de la pression partielle de la pression partielle de la gression partielle de ces radicaux de silicium est plus faible. Enfin, dans cette gamme de température, on suppose que la surface est quasi saturée avec des molécules adsorbées d'hydrogène et de chlore qui favorisent l'incorporation du germanium par rapport au silicium. Ces phénomènes sont à l'origine de l'augmentation de la teneur en germanium et de l'augmentation du taux de croissance de l'alliage.

La figure 14 compare le taux de croissance du silicium et de l'alliage SiGe lors de dépôts effectués sur une plaque de 1% et 22% de taux d'ouverture. Pour conserver le caractère sélectif du dépôt, nous avons injecté une certaine quantité d'HCl dans la phase gazeuse. Ainsi la pression partielle de DCS et d'HCl sont respectivement de 35mTorr et 17mTorr pour une pression totale de 15Torr. La pression partielle de germane est toujours ajustée en fonction de la température.



**Figure 14 :** Comparaison du taux de croissance du plan cristallin (001) du silicium (**a**.) et de l'alliage  $Si_xGe_{1-x}$  (**b**.) effectuée sur deux types de plaque : un dépôt effectué sur une plaque dont le taux d'ouverture est de 22% et un dépôt effectué sur une plaque dont le taux d'ouverture est de 1%.

La figure 14.a montre que le taux de croissance du silicium est plus faible sur la plaque à 1% de taux d'ouverture que sur la plaque à 22% de taux d'ouverture. Nous proposons deux hypothèses justifiant un tel comportement. La première consiste à considérer, comme dans le cas de la figure 13, une surconcentration au dessus des zones actives de petite taille résultant d'une consommation quasi nulle des gaz au dessus des grandes zones de diélectrique. Seulement, le taux d'ouverture étant faible (1%), pour obtenir une bonne sélectivité du dépôt, nous devons introduire une quantité non négligeable d'HCl dans le bâti (17mTorr). Au dessus des petites zones actives, nous avons donc une surconcentration des radicaux de silicium mais aussi une surconcentration d'HCl. La pression partielle locale d'HCl augmentant, il en résulte un recouvrement surfacique des espèces adsorbées H et Cl plus important, soit une occupation plus élevée par ces mêmes espèces des sites d'absorption ce qui entraine par conséquent une diminution du taux de croissance du silicium. La deuxième hypothèse émise pour justifier ce comportement de la cinétique est de comparer la dimension des zones diélectriques à la longueur de diffusion en phase gazeuse des espèces réactives. Ainsi, lorsque les zones de diélectrique ont une dimension supérieure à la longueur de diffusion des espèces réactives, il y a appauvrissement des gaz, soit diminution de la pression partielle locale et donc diminution du taux de croissance. Cet effet est remarquable dans le cas d'une utilisation du DCS comme précurseur de silicium car les radicaux présents dans la phase gazeuse sont majoritairement le SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et le SiCl<sub>2</sub>, molécules de masses atomiques élevées, égales à 100 et 98g.mol<sup>-1</sup> respectivement, ce qui entraine par conséquent une plus faible longueur de diffusion comparée aux valeurs des radicaux dérivés du SiH<sub>4</sub> (loi de Graham).

La figure 14.b montre, au contraire, que le taux de croissance de l'alliage SiGe est plus fort sur la plaque à 1% de taux d'ouverture que sur la plaque à 22% de taux d'ouverture. En considérant la première hypothèse, la pression partielle locale de germane (ou des espèces réactives dérivées) augmente aussi (tout comme celle de DCS et d'HCl) impliquant un accroissement de la cinétique d'adsorption et désorption des espèces chimiques et entrainant par conséquent une augmentation du taux de croissance et de la teneur en germanium (non représentée sur la figure) de l'alliage SiGe. Selon la seconde hypothèse, nous pouvons considérer que lorsque l'on injecte du germane dans la phase gazeuse, ce précurseur peut se décomposer en toute espèce de la forme GeX<sub>n</sub>, avec X qui peut être soit un atome de chlore soit un atome d'hydrogène et n qui peut prendre les valeurs de 1 à 4. Les composés GeH<sub>n</sub> ont alors une masse atomique proche de celle d'un atome de germanium, 72g.mol<sup>-1</sup>, ce qui leur

confère une plus grande longueur de diffusion dans la phase gazeuse par rapport aux molécules SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et SiCl<sub>2</sub>, réduisant ainsi l'appauvrissement de la phase gazeuse au dessus des zones actives de petite taille. D'autres auteurs confirmeraient dans la littérature cette seconde hypothèse. Par exemple, Menon [89] montra qu'en chimie hydrure, les dépôts sélectifs de silicium utilisant un précurseur silane SiH<sub>4</sub> augmenté d'une certaine quantité d'HCl ne conduisaient pas à des variations du taux de croissance en fonction de la taille des zones actives et ce dans les mêmes conditions expérimentales que nos dépôts. Sur le même principe, une molécule de silane étant bien plus légère qu'une molécule de DCS, 32g pour 100g respectivement, sa longueur de diffusion dans la phase gazeuse est plus importante ce qui réduit considérablement l'appauvrissement local de la phase gazeuse.

### **IV.3** Conclusion

Pour s'affranchir des effets de charges lors de nos dépôts, nous pouvons alors jouer soit sur le choix des précurseurs de silicium soit sur les conditions de dépôt. Dans le premier cas, l'utilisation du silane est cependant peu fréquente lors de dépôts sélectifs car, d'une part, comparé au DCS, il est plus difficile d'obtenir une bonne sélectivité en utilisant le silane comme précurseur, et ce même avec ajout d'HCl, et d'autre part, pour conserver la sélectivité lors des dépôts à base de silane, il faut introduire une forte quantité d'HCl dans la phase gazeuse, ce qui réduit considérablement la cinétique des dépôts et n'est donc pas souhaitable lors de procédés industriels. Deux autres méthodes permettant de s'affranchir des effets de charge sont dépendantes du choix des conditions expérimentales. Premièrement, il est possible d'augmenter la longueur de diffusion des radicaux en réduisant la pression totale du dépôt. La deuxième méthode, beaucoup plus courante, consiste à injecter du HCl dans la phase gazeuse pour éviter la création d'un gradient de concentration et donc l'augmentation locale de la pression partielle des radicaux. En effet, les espèces chlorées limitent l'adsorption des radicaux en surface et retiennent les espèces réactives dans la phase gazeuse, diminuant ainsi la diffusion latérale. L'ajout d'HCl réduit donc les cinétiques de croissance ce qui permet alors de passer d'un régime de croissance contrôlé par le transport dans la phase gazeuse à un régime de croissance gouverné par les cinétiques de surface. De nombreux auteurs [77, 86, 90], ont observé une croissance uniforme lorsque le régime était gouverné par les cinétiques de surface. Notons que ce dernier point peut être atteint en diminuant la température de dépôt mais ceci diminue la qualité cristalline des matériaux déposés.

# V. FACETTAGE EN EPITAXIE SELECTIVE

# V.1 Introduction

Un des défis rencontré lors de l'étape d'une épitaxie sélective, outre le dépôt uniforme que nous venons de discuter, demeure le contrôle de la morphologie du dépôt et en particulier celui du facettage. En effet, l'évolution constante de la densité d'intégration requiert une meilleure compréhension et un meilleur contrôle de ce phénomène. Il faut noter que, le facettage peut être soit encouragé et utilisé dans le but d'améliorer les performances électriques des dispositifs (« folded devices ») [91], soit minimisé et supprimé comme dans la technologie SON (Silicon On Nothing). Le premier cas est présenté en complément dans l'annexe 1. Le deuxième cas, illustré sur la figure 15, symbolise un problème technologique récurrent. En effet, la figure 15 représente un exemple de facettage observé lors de l'étape d'épitaxie d'un empilement bicouche SiGe sur Si réalisé à partir d'un procédé standard sélectif de la technologie SON [92]. Lors de l'épitaxie sélective, le facettage est ainsi responsable de la réalisation de films localement non uniformes et par conséquent de la perte de la morphologie de la surface initiale. Dans la structure illustrée sur la figure 15, l'empilement bicouche original SiGe sur Si est transformé en une structure SOI (Silicon On Insulator) localisée. Cette structure finale est réalisée grâce à la gravure sélective de la couche sacrificielle de l'alliage SiGe suivie d'un dépôt d'un matériau diélectrique dans la cavité ainsi formée. Dans le cas présent, le facettage du film de l'alliage SiGe s'étend au film de silicium créant une structure non uniforme ce qui rend l'accès à la gravure sélective plus difficile. Par conséquent, le facettage est devenu une caractéristique importante des couches épitaxiées dans ce type d'application.

Dans cette partie du chapitre, le facettage apparaissant et se développant lors des dépôts sélectifs est étudié en fonction du matériau (Si et  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$ ), des conditions expérimen-



**Figure 15:** Empilement bicouche SiGe sur Si composant l'étape d'épitaxie sélective de l'application technologique SON (Silicon On Nothing). L'image MET (Microscopie Electronique à Transmission) révèle le facettage de la structure en bord de zone active.

-tales de dépôt (chimie utilisée et température) et de la configuration des échantillons (masque dur  $SiO_2$  ou  $Si_3N_4$ ). Les résultats obtenus sont ensuite interprétés dans le but de déterminer les causes profondes de ce phénomène et d'utiliser les conclusions pour prédire le facettage dans différentes configurations.

## V.2 Détails expérimentaux.

Les épitaxies sélectives ont été réalisées sur une surface de silicium d'orientation cristalline (001) à travers un masque dur de 22% de taux d'ouverture et ce sur une large plage de température. L'alignement des motifs est parallèle à la direction <110>. Dans le but de caractériser l'influence de la nature des diélectriques lors du facettage, deux types de plaques ont été fabriqués dont seule la nature du diélectrique diffère. Le premier type de plaque est constitué d'un masque dur de 7nm d'épaisseur d'oxyde thermique (SiO<sub>2</sub>) et le second est constitué d'un masque dur de 20nm d'épaisseur de nitrure de silicium (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) déposé sur 20nm d'épaisseur d'oxyde (TEOS).

La structure globale est composée de films de silicium (ou  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$ ) de 50 à 60nm d'épaisseur alternés avec des films minces de  $Si_{0,9}Ge_{0,1}$  (ou Si) de 5 à 10nm d'épaisseur. Ces films minces constituent des marqueurs qui mettent en évidence la formation et la propagation des facettes au cours de la succession des dépôts. Ils permettent aussi la mesure des cinétiques de croissance des plans cristallins observés. L'épaisseur et la teneur en germanium des marqueurs  $Si_{0,9}Ge_{0,1}$  ont été réduites afin de limiter leur influence possible sur la croissance. Pour les deux types de plaques (masque dur  $SiO_2$  et  $Si_3N_4$ ) et pour un matériau donné (Si ou  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$ ), un procédé strictement identique a été utilisé.

Dans le but de comparer l'influence des précurseurs de silicium sur le facettage, deux chimies sélectives ont été utilisées pour déposer les matériaux : une chimie chlorée à base de DCS ( $H_2/HCl/SiH_2Cl_2$  (GeH<sub>4</sub>)) et une chimie hydrure à base de SiH<sub>4</sub> ( $H_2/HCl/SiH_4$  (GeH<sub>4</sub>)). Les films de silicium ont été élaborés entre 700°C et 850°C, tandis que les films de l'alliage Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub> ont été fabriqués en utilisant la même chimie avec un ajout de germane (GeH<sub>4</sub>), entre 600°C et 750°C. Dans ce dernier cas, le flux de germane a été ajusté à chaque température de dépôt pour compenser les variations de la teneur en germanium selon la température et maintenir ainsi une teneur nominale à 20% de germanium pour chaque film.

L'ensemble des conditions expérimentales utilisées lors de l'étude du facettage en épitaxie sélective est résumé sur la figure 16. En chimie chlorée à base de DCS et pour le silicium, nous avons fixé pour toutes les températures, une pression partielle d'HCl inférieure à celle du DCS, condition optimale pour obtenir une bonne sélectivité et un taux de croissance non négligeable à toutes les températures étudiées. Il en est de même pour l'alliage Si<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub>, avec un ajustement de la pression partielle de germane à chaque température, et comme nous l'avons vu précédemment, plus la température est élevée, plus la pression de germane augmente. En revanche, la difficulté d'effectuer des dépôts sélectifs en chimie hydrure à base de silane donne lieu à une adaptation des conditions de dépôt pour chaque température étudiée ; la chimie n'est donc pas invariante en fonction la température avec une quantité d'HCl injectée qui est ajustée, à chaque température, pour conserver une excellente sélectivité et ne pas mettre en œuvre des temps de procédés trop longs lors des dépôts à basse température. Ainsi, pour les dépôts de silicium, la pression partielle d'HCl est constamment supérieure à la pression partielle de silane, et comme nous l'avons vu précédemment plus la température augmente, plus la pression partielle d'HCl augmente. Pour les dépôts de l'alliage, la pression partielle de silane est d'abord fixée puis les pressions partielles de germane et d'HCl sont ajustées afin de trouver le bon compromis entre sélectivité et taux de croissance relativement élevé. Dans ce dernier cas, la pression partielle de germane est constamment supérieure aux pressions partielles de silane et d'HCl. Notons enfin que, la pression partielle d'HCl est supérieure à la pression partielle de silane pour les dépôts de l'alliage à haute température.



**Figure 16:** Rapport des pressions partielles des différentes espèces chimiques nécessaires au dépôt. **a.** Comparaison entre les chimies pour le dépôt silicium. **b.** Dépôt de l'alliage  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$  avec une chimie à base de DCS et (**c.**) à base de silane.

### V.3 Résultats

#### V.3.1 <u>Etude morphologique</u>

La figure 17 présente un ensemble de clichés MEB d'une structure multicouches de silicium et de l'alliage Si<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub> déposée à haute et basse températures, sur une surface de silicium d'orientation cristallographique (001). Les dépôts ont été réalisés à travers deux masques durs : un masque dur d'oxyde  $(SiO_2)$  et un masque dur de nitrure de silicium  $(Si_3N_4)$ . A basse température, 650°C pour l'alliage et 750°C pour le silicium, la structure cristalline est de bonne qualité sur le plan d'orientation cristallographique (001) et ce sur une épaisseur totale de plus de 300nm, alors qu'elle est de très mauvaise qualité en bordure de la structure. En observant plus en détail, le premier film déposé semble présenter une facette (111) d'assez bonne qualité qui prend naissance en bord de zone active ce qui procure au film une morphologie (111)-(001), respectivement du bord vers le centre de la zone active. Ensuite, au cours du dépôt, la structure déborde sur le diélectrique et la croissance sur celui-ci semble être responsable du nombre important de défauts cristallins visibles sur les clichés MEB et ce quel que soit le matériau et le diélectrique considérés. La croissance dite latérale sur le diélectrique, à ces températures (basse température pour les deux matériaux) est sensiblement égale à l'épaisseur de la structure. Les cinétiques de croissance des plans cristallographiques présentent alors une certaine isotropie. Cependant, le nombre certains de défauts présents sur les plans d'orientation cristallographique (111) doit légèrement augmenter la cinétique de croissance en créant de nombreux sites d'adsorbtion additionnels. Enfin, une dernière remarque consiste à dire que la structure semble être moins défectueuse sur le masque dur d'oxyde que sur le masque dur de nitrure.

A haute température, 750°C pour l'alliage et 850°C pour le silicium, la structure épitaxiée globale de 300nm d'épaisseur possède une excellente qualité cristalline suivant le plan cristallographique (001) ainsi qu'une morphologie (111), (113) et (001) relativement bien marquée en bordure de dépôt. Pour le silicium, la facette (113) s'étend sur plus de 400nm avec de petites facettes (111) et (-111) (respectivement de haut en bas) qui effectuent la jonction entre la facette (113) et le diélectrique. Pour l'alliage, les deux facettes (113) et (111) bien visibles et de très bonne qualité pour le masque dur d'oxyde, présentent une extension comparable. En comparaison par rapport à la structure épitaxiée du silicium à haute température, la facette (113) des films de Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub> s'est rétrécie, alors que la facette (111) s'est étendue.



**Figure 17 :** Observations MEB en vue inclinée de coupes de dépôts sélectifs multicouches de l'alliage  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$  et de silicium réalisés à différentes températures et à travers les deux types de masques durs. Les quatre images du haut de tableau représentent les basses températures, respectivement 650°C et 750°C pour l'alliage Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub> et le silicium, et les quatre images du bas de tableau représentent les hautes températures, soit 750°C et 850°C pour l'alliage Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub> et le silicium.

Dans le cas du masque dur d'oxyde et pour les deux matériaux, le plan de jonction consiste systématiquement en un plan cristallin (-111). La situation est différente pour le masque nitrure : les plans de jonction ne sont pas clairement définis à haute température à cause de la présence de certains défauts en bord de la structure ne permettant pas de les identifier de façon précise. Par conséquent, la nature du diélectrique semblerait jouer un rôle minime et local sur le facettage.

### V.3.2 Influence de la chimie

La figure 18 compare le facettage lors de dépôts sélectifs multicouches de l'alliage  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$  et du silicium, réalisés en chimie DCS et silane à travers un masque dur de nitrure de silicium. Seuls les résultats obtenus à haute température sont présentés ici, les résultats basse température n'étant pas suffisamment exploitables pour pouvoir être comparés.

Il n'existe pas de différence morphologique majeure entre les deux chimies car nous retrouvons, pour les deux matériaux, les mêmes configurations morphologiques avec la présence marquée des plans cristallins d'orientations (-111)-(111)-(113)-(001), en allant du bord vers le centre de la zone active. Cependant, il semblerait que les extensions des plans



**Figure 18 :** Observations MEB de coupes de dépôts sélectifs multicouches de l'alliage  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$  et de silicium réalisés à haute température, soit respectivement 750°C et 850°C. Cette figure compare la morphologie des dépôts respectifs obtenue en utilisant une chimie à base de DCS et une chimie à base de silane à travers un masque dur de nitrure.
cristallins de même orientation ne soient pas exactement conservées d'une chimie à l'autre. En effet dans le cas de l'alliage, la facette (111) est plus étendue lors de l'utilisation d'une chimie silane. Il en est de même pour le silicium avec une facette (111) et (113) légèrement plus importantes.

Nous proposons plusieurs hypothèses justifiant un tel comportement. La première considère les mécanismes d'adsorption et de désorption des radicaux et des dérivés. En effet nous avons vu au chapitre précédent que la croissance en chimie silane impliquait des mécanismes réactionnels plus simples qu'en chimie DCS, justifiant une légère augmentation de l'étendue des plans cristallins par le biais d'une cinétique légèrement plus rapide en chimie silane. Ensuite, il est possible que les coefficients de collage effectifs des radicaux varient quelque peu d'une chimie à l'autre et bien évidemment, en fonction de l'orientation cristalline, avec notamment des radicaux plus rapidement incorporables dans la maille cristalline en chimie silane, du fait de leur simplicité dans la décomposition surfacique. Enfin, les radicaux dérivés du silane étant plus légers que le DCS et ses dérivés, ceux-ci possèdent une longueur de diffusion en phase gazeuse plus importante et donc seraient moins influencés par la configuration de la surface de dépôt. En effet, les angles solides des surfaces (111), (113) et (001) n'étant pas les mêmes (cf. partie cinétique) - le plan cristallin (111) ayant la plus petite valeur et le plan cristallin (001) la plus grande - et sachant que le taux de croissance, à ces températures, est proportionnel au flux incident de particules, il est alors possible qu'une longueur de diffusion en phase gazeuse plus importante puisse réduire quelque peu cette différence de flux vue par les plans cristallins. Cette remarque justifie la légère augmentation de la cinétique de croissance et explique ainsi l'étendue plus importante observée des plans cristallins (111) et (113) en chimie silane.

Une autre observation différenciant les deux chimies consiste en l'existence de zones d'accumulation observées sur le plan cristallin (001) en bordure du plan cristallin (113) dans le cas du silicium. Ces accumulations seraient le résultat d'un transport de matière par diffusion surfacique sur le diélectrique vers le plan cristallin (001) traduisant ainsi la minimisation de l'énergie libre totale pendant la croissance cristalline. Le transport en surface des molécules adsorbées est plus important en chimie silane, dû à des radicaux adsorbés plus légers. De plus, la rupture de planéité entre les différents plans cristallins crée une variation du potentiel chimique influençant la diffusion surfacique. Le plan cristallin d'orientation (001) offrant la configuration la plus faible énergétiquement, les adatomes diffusant à la surface de la facette (113) peuvent alors s'accumuler en bordure du plan cristallin (001). Il se crée alors

un courant de diffusion surfacique perpétrant le phénomène. Cette seconde hypothèse semble être soutenue aussi par le fait que ces accumulations ne sont pas observables sur les plans cristallins inclinés car ceux-ci offrent des sites d'absortion moins stables que les sites d'absortion du plan cristallin (001).

#### V.3.3 Observation des plans cristallins denses

Il existe un lien entre l'orientation cristalline des motifs et la création de certaines facettes. Lorsque les motifs sont alignés dans la direction <110>, il y a généralement formation des facettes {111} et {113}. Selon le modèle atomique, pendant la croissance du plan cristallin {001}, les adatomes présents loin de l'oxyde s'incorporent dans la maille cristalline avec un mode de croissance bicouches caractéristique du plan cristallin {001} du silicium. En bordure de zone, la présence du diélectrique vient quelque peu désordonner le mode d'incorporation atomique. L'atome qui se trouve alors en bord de l'oxyde (atome C sur la figure 19) est lié à son voisin par une seule liaison atomique. Dans le but d'être dans une configuration stable, des atomes additionnels (D et E) doivent être ajoutés qui ne possèdent qu'une seule liaison par plan cristallin. Il se crée alors un site d'adsorption dit « kinked » propre aux faces de type K [93] comme la face {111}. Ce procédé est équivalent à la nucléation d'un plan cristallographique d'orientation {111}, plus lent que la nucléation d'un



**Figure 19 :** Schématisation de la formation (**a**.) d'un plan {111} et (**b**.) d'une micro macle (twin). Les atomes loin de l'oxyde peuvent se lier aux atomes sous-jacents du cristal, donnant une croissance rapide du plan {001}. A proximité du mur d'oxyde, le réseau cristallin est interrompu. Les atomes du site C ne sont plus liés à leurs homologues du plan cristallin d'orientation {001} que par une seule liaison. Dans le but de minimiser leur énergie par rapport aux atomes du plan sous-jacents, des atomes additionnels viennent s'installer sur les sites D et E. Ce procédé est équivalent à la nucléation d'un plan {111}. La formation de macle s'opère sensiblement de la même façon. Les atomes présents sur les sites C et E se lient aux atomes présents sur le site D', site de plus faible énergie. Le site D' est par conséquent le symétrique du site D par rapport à un axe <111>, formant ainsi la macle.

plan cristallin {001} et est par conséquent le procédé limitant la croissance cristalline localement. Nous verrons dans la partie suivante, intitulée cinétique, que le taux de croissance du plan cristallin (113) est compris entre celui du plan cristallin (111) et celui du plan (001) ce qui le rend naturellement visible entre ces deux plans lors de la croissance du cristal. Dans nos expériences, du fait de la croissance dite « latérale » (débordement de la structure sur le diélectrique) la jonction entre le diélectrique et la structure épitaxiée est assurée par un plan (-111) dont l'orientation permet à la structure épitaxiée d'évoluer selon les cinétiques de croissance des différents plans denses.

#### V.3.4 Les défauts cristallins

Le bord de la structure épitaxiée de silicium a été caractérisée par une analyse MET (Microscope Electronique à Transmission) en coupe afin de déterminer avec certitude l'orientation cristalline des plans présents. Les résultats principaux sont présentés sur la figure 20. L'image MET « Bright Field » (fig. 20.a) indique l'existence d'un grain dans la zone où la structure épitaxiée recouvre le diélectrique. Ce grain possède une orientation cristalline différente de celle du silicium germinal. Les observations MET haute résolution et l'analyse de la transformée de Fourier présentées sur la figure 20.c (insert de droite) permettent d'établir que le grain et le cristal « bulk » sont en parfaite relation de symétrie autour d'un plan cristallin {-111}. Ce défaut est connu sous le nom de « twin » ou macle. La relation de maclage, dont l'origine est une faute d'empilement des couches atomiques (ABCABCACBACBA) (cf. fig. 20.c) [94], pivote le cristal en bloc le long de l'axe <-111>. Cette symétrie induit dans le plan d'observation (110) une rotation de 70,52° du cristal « bulk » (fig. 20.a & 20.c) et génère dans l'espace réciproque des taches situées au 1/3 de la section [000]-[111] (fig. 20.c). Ainsi, la morphologie observée se compose de haut en bas des facettes (113)-(001) / {113}-{001}-{113}. En complément, la figure 20.b révèle, en bord de zone active et ce pour les premiers films épitaxiés, l'existence de petites facettes (111) qui disparaissent ensuite à cause de l'extension des facettes {113}. Au premier ordre, en raison de la macle, la croissance du cristal ne présente pas de facettes {111}, qui ont pourtant bien la cinétique de croissance minimale.

La formation de macle est sensiblement identique à la nucléation du plan cristallin d'orientation {111}. Sur la figure 19.b, les atomes présents sur les sites C et E peuvent se lier à un atome présent sur les sites de plus faible énergie D ou D'. Le site D correspond à la nucléation du plan {111} alors que le site D' correspond à la nucléation d'une macle selon un



**Figure 20 : a.** Image MET révélant l'existence d'un défaut plan faisant environ un angle de 55° avec la surface (001) de silicium. Ce défaut s'initie à l'extrémité du masque dur et se propage le long de la direction <110>. **b.** Image MET représentant la configuration du bord de la zone active. **c.** Images MET haute résolution représentant le joint de grain et l'arrangement atomique de part et d'autre de celui-ci. En bas de l'image et à droite figure une schématisation de la faute d'empilement et en bas de l'image et à gauche figure la représentation dans le réseau réciproque de la diffraction des deux systèmes cristallins présents.

axe <111>. Si le site D' est occupé, l'atome sur le site C peut alors créer deux liaisons avec l'oxyde, comparé à une liaison dans le cas d'une nucléation {111}. Il a été montré dans la littérature [95] que le gain en énergie crée par cette liaison supplémentaire entre le site C et le  $SiO_2$  était compris entre 55 et 108kcal.mol<sup>-1</sup> ce qui favoriserait la formation de macle au profit d'un plan {111}.

#### V.3.5 <u>Taux de croissance</u>

Grâce aux clichés MEB réalisés sur l'ensemble des dépôts, nous avons pu représenter sur la figure 21 les tracés d'Arrhenius des taux de croissance des plans cristallins (001), (113) et (111) du silicium et de l'alliage  $Si_{0.8}Ge_{0.2}$ .

L'ensemble des tracés d'Arrhenius des cinétiques des plans cristallins montre que le régime de croissance semble plutôt être gouverné par les cinétiques de surface. En effet la transition entre les deux régimes de croissance s'effectue à relativement haute température, soit environ 800°C pour le silicium et environ 700°C pour l'alliage Si<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub>. Cette transition intervient à plus haute température que dans le cas des dépôts non sélectifs (~650°C pour l'alliage Si<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub> et ~750°C pour le silicium). Nous pouvons attribuer cet effet à la présence d'une forte quantité d'HCl introduite dans notre chimie lors du dépôt. De plus, nous avons vu que plus la pression partielle d'HCl était importante plus le taux de croissance diminuait pour une même température de dépôt. Cet effet est relativement bien marqué lors des dépôts de silicium ou de l'alliage Si<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub> effectués à l'aide d'une chimie hydrure. Nous avons vu, dans ce cas, que la pression partielle d'HCl était quasiment toujours égale ou supérieure à la pression partielle de silane et de germane. Or le tracé d'Arrhenius des taux de croissance du silicium et de l'alliage Si<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub> ne présente pas de transition entre les deux régimes de croissance. Du fait de la faible valeur des cinétiques de croissance, nous sommes à toutes températures dans un régime gouverné par la désorption des espèces en surface. Une seconde remarque consiste à dire que bien que les plans cristallins (111) et (001) soient existants à toutes les températures, le plan cristallin (113) n'apparaît qu'aux hautes températures, soit 850°C et 800°C pour le silicium et seulement 750°C pour l'alliage Si<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub>. Le plan cristallin (-111) assurant la jonction entre le diélectrique et le plan (111) du matériau n'est pas représenté dans le tracé d'Arrhenius car son exploitation est rendue assez difficile par la présence de nombreux défauts dans cette zone de croissance et il nous a été impossible d'effectuer une étude statistique de son épaisseur.



**Figure 21 :** Ensemble des tracés d'Arrhenius pour les différents plans cristallins observés pour l'alliage  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$  (**a**, **b** & **e**.) et le silicium (**c**, **d** & **e**.). Ces matériaux ont été déposés selon les conditions expérimentales décrites précédemment, soit en utilisant une chimie chlorée à base de DCS (**a**, **b**, **c** & **d**.) soit à base de silane (**e**.) et au travers d'un masque dur d'oxyde (**a** & **c**.) et de nitrure de silicium (**b**, **d** & **e**.). Le tracé **f**. compare le taux de croissance du plan cristallin (001) du cristal « bulk » à celui de la macle.

Pour les deux matériaux, les courbes de cinétique pour un type de plan cristallographique sont quasi superposables, ce qui veut dire que la cinétique de croissance n'est pas impactée par la nature du masque. Cependant, on constate que les cinétiques sont légèrement plus rapides (<5%) sur le masque dur de nitrure de silicium. Nous attribuons cet effet à l'émissivité de la plaque portant le masque dur de nitrure qui est différente de celle du masque dur d'oxyde. Cette différence d'émissivité entrainerait par conséquent une différence de température de surface, plus élevée dans le cas d'un masque dur de nitrure. Comme dans le cas des dépôts non sélectifs, l'épaisseur des films dépend de leur orientation cristalline et cette anisotropie de croissance dépend aussi de la température de dépôt.

Ainsi, à 850°C et en chimie chlorée, le taux de croissance du plan cristallin (001) du silicium est ~1,5 fois plus rapide que celui du plan cristallin (113) et ~2 fois plus rapide que celui du plan cristallin (111). Dans le cas de l'alliage Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub>, en chimie chlorée et à 750°C, le taux de croissance du plan cristallin (001) est ~2 fois plus rapide que celui du plan cristallin (113) et ~2,5 fois plus rapide que celui du plan cristallin (111). Pour les deux matériaux, à basse température, 700°C pour le silicium et 600°C pour l'alliage Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub>, le plan cristallin (001) est le plan cristallin qui croit le plus lentement. On attribue cette observation à la présence de nombreux défauts cristallins sur le plan (111) qui augmenterait sensiblement le nombre de sites d'absorption et donc par conséquent le taux de croissance.

Dans le cas d'une chimie sélective à base d'hydrure, le taux de croissance des matériaux est sérieusement réduit (~5 fois plus lent) comparé à ceux obtenus avec une chimie hydrure non sélective. Cependant le plan cristallin (001) reste le plan le plus rapide et l'anisotropie des cinétiques de croissances reste toujours aussi marquée et dépendante de la température. Ainsi pour le silicium à 850°C, le taux de croissance du plan cristallin (001) et ~2,2 fois plus rapide que celui du plan cristallin (113) et ~3,2 fois plus rapide que celui du plan cristallin (111). Dans le cas de l'alliage Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub> et à 750°C, le taux de croissance du plan cristallin (001) est ~3 fois plus rapide que celui du plan cristallin (113) et ~4 fois plus rapide que celui du plan cristallin (111). Rappelons que dans le cas de dépôts non sélectifs et à même température, ces valeurs sont égales à 2,5 et 3,5, respectivement pour le silicium et 3 et 5 pour l'alliage Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub>. Nous n'observons pas non plus sur les courbes d'anisotropie la signature d'une transition entre les deux régimes de croissance.

Enfin, nous avons déterminé le taux de croissance des macles observés lors des dépôts de silicium et de l'alliage. Nous pouvons constater alors qu'aux basses températures, 700°C et 725°C pour le silicium et 600°C et 625°C pour l'alliage, la valeur de la cinétique du plan

cristallin (001) de la macle était sensiblement égale à la valeur de la cinétique de croissance du plan cristallin (001) en centre de zone active. Ensuite, avec l'élévation de la température, l'anisotropie entre les deux configurations s'accentue pour semble-t-il atteindre une valeur limite. Cette valeur limite de l'anisotropie correspondrait au rapport entre les angles solides vus par la surface entre les deux configurations. En effet une surface d'orientation (001) en centre de zones actives possède un angle solide représenté par une demi-sphère. Or dans le cas du plan cristallin (001) de la macle, son angle solide n'est plus qu'égale à 0,60 fois celui en centre de zone. Nous pouvons alors faire le rapprochement entre les valeurs des anisotropies à haute température. Cette hypothèse n'est bien sûr valable que si nous sommes dans un régime dont la croissance est gouvernée par l'apport de matière à la surface.

#### V.3.6 Energie d'activation

A partir des tracés d'Arrhenius des taux de croissance des différents plans cristallins observés pour les deux matériaux, représentés dans la figure 21, il est possible d'extraire l'énergie d'activation apparente du taux de croissance des plans cristallins denses, (111) et (001), en ne considérant que la partie basse température. Ces valeurs sont répertoriées dans le tableau suivant :

Energie d'activation (kcal.mol <sup>-1</sup> )					
Chimie	D	Silane			
Masque	Oxyde	Nitrure	Nitrure		
Si (001)	97	100	87		
Si (111)	84	88	72		
SiGe (001)	75	79	65		
SiGe (111)	66	69	57		

**Tableau 4 :** Energies d'activation apparentes du taux de croissance des plans cristallins denses en fonction de l'orientation cristalline et de la nature de la chimie de dépôt.

Ce que nous constatons premièrement, ce sont les valeurs élevées des énergies d'activation des plans cristallins lors de l'utilisation d'une chimie chlorée. Dans le cas de nos dépôts, la pression partielle d'HCl importante induit une augmentation sensible des valeurs des énergies d'activation. Tous les plans semblent alors avoir leur cinétique de croissance limitée par la désorption du chlore. Cependant, les valeurs plus faibles en chimie hydrure, s'expliquent par le fait qu'il faut deux sites libres voisins pour l'adsorption du radical contre

quatre en chimie DCS. Une dernière remarque est de constater que l'énergie d'activation est plus faible sur les plaques présentant le masque dur d'oxyde. Cet effet est probablement dû à la « couleur » de la plaque qui comme nous l'avons vu, fait varier la température de la surface de dépôt.

## V.4 Les prédictions du facettage et le choix du bon procédé

Comme nous venons de le voir, le facettage est en grande partie contrôlé par l'anisotropie des cinétiques de dépôt des plans cristallins. Par conséquent, il est possible de prédire le facettage en considérant les valeurs des cinétiques de croissance des différents plans cristallins. Nous pouvons alors construire géométriquement les morphologies observées expérimentalement jusqu'à présent, en reportant les vecteurs correspondant aux taux de croissance des plans cristallins sur une surface de dépôt caractérisée par une morphologie particulière. En effet, pour chaque configuration de dépôt correspond une construction spécifique.

La figure 22 rapporte différentes prédictions réalisées par des constructions géométriques qui sont décrites précédemment. Pour une configuration donnée (surface de dépôt et environnement), la construction géométrique, obtenue par les considérations des valeurs de cinétiques de croissance des différents plans cristallins, explique facilement les différentes morphologies observées.



**Figure 22:** Constructions géométriques permettant la prédiction de la morphologie finale d'un film déposé. **a.** Dépôt non sélectif pleine plaque de l'alliage  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$  réalisé sur une plaque de profil P1 (cf. chap. II). **b.** Dépôt sélectif de l'alliage  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$  sur une plaque présentant un masque dur relativement fin (<10nm) et **c.** dépôt de l'alliage  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$  entre deux murs d'oxyde.

Par exemple, pour l'alliage Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub> déposé de manière non sélective à 650°C, cas représenté sur la figure 22.a, le rapport  $r_{111}$ , défini comme le rapport des taux de croissance entre les plans cristallins (111) et (001) est inférieur à l'unité et inférieur au rapport  $r_{911}$ . La construction géométrique relative à ces conditions (rencontrées au chapitre II) mène à un fort facettage du plan cristallin (119) et une faible extension de la facette (111). La construction géométrique est alors en accord avec les observations expérimentales, décrites précisément dans le chapitre II. Pour l'alliage Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub> déposé à haute température (fig. 22.b), le rapport  $r_{111}$  est considérablement plus petit que le rapport  $r_{113}$ . La construction géométrique à la morphologie observée expérimentalement. Enfin dans le cas d'un dépôt d'alliage Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub> entre deux murs d'oxyde (fig 22.c) selon les conditions précédentes,  $r_{111} < r_{113}$ , nous arrivons, là encore, à obtenir la même morphologie déduite par la construction géométrique que celle observée par l'expérience.

## VI. CONCLUSION

Après avoir discuté, au chapitre II, des mécanismes réactionnels permettant la croissance du silicium ou d'alliage SiGe en chimie silane non sélective, nous avons discuté, au cours de ce chapitre III, des mécanismes réactionnels responsables de la croissance des mêmes matériaux en chimie chlorée. Nous avons alors introduit un modèle de croissance utilisant le dichlorosilane (DCS) comme précurseur de silicium. Dans ce dernier modèle, les radicaux du DCS, après leur adsorption, se décomposeraient pour donner un adatome de silicium, de chlore et d'hydrogène. Les produits résultant des réactions de surfaces pourraient ensuite se désorber en fonction de l'activation thermique pour donner des composés volatils tels que H<sub>2</sub>, HCl et éventuellement SiCl<sub>2</sub>. Nous avons alors constaté expérimentalement que ces mécanises de désorption constituent les mécanismes limitant la cinétique de croissance dans le régime basse température. La forte sensibilité en température de la désorption du chlore, se traduisant par une valeur élevée de son énergie de désorption, se répercute alors sur les cinétiques de croissance du silicium. Cet effet est légèrement plus faible sur l'alliage Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub> du fait de l'effet catalyseur du germanium sur les mécanismes de désorption. Enfin, pour ce dernier matériau, l'incorporation du germanium au sein du réseau cristallin semble être favorisée par la présence de chlore en surface, avec une meilleure incorporation à basse température. En revanche, dans le régime des hautes températures, nous pouvons faire les mêmes constatations que pour la chimie hydrure : à savoir que le taux de croissance est limité par l'apport de matière en surface et par le coefficient de collage des espèces chimiques.

L'utilisation d'un précurseur chloré de silicium permet par ailleurs de rendre le dépôt sélectif par rapport à un diélectrique. Nous avons alors vu que les mécanismes de la sélectivité dépendent de plusieurs paramètres :

- La gravure du silicium ou de l'alliage SiGe par l'HCl sur les zones de diélectriques qui supprime la nucléation des grains polycristallins,
- L'adsorbtion des espèces H et Cl sur les zones diélectriques qui augmente le taux de recouvrement surfacique  $\theta$  et limite ainsi la nucléation des grains polycristallins,
- La température qui joue un rôle dans le recouvrement surfacique  $\theta$  par l'intermédiaire des valeurs des constantes de réaction d'adsorption et de désorption des espèces,
- Le couple temps-épaisseur qui joue sur la valeur du temps d'incubation et par conséquent sur la probabilité de nucléation des grains polycristallins.

Malheureusement, nous avons aussi constaté que l'utilisation d'une épitaxie sélective occasionne deux principales caractéristiques problématiques lors du dépôt : les effets de charges et le facettage. Concernant les effets de charges, deux méthodes permettent de s'en affranchir. La première consiste à augmenter la longueur de diffusion des radicaux en réduisant la pression totale du dépôt. La deuxième méthode, beaucoup plus courante, consiste à injecter de l'HCl dans la phase gazeuse qui réduit la diffusion latérale et par conséquent minimise les effets de charges. De plus l'ajout d'HCl réduit les cinétiques de croissance ce qui permet alors de passer d'un régime de croissance contrôlé par le transport dans la phase gazeuse à un régime de croissance gouverné par les cinétiques de surface, régime dans lequel les effets de charges sont minimisés.

Concernant le facettage, nous avons vu qu'il était responsable de films localement non uniformes lors de l'épitaxie sélective et par conséquent responsable de la perte de la morphologie de la surface initiale. D'une manière générale, nous avons constaté que le facettage d'une structure est déterminé par les cinétiques de croissances des différents plans denses. Par conséquent il est possible d'obtenir des conditions de dépôt minimisant le phénomène. En revanche, nous avons aussi mis en évidence que la croissance sur ou à proximité de l'oxyde s'oriente selon un plan cristallin (111). Enfin, nous avons constaté que la croissance latérale sur l'oxyde est minimisée lors de l'utilisation d'une chimie sélective à base de silane comparée à une chimie sélective à base de DCS. Nous verrons alors au chapitre V que ce dernier résultat est à prendre en considération lors du dépôt sélectif de films minces ( $\leq 10$ nm).

Ainsi, après avoir présenté aux cours des chapitres II et III les mécanismes fondamentaux de la croissance par épitaxie (non sélective et sélective), nous allons voir dans le chapitre suivant un autre procédé CVD s'effectuant dans le même réacteur : celui de la gravure du silicium.

# **CHAPITRE IV**

## **GRAVURE SELECTIVE DU SILICIUM ET APPLICATIONS**

## SOMMAIRE

I.	Intr	ODUCTION	
II.	LA G	GRAVURE DU SILICIUM	156
Ι	I.1 L	La gravure « horizontale » du silicium	156
	II.1.1	Résultats cinétiques	156
	II.1.2	Résultats morphologiques	161
Ι	I.2 C	Gravure latérale entre deux couches d'oxyde	167
	II.2.1	Résultats cinétiques	169
	II.2.2	Résultats morphologiques	170
Ι	I.3 C	Conclusion sur le procédé de gravure	
III.	. Le ti	RANSISTOR FINFET	173
Ι	II.1 Iı	ntroduction	
Ι	II.2 P	Propriétés électriques des transistors FinFETs	
	III.2.1	Le canal de conduction	175
	III.2.2	2 Le choix de la fonction de travail	176
	III.2.3	B Les effets de canaux courts	177
Ι	II.3 L	La réalisation des ailerons	178
	III.3.1	Réalisation par lithographie	178
	III.3.2	2 Réalisation par épitaxie	179
Ι	II.4 C	Conclusion	190

## I. INTRODUCTION

Dans l'industrie de la microélectronique, les gravures du silicium et de l'alliage  $Si_{1-x}Ge_x$  s'effectuent habituellement dans un bâti plasma spécifique où les procédés de gravure s'opèrent à basse température. Toutefois, celles-ci peuvent aussi être réalisées dans ces réacteurs utilisés pour les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) qui ont la particularité d'être équipés d'une ligne de gaz HCl. Les procédés de gravure réalisés dans les réacteurs CVD ont été longuement étudiés dans le passé, car le gaz HCl était utilisé pour la préparation de surface avant le dépôt par épitaxie. De nos jours, ce gaz est classiquement utilisé pour nettoyer à très haute température l'intérieur de la chambre de réactions. Par ailleurs, il est connu que l'HCl permet de graver sélectivement le silicium et l'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> par rapport aux diélectriques et récemment, il a été reporté dans la littérature [96] que l'HCl permet aussi de graver sélectivement l'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> par capport au silicium. De plus, grâce aux techniques CVD qui sont affinées pour les dépôts de films de faible épaisseur ( $\leq$ 10nm), il est possible d'obtenir un excellent contrôle à la fois des cinétiques de gravure et de la rugosité de la surface gravée.

Parce que le procédé de gravure sèche par l'HCl est réalisé dans un réacteur CVD, il est alors possible de l'enchainer avec un dépôt par épitaxie. Cette particularité évite ainsi l'exposition de la plaque à l'environnement extérieur du réacteur ce qui par ailleurs permet d'économiser une préparation de surface (nettoyage et recuit in-situ). Par conséquent, la gravure peut être utilisée comme solution technologique dans l'élaboration de certaines applications grâce à son intégration au sein même d'une étape d'épitaxie. Ainsi, de nos jours nous retrouvons plusieurs exemples d'incorporation du procédé de gravure dans les technologies avancées, comme la gravure des sources (drains) pour contraindre le canal par une hétéro-épitaxie dans la zone gravée (cf. chap.I), ou encore la gravure sélective de l'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> par rapport au silicium dans le cas du procédé SON [27].

Dans ce chapitre, nous présentons premièrement la gravure sélective avant de discuter dans une seconde partie, de l'intégration d'une étape d'épitaxie sélective, comprenant un procédé de gravure et un procédé de dépôt, qui permet par ailleurs d'offrir une solution favorable dans la réalisation d'un composant avancé : le transistor FinFET (Fin Field Effect Transistor).

CHAPITRE IV

## **II. LA GRAVURE DU SILICIUM**

Afin de répondre rapidement aux requêtes technologiques actuelles, nous avons étudié quelques procédés sélectifs de gravure sèche du silicium par HCl. Nos études ont porté sur deux types de gravures sélectives du silicium : une gravure dite « horizontale » où la surface initiale à graver est constituée d'un plan cristallin (001) et une gravure dite « latérale » où la surface initiale à graver est représentée par des plans cristallins {100} et {110}. Dans chacun des cas, avant chaque procédé, les surfaces de silicium à graver ont été nettoyées par une chimie type « HF-last » puis par un recuit in-situ à 900°C pendant 1 minute.

### II.1 La gravure « horizontale » du silicium

Nous présentons premièrement la gravure d'une surface de silicium initialement orientée selon un plan cristallin (001). Les procédés de gravure ont été étudiés sur une plage de températures allant de 700°C jusqu'à 950°C et suivant deux conditions expérimentales très éloignées, principalement définies par une pression du réacteur de 20Torr (procédé dit « basse pression ») dans le premier cas et une pression du réacteur de 600Torr (procédé dit « haute pression ») dans le second cas. Dans cette étude, les gravures ont été réalisées sélectivement à travers un masque dur d'oxyde possédant un taux d'ouverture égal à 1% et dont les motifs sont alignés suivant une direction cristallographique <110>.

#### II.1.1 <u>Résultats cinétiques</u>

La figure l présente les tracés d'Arrhenius du taux de gravure du plan cristallin (001) du silicium pour les deux conditions expérimentales. Les gravures ont été réalisées pour l'une avec une pression partielle d'HCl de 132mTorr et une pression totale de 20Torr et pour l'autre avec une pression partielle d'HCl de 5,24Torr et une pression totale de 600Torr. Nous remarquons alors que, comme dans le cas de l'épitaxie du silicium, chaque tracé d'Arrhenius présente deux régimes de gravure : un régime où le taux de gravure est fortement dépendant de la température et un régime où le taux de gravure est quasi indépendant de la température.

#### **II.1.1.1 Régime basse température**

Dans le premier cas correspondant au régime basse température, la gravure est contrôlée par les cinétiques de surface, elles-mêmes gouvernées par une loi d'Arrhenius. L'extraction des énergies d'activation  $E_a$  donne une valeur de  $E_a=73$ kcal.mol<sup>-1</sup> pour la gravure

dite « basse pression » et  $E_a$ =82kcal.mol<sup>-1</sup> pour la gravure dite « haute pression ». Selon certains auteurs [97-99], la gravure du silicium s'effectuerait principalement grâce à la réaction de deux atomes de chlore adsorbés avec un atome de silicium du substrat pour former le composé volatil SiCl<sub>2</sub>. Le mécanisme réactionnel est généralement décrit par l'équation suivante :

$$2HCl_{(g)} + Si_{(s)} \xrightarrow{k_1} SiCl_{2(g)} + H_{2(g)}$$
 IV.1

Mendicino [69] démontra que la désorption du SiCl<sub>2</sub> est considérée comme une réaction du second ordre et se base sur un mécanisme de recombinaison des adatomes avant la désorption. La réaction de gravure décrite par l'équation IV.1 peut alors se décomposer en plusieurs réactions élémentaires :

- Adsorption et désorption de l'HCl:  

$$HCl_{(g)} + 2 \underbrace{\stackrel{k_2}{\longleftrightarrow} H + \underline{Cl}}_{-$$
 Désorption du SiCl\_2:  
IV.2

$$2\underline{Cl} + Si_{(s)} \xleftarrow{k_3}{} SiCl_{2(g)} + 2$$
 IV.3

- Désorption de l'HCl à partir du SiCl<sub>2</sub> :

$$\underline{SiCl_2} + H_{2(g)} \longleftrightarrow^{k4} 2HCl_{(g)} + Si_{(s)} + \_$$
 IV.4

Les énergies d'activation de ces trois équations ont été calculé par Hierlermann [66] est sont présentées dans le tableau suivant :

Eq.	IV.2	IV.3	I.V.4
Ea (kcal.mol <sup>-1</sup> )	72,0	74,0	73,0

Tableau 1 : Valeurs des énergies d'activation des réactions IV.2 à IV.4 calculées par Hielermann.

Ces valeurs des énergies d'activation sont très proches des valeurs extraites expérimentalement à partir des tracés d'Arrhenius du taux de gravure du silicium représenté sur la figure 1. Par conséquent, ces trois mécanismes réactionnels, décrits par les équations IV.2 à IV.4, sont responsables de la cinétique de gravure à basse température et ce quelles que soient les conditions expérimentales considérées.

En examinant attentivement l'évolution de chaque tracé en fonction de la température, on constate que la plage de températures de transition entre les deux régimes de gravure est décalée vers les plus hautes températures pour le tracé représentant les conditions de gravure à haute pression. En effet, il semblerait que ce dernier cas, où la pression du réacteur est de 600Torr, le régime haute température ne soit atteint qu'aux alentours de 950°C, comparé à 850°C dans le cas où la pression du réacteur est seulement de 20Torr. De plus nous avons constaté une différence entre les valeurs des énergies d'activation de la gravure suivant les conditions expérimentales : lorsque la pression du réacteur est de 20Torr, la valeur de l'énergie d'activation de la gravure extraite est plus faible ( $E_a=73$ kcal.mol<sup>-1</sup>) que celle extraite lorsque la pression du réacteur est de 600Torr ( $E_a=82$ kcal.mol<sup>-1</sup>). Ces deux remarques, décalage de la plage de température de transition et différence entre les valeurs des énergies d'activation, traduisent le fait que la transition entre les deux régimes de gravure, haute température et basse température, est fonction de la pression partielle d'HCl et de la pression totale. Ainsi, plus la pression partielle d'HCl est faible, plus la plage de température correspondant à la transition s'étale vers les basses températures. En effet, il existe une température seuil, représentant le passage d'un régime de gravure à un autre (basse température vers haute température), au delà de laquelle la valeur du taux de recouvrement surfacique  $\theta$  des espèces adsorbées, dans notre cas le chlore et le dihydrogène, est quasi nulle. Cette température seuil dépend de la pression partielle d'HCl et, comme constaté sur la figure 1, de la pression totale. Concernant la pression totale, lorsque la gravure s'opère sous atmosphère hydrogénée, plus la pression totale du réacteur est élevée, plus le recouvrement surfacique  $\theta$  par l'hydrogène est important. Ainsi pour une pression du réacteur élevée, le chlore, espèce cependant minoritaire à 600Torr et l'hydrogène s'adsorbent en surface et occupent une grande partie des sites libres et ce jusqu'aux très hautes températures (≥950°C), ce qui décale la valeur de la température seuil vers les hautes températures.



**Figure 1 :** Tracé d'Arrhenius du taux de gravure expérimental du plan cristallin (001) du silicium. Les gravures ont été réalisées sélectivement à travers un masque dur d'oxyde de faible taux d'ouverture (1%). La pression du réacteur est de 20T et 600T avec une pression partielle d'HCl de 132mTorr et 5,24Torr, respectivement.

#### **II.1.1.2** Régime haute température

Dans le régime correspondant aux hautes températures, nous pouvons faire les mêmes constatations concernant les limitations des cinétiques de gravure que celles faites lors du dépôt par épitaxie. Ainsi, dans ce régime, le taux de gravure est limité par l'apport de matière en surface et par le coefficient de collage des espèces chimiques, comme le chlore et l'hydrogène (éq. IV.2). Tous les sites de surface sont considérés comme étant libres et les équations IV.1 à IV.4 ne sont alors plus les mécanismes limitant la cinétique de gravure, du fait de leur vitesse de réaction trop élevée provoquée par l'activation thermique. Dans ce régime, la vitesse de gravure est proportionnelle au coefficient de diffusion de l'HCl à travers la couche limite, paramètre qui dépend de la masse molaire de l'HCl, mais aussi de la pression totale du réacteur. Ainsi, en se référant à la figure 1, on constate que, pour une température de 950°C, si l'on augmente la pression partielle d'HCl de quarante fois par rapport à une valeur d'origine (P<sub>iHCl</sub> de 0,132Torr augmentée à 5,24Torr), le taux de gravure se trouve augmenté seulement de près de quinze fois (3250nm.min<sup>-1</sup> comparé à 220nm.min<sup>-1</sup>). Cette différence prouve d'une part, que la diffusion des espèces réactives dans la phase gazeuse influence directement le taux de gravure avec, par exemple, la longueur de diffusion de l'HCl qui est plus importante lorsque la pression du réacteur est faible. Mais aussi cette différence montre d'autre part, que le coefficient de collage des espèces chimiques varie en fonction de la pression totale du réacteur, avec une valeur du coefficient de collage plus élevé à forte pression ce qui contribue au ralentissement des cinétiques des mécanismes de gravure. Etant donné que le régime haute température n'est pas entièrement expérimentalement été exploré dans le cas d'une pression du réacteur de 600Torr, nous poursuivons la discussion en ne considérant que le cas de la gravure dite « basse pression ».

La figure 2.a. présente la variation du taux de gravure en fonction de la pression partielle d'HCl pour une température de gravure de 750°C et une pression totale de 20Torr. Cette température correspondant au régime basse température. Dès les faibles valeurs de la pression partielle d'HCl, valeurs supérieures à 60mTorr, le taux de gravure atteint un régime de saturation qui suppose que le système se trouve dans un régime de gravure contrôlée par les réactions de surface. L'augmentation de la pression partielle n'influence alors que très peu le taux de gravure ce qui prouve que le taux de couverture de la surface  $\theta$  par les espèces chlorées et hydrogénées adsorbées régule alors le taux de gravure.

En revanche, à haute température, le taux de gravure semble évoluer en fonction d'une loi en puissance par rapport au débit d'HCl. Cette relation est mise en valeur avec le graphe interne qui correspond à une représentation en échelle logarithmique sur chaque axe du graphe, du taux de gravure en fonction de la pression partielle d'HCl. Nous observons alors que presque la totalité des points expérimentaux peuvent être ajustés suivant une droite dont la pente est proche de 2. Par conséquent, la variation du taux de gravure en fonction de la pression partielle d'HCl est quasi quadratique et ce sur presque la totalité des points expérimentaux. Ainsi, cette observation expérimentale est bien en accord avec la prédiction théorique de la cinétique de gravure représentée par l'équation IV.5, relation déduite de l'équation IV.1 :

$$TG \propto K \frac{P_{HCl}^2}{P_{H2}}$$
 IV.5

où *TG* est le taux de gravure et *K* la constante de la réaction IV.1. Dans ce cas, le taux de gravure est proportionnel au flux de SiCl<sub>2</sub> s'échappant de la surface de silicium. Cependant et comme dans le cas précédent, à partir d'une certaine valeur de la pression partielle, le taux de gravure atteint un régime de saturation qui suppose que le système repasse dans un régime de gravure contrôlé par les réactions de surface. En effet, si la pression partielle augmente implicitement le taux de recouvrement  $\theta$  augmente aussi et peut atteindre des fortes valeurs qui limitent le taux de croissance. Enfin, la différence de comportement du taux de gravure entre 750°C et 850°C, figure 2.a et 2.b, est due à la valeur de taux de recouvrement surfacique  $\theta$  des espèces adsorbées évidemment plus fort à basse température : le régime de saturation est alors atteint dès les faibles valeurs de la pression partielle d'HCl.



**Figure 2 :** Variation du taux de gravure du plan cristallin (001) du silicium en fonction de la pression partielle d'HCl à 750°C (**a**) et à 850°C (**b**). La pression totale est de 20Torr. Les tracés internes correspondent à des représentations en échelle logarithmique sur chaque axe du graphe du taux de gravure en fonction de la pression partielle d'HCl.

Nous pouvons émettre une autre hypothèse à propos d'un mécanisme supplémentaire participant à la saturation du taux de gravure à 850°C. Comme nous l'avons vu au chapitre II, le taux de recouvrement surfacique des espèces hydrogénées ou chlorées est relativement faible à cette température pour une pression du réacteur de 20Torr. Il est alors possible de considérer que les espèces HCl et le SiCl<sub>2</sub> (SiCl<sub>2</sub> provenant de la gravure du silicium) réagissent dans la phase gazeuse pour former un radical chloré de silicium très stable et par conséquent participant peu à la gravure et consommant le gaz réactif HCl. Cette réaction est décrite par l'équation suivante :

$$SiCl_{2(g)} + HCl_{(g)} \rightarrow SiHCl_{3(g)}$$
 IV.5  
Ainsi, selon ce mécanisme et nos observations à haute température, plus la quantité de silicium gravé augmente, plus la pression partielle de SiCl<sub>2</sub> s'élève et plus le ralentissement de

#### II.1.2 <u>Résultats morphologiques</u>

la gravure est important.

Dans les technologies CMOS avancées, l'utilisation d'un procédé de gravure avant une étape d'épitaxie doit garantir une excellente qualité cristalline et morphologique de la surface formée. En effet, cette surface est généralement aussitôt utilisée comme surface de dépôt pour l'épitaxie. Nous rappelons que l'avantage d'opérer une gravure sèche du silicium par l'HCl avant l'épitaxie de silicium ou de l'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> consiste d'une part, en un gain de temps grâce à l'enchainement des deux procédés et d'autre part, en un gain de préparation de surface (nettoyage et recuit) puisque l'exposition des surfaces de dépôts à l'environnement extérieur du réacteur est limitée.

La qualité cristalline de la surface libérée dépend de la rugosité de surface, avec une qualité accrue pour une rugosité faible. En effet la minimisation de la rugosité permet d'optimiser le transfert du réseau entre le cristal germinal et le cristal épitaxié. De récents résultats [96] ont démontré qu'il est possible d'obtenir une faible rugosité de surface lors de gravure à basse température et faible pression partielle d'HCl. Van Der Putte [100] prétend que la rugosité est due à une réduction de la longueur de diffusion des espèces dans la phase gazeuse, ce qui par conséquent crée des zones de saturation inhomogènes au dessus de la surface réactive. Ainsi les zones de plus forte saturation auraient potentiellement un taux de gravure plus important. Il sera alors important, entre autre pour minimiser la rugosité, de ne pas utiliser de procédés de gravure se caractérisant par de faibles longueurs de diffusion dans la phase gazeuse or ces conditions expérimentales correspondent justement à une forte

pression du réacteur associée à une faible pression partielle d'HCl. De plus, nous avons vu au chapitre III, que des conditions expérimentales optimisant la longueur de diffusion des espèces dans la phase gazeuse, utilisées pour les dépôts, limitent les effets de charge lors de procédés sélectifs. Il est alors fort possible, au vu des similarités rencontrées jusqu'à présent entre le procédé de gravure et le procédé de dépôt, que les effets de charge lors de la gravure soient eux aussi limités dans de telles conditions expérimentales. Enfin, nous verrons dans ce chapitre que ces conditions expérimentales, définies par une grande longueur de diffusion des espèces dans la phase gazeuse, optimisent la gravure des cavités.

La qualité morphologique, quant à elle, dépend principalement de la présence du facettage. Le facettage persiste généralement dans tout procédé de croissance et de gravure des matériaux cristallins, comme le silicium ou l'alliage  $Si_{1-x}Ge_x$  et dégrade, suivant son extension, la qualité morphologique de la surface : généralement, une forte présence du facettage est associée à une mauvaise qualité morphologique. Il est important pour un procédé de gravure de minimiser le phénomène de facettage car la libération de surfaces facettées, par la gravure, peut entrainer de nombreux défauts à l'interface lors du dépôt d'un matériau cristallin par épitaxie, dont le dépôt s'opère à la suite de la gravure.

Par exemple, si l'on veut contraindre un canal de silicium par une hétéro-épitaxie de l'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> (contrainte uni-axiale compressive présentée au chapitre I), il est alors possible, grâce au procédé sélectif de gravure, de graver partiellement les zones sources (drains) pour par la suite déposer l'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> qui viendra exercer une contrainte compressive dans le canal de silicium. Si la surface libérée par gravure, représentant la surface de dépôt pour l'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>, présente une morphologie facettée, le transfert du réseau cristallin du matériau germinal (sources partiellement gravées) au matériau épitaxié (alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>) peut poser quelques complications : des défauts d'interface, comme les dislocations, peuvent alors apparaitre. De plus, si la surface libérée par la gravure est facettée, l'application de la contrainte au canal de silicium peut ne pas être optimale.

Pour contrôler et minimiser le facettage crée lors de procédés de gravures, nous avons étudié la morphologie des surfaces libérées suivant différentes conditions expérimentales. Nous verrons dans cette partie que, comme l'épitaxie, la gravure révèle les plans cristallins denses du matériau.

La figure 3 présente les différentes morphologies des surfaces libérées observées à la suite d'une gravure du plan cristallin (001) du silicium. Ces différentes morphologies ont été obtenues pour différentes températures de procédé et différentes pressions partielles d'HCl.

Notons que la pression du réacteur est ici de 20Torr. Nous rappelons aussi que l'alignement des motifs de la plaque est selon une direction cristalline <110>. Premièrement, nous constatons que la morphologie de la surface libérée présente de manière systématique trois plans cristallins denses : le plan cristallin (001), le plan cristallin (311) et le plan cristallin (111). Ensuite, nous constatons que l'étendue des plans cristallins (311) et (111) dépend principalement des conditions expérimentales (pression partielle et température de gravure). De plus, nous observons que, de manière similaire à l'épitaxie sélective réalisée à travers un masque dur d'oxyde (cf. chap. III section V), le plan cristallin (111) assure constamment la liaison entre le plan cristallin (311) et l'oxyde. Cette remarque est d'autant plus surprenante lorsque les conditions de gravure révèlent un plan cristallin (111) qui est quasiment inexistant par rapport un plan cristallin (311) très étendu. Cette dernière configuration morphologique est représentée sur la figure 3.a et correspond à une température de gravure de 900°C, une pression partielle d'HCl faible de 44mTorr et une pression totale de 20Torr. Ensuite, si nous augmentons la pression partielle d'HCl, le plan cristallin (111) s'étend, au détriment d'une réduction du plan cristallin (311). Le cliché 3.c correspond à une situation inverse à celle observée sur le cliché 3.a, avec un plan cristallin (111) très étendu et un plan cristallin (311) petit.



**Figure 3 :** Clichés MEB en coupe d'une gravure silicium d'une surface d'orientation (001) pour différentes conditions expérimentales : **a.** 900°C et  $P_{HCl}$  de 44mTorr, **b.** 900°C et  $P_{HCl}$  de 132mTorr, **c.** 900°C et  $P_{HCl}$  de 4Torr et **d.** 850°C et  $P_{HCl}$  de 132mTorr. La pression totale est de 20Torr.

Contrairement aux dépôts cristallins par épitaxie, les plans visibles sont les plans dont la cinétique de gravure est la plus élevée. Les morphologies observées s'expliqueraient alors par le mécanisme de gravure Burton-Cabrera-Frank (BCF) [101-102] et par des considérations cinétiques [96]. Dans le formalisme BCF, les auteurs affirment que la gravure du silicium s'effectue principalement par les marches atomiques de la surface qui offrent des sites d'adsorption où le coefficient de collage est bien plus élevé que sur une surface plane située entre deux marches atomiques. Un atome de chlore adsorbé au pied d'une marche de silicium a donc potentiellement plus de chance de réagir avec un atome de silicium de la marche atomique pour former une molécule de SiCl<sub>2</sub>. De plus, dans le cas où un atome de chlore est adsorbé sur une surface plane située entre deux marches, celui-ci peut diffuser sur la surface et se retrouver au pied d'une marche atomique. Le pied des marches atomiques offre une configuration énergétique plus stable (puits de potentiels - effet Schwoebel) et favorise ainsi la réaction de gravure en ce coin.

Pour les faibles valeurs de la pression partielle d'HCl, parce que les mécanismes réactionnels de la gravure sont relativement lents (taux de gravure de 10nm.min<sup>-1</sup> pour une pression partielle d'HCl de 44mTorr) et la diffusion surfacique importante (faible recouvrement  $\theta$ ), la gravure est plus rapide pour des plans cristallins possédant de nombreuses marches atomiques. Ce cas est alors représenté sur la figure 3.a. En effet, le plan cristallin (311) est constitué de plans cristallins (111) reliés par des plans cristallins (001), offrant par conséquent de nombreuses marches où les molécules d'HCl peuvent facilement s'adsorber et réagir avec le silicium pour former le produit SiCl<sub>2</sub>. Tant que la pression partielle d'HCl est faible et par conséquent le taux de recouvrement  $\theta$  faible aussi, la diffusion surfacique est alors importante et peut engendrer une augmentation locale de la concentration des espèces chlorées. Dans ce cas les taux de gravure des plans cristallin (311) et (111) sont plus rapides que le taux de gravure du plan cristallin (001) qui ne présente que très peu de marches atomiques. Le plan cristallin (111), quant à lui, ne possède pas de marches atomiques mais des sites dits « kinked » qui correspondent schématiquement au coin concave d'une maille cubique. La cinétique de gravure du plan cristallin (111) serait alors plus faible que la cinétique de gravure du plan cristallin (311) quand la diffusion est importante. Dès lors que la pression partielle augmente, la diffusion surfacique des adatomes de chlore est réduite et la cinétique de gravure du plan cristallin (111) deviendrait alors plus rapide que celle du plan cristallin (311). Comme en épitaxie, l'apparition et la disparition des plans denses et par conséquent le contrôle du facettage semblent provenir des différences existant entre les cinétiques de gravure respectives aux plans denses et par conséquents des mécanismes de gravure.

La figure 4 caractérise la gravure latérale sous l'oxyde en fonction des conditions expérimentales. Pour faciliter l'analyse et la compréhension de son comportement, nous avons reporté dans le tableau 2, les valeurs des principaux paramètres de gravure, le rapport entre la pression partielle et la pression totale ainsi que le rapport entre la distance latérale et la profondeur de gravure. Nous rappelons aussi que l'alignement des motifs est selon la direction cristallographique <110>.

Т⁰С	P <sub>i HCI</sub> (Torr)	<i>P<sub>t</sub></i> (Torr)	$\frac{P_i}{P_t}$	$d = \frac{dist. latérale}{profondeur}$	Figure
850	0,132	20	0,0066	0,21	<b>4.</b> d
900	0,044	20	0,0022	0,29	<b>4.</b> a
900	0,132	20	0,0066	0,38	<b>4.</b> b
900	4	20	0,2	3,5	<b>4.</b> c
900	18	60	0,3	1,57	<b>4.</b> e
900	76	250	0,3	1,23	<b>4.</b> f
900	360	600	0,6	0,66	<b>4.</b> g

**Tableau 2 :** Principaux paramètres expérimentaux de la gravure latérale.

Nous observons premièrement, sur la figure 4, qu'à basse pression du réacteur, l'augmentation de la pression partielle d'HCl à pour effet d'augmenter la distance latérale gravée sous l'oxyde. Cette augmentation peut s'expliquer par le fait qu'augmenter la pression partielle d'HCl augmente les cinétiques de gravure. En effet, à 20Torr, le rapport entre la distance latérale et la profondeur de gravure s'élève de 0,29 à 3,5, lorsque le rapport entre la pression partielle et la pression totale évolue de 0,0022 à 0,2. Nous émettons ici une remarque concernant ce dernier cas où la pression partielle d'HCl est de 4Torr et la pression totale est de 20Torr. Les observations MEB de la figure 4.c montrent que la gravure du plan cristallin (111) est largement favorisée par rapport à la gravure du plan cristallin (001). La valeur du rapport entre la distance latérale et la profondeur de gravure des plans cristallins {111} bien plus élevée que celle des plans cristallins (001) pour une température de gravure de 900°C. En effet, nous n'avons jamais atteint une telle valeur d'anisotropie des cinétiques de croissance lors de l'épitaxie du silicium à haute température, avec des valeurs d'anisotropie de l'ordre de 0,3 pour une température similaire.



**Figure 4 :** Clichés MEB en coupe d'une gravure silicium d'une surface d'orientation (001) pour différentes conditions expérimentales : **a.** 900°C et  $P_{HCl}$  de 44mTorr, **b.** 900°C et  $P_{HCl}$  de 132mTorr, **c.** 900°C et  $P_{HCl}$  de 4Torr, **d.** 850°C et  $P_{HCl}$  de 132mTorr. Pour les quatre premiers clichés (**a, b, c, d**), la pression totale est de 20Torr. **e.** 900°C et  $P_t$ =60Torr, **f.** 900°C et  $P_t$ =250Torr et **g.** 900°C et  $P_t$ =600Torr.

De plus, nous constatons sur les clichés MEB des figures 4.e, 4.f et 4.g et le tableau 2, que le rapport entre la distance latérale et la profondeur de gravure diminue avec l'élévation de la pression totale. Cette observation implique que les cinétiques de gravure ne sont pas les seules responsables de ce phénomène. En effet, il faut alors associer aux considérations cinétiques, l'effet de la diffusion des espèces réactives dans la phase gazeuse. A faible pression du réacteur, 20Torr, la longueur de diffusion des espèces dans la phase gazeuse est importante, ce qui a pour effet de faciliter le transport des espèces réactives vers la surface à graver. Dans ces conditions, à l'intérieure d'une cavité créée par la gravure, nous estimons qu'il y a une sursaturation des espèces réactives et que la très forte consommation des espèces réactives entraine un fort transport de matière. Le taux de gravure est alors augmenté et la distance latérale, gravée sous l'oxyde accrue. Quand nous augmentons la pression totale du réacteur, le rapport entre la distance latérale et la profondeur de gravure diminue. En effet à 60Torr, 250Torr et 600Torr, les valeurs de ce rapport sont égales à 1,57, 1,23 et 0,66, respectivement. Nous supposons alors que la longueur de diffusion dans la phase gazeuse des espèces réactives diminue avec l'augmentation de la pression totale du réacteur ce qui a comme conséquence la réduction de la gravure latérale et ce malgré une augmentation des cinétiques de gravure.

#### *II.2 Gravure latérale entre deux couches d'oxyde*

Pour répondre aux requêtes des technologies les plus avancées et plus particulièrement à la demande des dispositifs tridimensionnels multi-grilles, nous avons étudiés quelques procédés de gravure latérale du silicium, réalisés sur des surfaces d'orientation cristalline  $\{110\}$  et  $\{100\}$ . Dans cette étude, les motifs sont alignés suivant les directions cristallographiques <110> et <100>, pour les surfaces respectives à graver.

Nous avons comparé deux procédés sélectifs de gravure présentant des conditions expérimentales assez éloignées et réalisés sur des plaques SOI avec une épaisseur du film de silicium de l'ordre d'une centaine de nanomètres. Cette expérience est schématisée sur la figure 5. Pour distinguer les deux procédés de gravure, nous utilisons la nomenclature suivante : le premier procédé de gravure est noté PGL1 pour Procédé de Gravure Latérale n°1 et le second, PGL2 pour Procédé de Gravure Latérale n°2.

Le premier procédé, PGL1, est un procédé sélectif standard de gravure, utilisé dans la technologie SON pour la gravure sans facette des zones actives de silicium orientées selon un

plan cristallin (001). Ce procédé permet d'enterrer un empilement hétérogène constitué d'un film mince d'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> et d'un film mince de silicium. Les conditions expérimentales de ce procédé sont alors définies par une pression du réacteur de 600Torr, une pression partielle d'HCl de 360Torr et une température de gravure de 700°C. Notons que dans ces conditions expérimentales, la longueur de diffusion des espèces dans la phase gazeuse est relativement réduite (<500nm). De plus, le taux de recouvrement surfacique  $\theta$  étant maximal, les cinétiques de gravure sont alors limitées uniquement par les phénomènes de désorption des espèces chlorées et hydrogénées. Notons enfin que la faible température du procédé est considérée comme étant une température minimisant l'anisotropie des cinétiques des différents plans cristallins.

Le second procédé de gravure (PGL2) présente des conditions expérimentales définies par une pression du réacteur de 20Torr, une pression partielle d'HCl de 117mTorr et une température de gravure de 800°C. Dans ces conditions, le taux de recouvrement surfacique est moins important, la longueur de diffusion des espèces réactives dans la phase gazeuse est plus élevée (>>1µm) et le contrôle des cinétiques de gravure s'effectue, comme nous l'avons vu dans la section précédente, par l'apport de matière en surface. Toutefois, comme la longueur de diffusion des espèces réactives est importante, nous estimons que l'apport de matière est identique en tout point de la plaque.

Enfin, nous remarquons que, si le procédé de gravure est réalisé sur une surface d'orientation cristalline (001), comme présenté dans la section précédente, le premier procédé (PGL1) libèrerait une surface finale composée de plans cristallins {111} et (001) et le second procédé (PGL2) libèrerait une surface finale composée de plans cristallins {311} et (001). Ces morphologies seraient alors similaires à celles présentées sur les figures 3.c et 3.a, respectivement.



**Figure 5 :** Schémas théoriques des procédés de gravure étudiés. **a.** Plaques SOI vierges, **b.** Configuration attendue avec le procédé de gravure n°1 (PGL1) et **c.** configuration attendue avec le procédé de gravure n°2 (PGL2).

#### II.2.1 <u>Résultats cinétiques</u>

Grâce à des clichés MEB en coupe, similaires à ceux de la figure 6 mais non présentés ici, nous avons pu déterminer les cinétiques de gravure latérale des surfaces d'orientations {110} et {100}. Nous avons pu alors comparer les valeurs de ces cinétiques avec celles obtenues lors de la gravure d'une surface (001) de silicium utilisant les mêmes procédés de gravure. Cependant nous tenons à noter que les configurations expérimentales, entre la gravure d'une surface (001) et la gravure latérale, sont différentes. En effet, dans le cas de la section précédente, où l'on considère la gravure d'une surface (001) de silicium, la gravure peut « évoluer librement » sous l'oxyde alors que dans le cas présent, où l'on considère la gravure latérale du silicium, la gravure s'effectue entre deux couches d'oxyde et ne peut qu'évoluer latéralement. Les résultats cinétiques sont présentés dans le tableau suivant :

<b>PGL1</b>			<b>PGL2</b>		
(P <sub>t</sub> =600Torr / P <sub>HCl</sub> =360Torr / 700°C)			(P <sub>t</sub> =20Torr / P <sub>HCl</sub> =117mTorr / 800°C)		
TG <sub>(001)</sub>	TG <sub>{100}</sub>	TG <sub>{110}</sub>	TG <sub>(001)</sub>	TG <sub>{100}</sub>	TG <sub>{110}</sub>
(nm.min <sup>-1</sup> )	(nm.min <sup>-1</sup> )	(nm.min <sup>-1</sup> )	(nm.min <sup>-1</sup> )	(nm.min <sup>-1</sup> )	(nm.min <sup>-1</sup> )
4	3,2	12	19	15,5	45

**Tableau 2 :** Cinétiques de gravure des plans cristallins (001), {100} et {110} obtenues selon les deux procédés de gravure.

Nous constatons premièrement une faible différence entre les valeurs des taux de gravure du plan cristallin (001) et celui des plans {100}. Cette faible différence peut être attribuée à la variation du taux d'ouverture entre le masque dur utilisé pour l'étude de la gravure d'une surface de silicium (001) et le masque dur des plaques SOI utilisées pour l'étude de la gravure latérale. Ainsi, cette légère différence constatée sur les cinétiques des plans {001} nous amène à supposer que les mécanismes de gravure sont identiques pour les faces {001}. Cette affirmation reste valable dans nos conditions expérimentales, à savoir un régime de gravure contrôlé par les réactions de surface (PGL1) ou dans le cas contraire (PGL2), une longueur de diffusion des espèces réactives dans la phase gazeuse importante. Ensuite, nous constatons que le taux de gravure des plans cristallins {110} est plus élevé que le taux de gravure des plans cristallins {100} et le taux de gravure des plans cristallins {100} égal à 3,8

et 2,9 pour le premier (PGL1) et le second procédé (PGL2). Cette remarque peut s'expliquer en partie, en considérant les différentes valeurs de la densité d'atome de silicium selon l'orientation des plans cristallins (cf. chap II). En effet, un plan cristallin (110) possède une densité d'atome deux fois plus élevée qu'un plan cristallin [001]. Or d'après l'équation IV.1, nous avons une relation quadratique entre le taux de gravure et le taux de recouvrement des espèces réactives ; ce dernier étant deux fois plus important pour un plan cristallin (110) que pour un plan cristallin (100), il en résulte que le taux de croissance devrait être quatre fois plus élevé pour un plan cristallin (110) que pour un plan cristallin (100).

#### II.2.2 <u>Résultats morphologiques</u>

La figure 6 représente la morphologie des surfaces libérées par les deux procédés de gravure en fonction de l'orientation cristalline de la surface initiale. On constate alors que la morphologie obtenue après la gravure de surfaces d'orientation cristalline (110), présente constamment les plans cristallins {111} (cf. fig. 6.a & c) et ce quel que soit le type de procédé utilisé. Si nous ajoutons à ces observations, les résultats morphologiques obtenus lors de l'étude de la gravure d'une surface de silicium d'orientation cristalline (001) présentée dans la section précédente (cf. figures 3 & 4), nous pouvons alors affirmer que, lorsque nous gravons une surface cristalline selon une direction cristallographique <110>, le plan cristallin présent en bordure d'oxyde est constamment un plan cristallin (111). Nous pouvons faire le rapprochement avec le cas de l'épitaxie entre deux murs d'oxyde discuté au chapitre III.

Ces observations nous amènent à émettre l'hypothèse que lorsque la dimension des objets à graver est petite et que la gravure est affectée par la présence de surfaces diélectriques en bord de zone active (gravure entre deux murs), la morphologie ne dépendrait plus seulement des cinétiques de gravure mais dépendrait aussi de la minimisation de l'énergie de surface. Il serait alors moins coûteux en énergie d'arranger les atomes selon un plan cristallin (111) à proximité de diélectriques, ce qui représenterait une configuration énergétique minimisant l'énergie du système.

En revanche, quel que soit le procédé utilisé lors de la gravure de surfaces d'orientation {100}, nous n'avons pas observé de formation de plans cristallins particuliers. Il semblerait que l'orientation (100) initiale soit conservée au cours de la gravure. Une des raisons est que le plan cristallin (111) qui semble avoir la configuration énergétique la plus basse, ne peut pas cristallographiquement exister selon une direction cristallographique <100>. Dans ce cas, le plan cristallin (100) est le plan cristallin possédant la cinétique de

gravure la plus élevée et dont l'arrangement atomique serait le moins couteux en énergie. Cette remarque constitue pour nous un excellent résultat pour l'intégration d'une étape de gravure dans les technologies les plus avancées.



**Figure 6 :** Clichés MEB en coupe présentant la morphologie de la surface libérée par une gravure d'un film SOI. **a&b.** Gravure haute pression (700Torr) à faible longueur de diffusion des espèces réactives dans la phase gazeuse **c&d.** Gravure basse pression (20Torr) à longueur de diffusion importante. On constate clairement que la gravure de cavité est avantagée lorsque la longueur de diffusion est importante. En revanche, les deux procédés ne se différencient au niveau des résultats morphologiques : ils créent tous deux des plans {111} lorsque le motif est aligné selon une direction cristallographique <110> et, en revanche, nous ne constatons pas d'effet de facettage lors de la gravure des plans cristallins {100}.

## II.3 Conclusion sur le procédé de gravure

Dans cette première partie, nous avons décrit les mécanismes réactionnels de la gravure sèche du silicium par l'HCl. Nous avons alors constaté expérimentalement deux régimes de gravure, déterminés par la température du procédé mais aussi par la pression totale du réacteur. Ainsi, dans le premier régime discuté, correspondant au régime basse température, nous avons constaté que la cinétique de gravure est limitée par les mécanismes de désorption de l'hydrogène et des produits chlorées provenant des mécanismes réactionnels de la gravure (cf. eq IV.2 à IV.4). Comme dans le cas du dépôt par épitaxie, c'est la disponibilité d'accès aux sites d'adsorption libres qui limite le taux de gravure. Ensuite, dans le cas d'une pression du réacteur faible (20Torr), nous avons constaté, dans le régime haute température, une relation quadratique entre le taux de gravure et la pression partielle, tant que le taux de recouvrement surfacique  $\theta$  reste faible. Enfin, dans le cas où la pression du réacteur est élevée (600Torr), nous avons constaté que le taux de recouvrement surfacique  $\theta$  est encore important à 950°C ce qui par conséquent décale vers les hautes températures la transition entre le régime basse température et le régime haute température. Ainsi, pour une pression de réacteur de 600Torr, le régime haute température serait atteint pour des températures supérieures ou égales à 1000°C.

Nous avons ensuite étudié la morphologie obtenues par plusieurs procédés de gravure d'une surface (001) de silicium en fonction de différentes conditions de dépôt. Nous avons pu remarquer que la morphologie de la surface libérée par le procédé de gravure, dépend de la cinétique de gravure mais aussi de la valeur de la longueur de diffusion des espèces en phase gazeuse.

En revanche dans le cas de la gravure latérale, la longueur de diffusion quant à elle joue sur la profondeur de la cavité libérée, avec une profondeur accrue pour une longueur de diffusion importante. Nous avons aussi remarqué dans ce cas que l'anisotropie des cinétiques de gravure est principalement due à la différence physique entre les plans cristallins (densité atomique).

Enfin, une remarque importante est de considérer le plan cristallin (111) comme étant un plan cristallin minimisant l'énergie du système à proximité de diélectriques. En effet, nous avons constamment remarqué sa présence en bordure d'oxyde lorsque l'alignement du motif était selon la direction cristallographique <110>. En revanche, la gravure latérale de motifs alignés selon une direction cristallographique <100> ne semble pas soumise au facettage.

## **III.** LE TRANSISTOR FINFET

### **III.1** Introduction

Nous nous intéressons maintenant à certains dispositifs dont la réalisation est rendue possible grâce à l'introduction d'une étape d'épitaxie dans leur procédé de fabrication. Comme présenté au chapitre premier, cette étape d'épitaxie comprend une gravure sélective du silicium ou de l'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>, puis la réalisation d'une hétéro-structure, généralement faite d'un empilement Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/Si. Ainsi, grâce à nos études réalisées sur les procédés sélectifs de gravure et d'épitaxie, nous verrons dans cette section que nous sommes à même de proposer des solutions technologiques pour réaliser des dispositifs avancés, comme par exemple, la réalisation du canal de silicium des transistors FinFET.

Aujourd'hui, l'utilisation de transistors MOS classiques plans devient de plus en plus exigeante lorsque l'on considère les technologies industrielles les plus avancées, actuellement définies par le nœud technologique 32nm et les suivants. A de telles dimensions, des phénomènes électrostatiques et quantiques viennent perturber le bon fonctionnement des transistors, comme l'augmentation des effets de canaux courts ou encore l'augmentation des courants de fuites par effet tunnel à travers l'oxyde de grille. Pour paliers ces problèmes, une solution proposée et activement étudiée consiste à développer de nouvelles architectures, comme par exemple les transistors multi-grilles (Multi-Gate Field Effect Transistor, MuG-FET) présentant une architecture tridimensionnelle. Ces dispositifs où le contrôle du canal de conduction s'effectue au minimum par deux grilles, ont alors la particularité d'avoir un meilleur contrôle électrostatique du canal, ce qui par conséquent permet de limiter voire supprimer les effets de canaux courts liés à la réduction des dimensions caractéristiques. D'autre part, ces dispositifs, généralement réalisés sur un substrat SOI, ont l'avantage d'utiliser un canal non dopé augmentant ainsi la mobilité des porteurs de charge et par conséquent les performances des circuits. De récents résultats montrent que pour un même nœud technologique, les transistors multi-grilles présentent des performances électriques supérieures aux transistors classiques plans [103]. En effet, en régime de forte inversion, le nombre de canaux de conduction est égal au nombre de grilles contrôlant le canal de silicium.

La figure 7 présente un ensemble de transistors multi-grilles réalisés selon différents procédés. D'une manière générale, la fabrication de transistors multi-grilles (MuG-FETs) s'effectuant principalement sur des substrats SOI, elle suit un protocole de fabrication basé

sur des technologies silicium relativement conventionnelles et bien maitrisées. En théorie, la majorité des procédés de fabrication peuvent donc se réaliser avec les outils industriels habituels.

La figure 7.a schématise l'étape de fabrication d'un transistor double grilles (Double Gate Field Effect Transistor, DG-FET) suivant un procédé de fabrication « Smart-Cut » ordinairement utilisé pour la réalisation de substrat SOI. Une première grille est préalablement réalisée dans l'oxyde enterré du substrat SOI puis le futur canal de conduction est obtenu par amincissement du substrat silicium grâce à des techniques de polissage mécano-chimiques (Chemical and Mechanical Polisshing, CMP). L'ensemble est ensuite collé sur un nouveau substrat silicium selon la méthode « Smart-Cut ». Enfin, la structure MOS double grilles est obtenue grâce à l'élaboration d'une seconde grille sur le canal, alignée avec la première, suivant des techniques classiques de lithographie. Cependant, malgré l'utilisation de procédés relativement bien maitrisés, cette dernière étape de réalisation de la seconde grille constitue un défi technologique majeur car l'alignement des deux grilles est indispensable pour obtenir les performances attendues du dispositif.



**Figure 7 : a.** Réalisation d'un transistor MOS plan double grille utilisant un procédé « smart cup ». **b.** Réalisation d'un transistor MOS à canal enrobé (Gate All Around, GAA) utilisant une technique SON. **c** Schématisation d'un transistor MOS FinFET.

La figure 7.b schématise un autre exemple de fabrication d'un transistor multi-grilles : le transistor à canal enrobé (Gate All Around, GAA). La réalisation de ce dispositif est rendue possible grâce à l'utilisation de procédés sélectifs de gravure et d'épitaxie bien maitrisés. Elle s'effectue principalement selon la technique SON. Le canal de conduction en silicium est obtenu grâce à l'épitaxie sélective d'un empilement fait d'un film en alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> et d'un film de silicium. L'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> est ensuite gravé sélectivement pour être remplacé par un oxyde puis par une grille. Enfin, la réalisation d'une seconde grille qui vient finir d'entourer le canal de conduction ; celui-ci possède alors quatre grilles, une grille pour chacune de ses faces. Les avantages de ce procédé de fabrication sont l'utilisation de substrats classiques dits « bulks ». En revanche dans ce type de réalisation, il est encore difficile d'aligner les deux grilles, condition nécessaire pour le bon fonctionnement du dispositif.

Enfin la figure 7.c schématise un transistor multi-grilles appelé FinFET. Ces dispositifs se composent d'un canal étroit apparenté à un aileron (de l'anglais « fin ») et d'une grille auto alignée entourant partiellement le canal de silicium. Par définition, nous associons au terme canal de silicium le terme d'aileron qui, comme nous le verrons, est géométriquement différent du canal de conduction où s'effectue le transport de charge. Les principales caractéristiques et les principales étapes de fabrication d'un tel dispositif sont présentées et discutées dans les prochaines sections de ce chapitre. Cependant nous pouvons déjà présenter les paramètres géométriques critiques des FinFETs qui sont les suivants :

- $L_{gate}$ , la largeur de la grille,
- $H_{fin}$ , la hauteur du canal de silicium (aileron),
- $T_{fin}$ , l'épaisseur du canal de silicium (aileron),
- *L<sub>eff</sub>*, longueur du canal de silicium (aileron),
- $W_{fin}$ , largeur de canal de conduction.

#### III.2 Propriétés électriques des transistors FinFETs

#### III.2.1 Le canal de conduction

Dans la configuration FinFET, où le canal de silicium (aileron) est étroit par rapport à sa hauteur, le courant circule horizontalement sur toute la largeur  $W_{fin}$  du canal de conduction : soit le long des parois du canal de silicium (aileron,  $H_{fin}$ ) orientées selon un plan cristallin (110), pour un aileron aligné selon une direction cristallographique <110> et une surface du substrat représentée par un plan cristallin (001). La largeur du canal de conduction
est alors définie, en régime de forte inversion, par  $W_{fin}=2H_{fin}$ . Notons que l'oxyde déposé selon l'épaisseur de l'aileron ( $T_{fin}$ ) est relativement plus épais que les oxydes de grilles déposés selon la hauteur de l'aileron ( $H_{fin}$ ) afin de limiter à deux le nombre de canaux de conduction requis par la technologie FinFET.

#### III.2.2 Le choix de la fonction de travail

La figure 8 représente la valeur de la tension de seuil linéaire en fonction de l'épaisseur de l'aileron pour un dispositif nMOS de longueur de grille de 10µm. La tension drain source est fixée à 50mv. Nous constatons alors que lorsque l'aileron est relativement épais, le dopage du canal modifie la valeur de la tension de seuil comme pour les dispositifs plans. Mais lorsque l'épaisseur de l'aileron diminue, le dopage du film semble ne plus influer sur la valeur de la tension de seuil. Ainsi, pour une épaisseur d'aileron de 35nm, la tension de seuil est proche de zéro et est insensible à la variation du dopage dans le canal de conduction. Par conséquent lorsque l'on considère les nœuds technologiques avancés, il devient indispensable de trouver d'autres méthodes d'ajustement de la tension de seuil.

Une solution proposée pour moduler la tension de seuil est le remplacement de la grille en silicium polycristallin par une grille métallique. L'utilisation d'une grille métallique (ad hoc mid-gap) sur des transistors multi-grilles a permis d'obtenir des tensions de seuil symétriques pour des dispositifs nMOS et pMOS [104]. De plus, avec l'introduction d'une grille métallique dans le transistor, il est alors possible de faire varier la valeur de la tension de seuil grâce à différentes techniques telles que la modification de l'épaisseur de la grille [105] ou encore l'implantation de dopants dans la grille.



**Figure 8 :** Tension de seuil linéaire en fonction de l'épaisseur de l'aileron pour un dispositif FinFET nMOS de longueur de grille de 10µm. La tension drain source est fixée à 50mV. **Collaert. N**. et all, *Thin solids Films (2008)* 

#### III.2.3 Les effets de canaux courts

Nous discutons maintenant des paramètres géométriques influençant les propriétés électriques d'un transistor FinFET et plus particulièrement l'influence de la longueur de grille et l'influence de l'épaisseur de l'aileron sur la valeur de la tension de seuil et les effets de canaux courts pour des dispositifs avancés. Par définition, les effets de canaux courts et le DIBL apparaissent avec la réduction de la longueur du canal de conduction : plus la longueur du canal est petite, plus le recouvrement des zones de charges d'espace est important ce qui a comme conséquence la modification de la tension de seuil.

La figure 9.a présente les effets de la géométrie de l'aileron sur la tension de seuil à saturation pour une tension drain source de 1V. Nous constatons que la réduction de la longueur de grille induit une diminution de la tension de seuil (effets de canaux courts attendus) et qu'en revanche pour une longueur de grille donnée, la diminution de l'épaisseur du canal rehausse la tension de seuil. Ainsi, les effets de canaux courts semblent être modulables par l'épaisseur de l'aileron. La figure 9.b présente les effets de la géométrie sur le DIBL (Drain Induced Barrier Lowering - réduction de la barrière induite). Là encore, nous constatons une augmentation du DIBL avec la diminution de la longueur de grille. Toutefois, comme dans le cas précédent, la réduction de l'épaisseur de l'aileron, pour une longueur de grille donnée, réduit le DIBL pour les dispositifs à canal court. Ainsi, dans la structure FinFET, l'épaisseur de l'aileron ( $T_{fin}$ ) joue un rôle essentiel dans la modulation des



**Figure 9 : a.** Tension de seuil à saturation mesurée en fonction de la longueur de grille pour différents dispositifs FinFETs dont l'épaisseur de l'aileron varie. La tension drain source est de 1V. b. Effet DIBL en fonction de la longueur de grille pour différents dispositifs FinFETs nMOS dont l'épaisseur de l'aileron varie. **Collaert. N**. et all, *Thin solids Films (2008)*.

effets de canaux courts. En effet, le canal de silicium des transistors FinFETs étant peu dopé et l'épaisseur de l'aileron faible, la zone de déplétion s'étend alors sur tout le volume du canal de silicium situé sous la grille. De précédentes études [106] sur les dispositifs FinFETs ont démontré que les effets de canaux courts peuvent être supprimés lorsque l'épaisseur de l'aileron est inférieure à la moitié de la longueur de grille, soit  $T_{fin} < Lg/2$ . Cela signifie que dans le cas du nœud technologique 32nm et les suivants, l'épaisseur de l'aileron doit alors être égale ou inférieure à 16nm. Il devient alors difficile de réaliser industriellement de si petits objets avec les techniques de lithographie actuelles. Nous comprenons alors que la réalisation physique des transistors FinFETs pour les nœuds technologiques 32nm et suivants constitue de véritables défis technologiques.

### III.3 La réalisation des ailerons

### III.3.1 Réalisation par lithographie

La première technique de fabrication des dispositifs FinFETs se base sur une utilisation des techniques lithographiques : les ailerons sont définis par lithographie optique puis révélés par gravure plasma. Cependant, il est indispensable d'optimiser les paramètres de lithographie pour obtenir des circuits denses présentant des dispositifs de faible épaisseur d'aileron [107], conformes aux exigences des technologies avancées. Cette optimisation s'opère lors de la définition lithographique en introduisant une correction optique de proximité (Optical Proximity Correction, OPC) spécifique aux dispositifs multi-grilles. Cette technique corrective encore assez peu maitrisée n'est malheureusement pas garante de l'uniformité en épaisseur des ailerons réalisés et cette dispersion obtenue se répercute sur les performances électriques et par conséquent le bon fonctionnement du dispositif.

La figure 10 schématise une autre technique permettant la fabrication de circuits denses de dispositifs FinFETs caractérisés par des ailerons de faible épaisseur ( $\leq 20$ nm). Cette technique se base sur l'utilisation d'un procédé classique réalisant les espaceurs de grilles des transistors plans. Dans cette technique, un film mince d'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> est utilisé comme motif sacrificiel. Des espaceurs nitrure sont ensuite réalisés autour de ce motif sacrificiel. Notons que les dimensions géométriques du motif sacrificiel et la largeur des espaceurs nitrure déterminent à la fois la densité et l'épaisseur des ailerons. Enfin, après gravure de la couche sacrificielle, les espaceurs nitrure sont utilisés comme masque dur pour former les ailerons silicium. Ce procédé de fabrication comparé au procédé basé sur la lithographie

corrigée est moins exigeant et permet par ailleurs d'augmenter par deux voire quatre la densité d'ailerons à l'intérieure d'une zone active [108]. De plus, ce procédé est garant d'une meilleure uniformité de l'épaisseur des ailerons. De récents résultats démontrent la réalisation par cette technique de transistors FinFETs possédant des ailerons de 10nm d'épaisseur espacés d'une distance de 50nm [109].



**Figure 10 :** Schématisation de fabrication de transistors FinFETs. **a.** Définition et réalisation des motifs sacrificiels en alliage  $Si_{1-x}Ge_x$ . **b.** Réalisation d'espaceurs nitrure le long des motifs sacrificiels. **c.** Gravure des motifs  $Si_{1-x}Ge_x$  et création d'un masque dur (résine et nitrure). **d.** Après gravure de l'oxyde et du silicium, les dispositifs sont révélés en retirant le masque dur et l'oxyde.

#### III.3.2 <u>Réalisation par épitaxie</u>

Nos techniques d'épitaxie CVD étant optimisées pour le dépôt de couches minces, nous arrivons actuellement à obtenir des films de silicium ou d'alliage  $Si_{1-x}Ge_x$  de quelques nanomètres d'épaisseur (2nm) et ce de façon homogène à l'intérieur d'une puce et sur l'ensemble de la surface de la plaque.

D'une manière générale, les dépôts de couches minces (2-10nm d'épaisseur) s'effectue avec des cinétiques de croissances relativement faibles afin d'optimiser le contrôle en épaisseur du film déposé. En effet, à ces dimensions une variation de 5 à 10% de l'épaisseur nominale représente seulement quelques couches atomiques. Ces conditions de dépôt sont généralement obtenues dans le régime où la croissance est gouvernée par les réactions de surface, soit dans le régime basse température. De plus, afin d'améliorer la qualité cristalline de l'épitaxie lors de procédés basse température, nous avons vu qu'il est nécessaire d'abaisser la pression du réacteur.

Dans le cas de l'épitaxie sélective, nous avons vu qu'il faut effectuer les dépôts dans un régime de croissance gouverné par les cinétiques de surface. De plus nous avons vu que l'abaissement de la pression partielle outre le fait de diminuer les cinétiques de croissance, augmente la longueur de diffusion des espèces réactives dans la phase gazeuse. Ces deux conditions de dépôt limitent les variations spatiales de la pression partielle des espèces réactives, dues à une non homogénéité de la densité et de la taille des motifs à l'intérieur d'une puce, et par conséquent limitent les effets de charges.

Enfin, nous avons vu au début de ce chapitre que le réacteur d'épitaxie permet l'enchainement des procédés sélectifs de gravure et d'épitaxie ce qui facilite l'incorporation du procédé de gravure dans l'étape d'épitaxie (préparation de surface, gravure, épitaxie, caractérisations des dépôts).

C'est pourquoi, nous nous sommes intéressés à la réalisation, grâce à nos techniques CVD, d'aileron de faible épaisseur pour des transistors FinFETs. Le principe est de réaliser une épitaxie latérale d'un empilement fait d'alliage Si<sub>0,75</sub>Ge<sub>0,25</sub> et de silicium le long du film silicium d'un substrat SOI. Le film d'alliage Si<sub>0,75</sub>Ge<sub>0,25</sub> est utilisé comme film sacrificiel nécessaire au transfert du réseau cristallin du film SOI au film mince de silicium. Le film mince de silicium quant à lui, définit le futur aileron du transistor et sera libéré par gravure sélective du film sacrificiel d'alliage Si<sub>0,75</sub>Ge<sub>0,25</sub>. Notons que l'alliage doit présenter une teneur en germanium relativement élevée [110] [111] afin d'assurer une excellente sélectivité par rapport au silicium du procédé de gravure. Nous fixons alors notre teneur du film sacrificiel à 25%. Enfin, nous avons vu dans la section consacrée à la gravure, que la gravure latérale est optimisée lorsque le transport est facilité, autrement dit quand la longueur de diffusion des espèces réactives dans la phase gazeuse est grande, condition obtenue lorsque la pression partielle et la pression totale sont réduites. Nous verrons lors de cette section que ces conditions expérimentales optimisent aussi le dépôt dans les cavités.

L'ensemble des études concernant la réalisation d'ailerons de faible épaisseur s'est effectué sur des substrats SOI présentant des motifs alignés selon les directions cristallographiques <100> et <110>. La surface des substrats est quant à elle orientée selon un plan cristallin (001). Nous avons utilisé deux types de substrat qui se distinguent uniquement par l'épaisseur du film SOI : cette dernière étant égale à 100nm dans un cas et 150nm dans l'autre cas. Pour les deux substrats, le film mince d'oxyde et l'oxyde enterré, sont épais de 20nm et 300nm, respectivement. Pour tout procédé de gravure et d'épitaxie, la pression totale du réacteur est fixée à 20Torr. Enfin avant l'étape d'épitaxie (gravure et dépôt), les plaques ont subi un nettoyage type « HF-last » puis un recuit in situ à 900°C.



## <u>Première expérience :</u>

Figure 11 : Schématisation de la réalisation du canal d'un transistor FinFET par épitaxie sélective d'un empilement  $Si_{0,75}Ge_{0,25}/Si$ .

La première expérience réalisée et schématisée sur la figure 11 fut de déposer l'empilement sélectif  $Si_{0,75}Ge_{0,25}/Si$  directement le long des parois des films SOI alignées selon la direction cristallographique <110>. La surface de dépôt est alors représentée par un plan cristallin (110). Le film d'alliage  $Si_{0,75}Ge_{0,25}$  a été déposé à 620°C avec une pression partielle de dichlorosilane et de germane de 46,6mTorr et 2,9mTorr, respectivement. De telles conditions de dépôt garantissent une teneur en germanium comprise entre 25% et 28% selon le taux d'ouverture de la plaque. Enfin, le film de silicium a été déposé à 750°C avec une pression partielle de 46,6mTorr. Rappelons que les conditions de dépôts et principalement la température de réalisation ont été optimisées de façons à obtenir des films de faible épaisseur et aussi de façons à minimiser le phénomène de facettage.

La morphologie de l'empilement épitaxié est présentée sur la figure 12. Les films d'alliage  $Si_{0,75}Ge_{0,25}$  et de silicium ont une épaisseur de 38,6nm et 29,5nm, respectivement. Ces épaisseurs sont raisonnablement proches des épaisseurs souhaitées (20nm pour chaque film). En revanche, la morphologie des films n'est pas convenable pour la réalisation d'ailerons. En effet, le film d'alliage  $Si_{0,75}Ge_{0,25}$  ne présente que les plans cristallins {111} schématisés sur la figure par un triangle isocèle. Le plan cristallin (110) initial n'est pas conservé au cours du dépôt. De plus, ce défaut morphologique observé sur le film d'alliage  $Si_{0,75}Ge_{0,25}$  se propage au film silicium. Ainsi, ce dernier présente lui aussi les plans cristallins

{111}. De ce fait, il n'est pas possible d'opérer la gravure de l'alliage  $Si_{0,75}Ge_{0,25}$  pour libérer l'aileron puisque le facettage du silicium réduit considérablement l'accès de l'HCl au film sacrificiel. Malgré l'utilisation de nos meilleurs procédés de dépôt, cette technique ne semble pas adéquate pour obtenir des ailerons droits alignés selon la direction cristallographiques <110> et caractérisés par une surface latérale (110).



**Figure 12 :** Clichés MEB en coupe de l'empilement  $Si_{0,75}Ge_{0,25}/Si$  réalisé par épitaxie sélective (Selevtive Epitaxial Growth, SEG) le long des parois {110} d'un film SOI. Le film sacrificiel d'alliage  $Si_{0,75}Ge_{0,25}$  a été révélé grâce à un bain chimique.



Figure 13 : Schématisation de la réalisation du canal d'un transistor FinFET par enterrement de l'empilement  $Si_{0,75}Ge_{0,25}/Si$ .

Afin de minimiser la formation de facettes, nous avons enterré l'empilement  $Si_{0,75}Ge_{0,25}/Si$ , grâce à une gravure latérale d'une centaine de nanomètres effectuée préalablement sur le film SOI. La figure 13 schématise l'expérience réalisée. Comme nous l'avons dit dans l'introduction de cette section, notre procédé sélectif de gravure, comme nos

procédés sélectifs d'épitaxie, ont été optimisés pour la gravure et l'épitaxie latérale de cavité tout en minimisant, là encore, le facettage. Ainsi la température du procédé de gravure a été fixée à 700°C pour une pression partielle d'HCl de 132mTorr et une pression totale de 20Torr. Les conditions de dépôt de l'empilement  $Si_{0,75}Ge_{0,25}/Si$  n'ont pas été changées mais le temps de dépôt de chaque film a été ajusté pour obtenir des films de 20nm d'épaisseur. Enfin, notons que dans cette seconde expérience, nous avons réalisé la gravure du film SOI et l'épitaxie de l'empilement  $Si_{0,75}Ge_{0,25}/Si$  suivant une surface initialement représentée par un plan cristallin (110) et suivant une surface initialement représentée pas un plan cristallin (100).

## <u>Résultats suivant la direction cristallographique <110></u>

La figure 14 présente la morphologie de la surface du film SOI après gravure ainsi que son évolution lors du dépôt de l'empilement  $Si_{0,75}Ge_{0,25}/Si$ . On constate alors que malgré nos précautions, la gravure produit un film SOI facetté : en effet la morphologie de la surface latérale du film SOI est constitué d'un seul plan cristallin (111). Ce plan cristallin est malheureusement conservé lors de l'épitaxie de l'empilement  $Si_{0,75}Ge_{0,25}/Si$ . Ainsi, cette méthode nous a permis de réaliser des ailerons de silicium alignés selon une direction cristallographique <110> et représentés par une surface latérale (111).



**Figure 14 :** Clichés MEB en coupe de l'empilement  $Si_{0,75}Ge_{0,25}/Si$  réalisé par épitaxie sélective après gravure latérale du film SOI. La surface de gravure libérée présente un plan cristallin (111) qui est conservé par la suite au cours du dépôt de l'empilement  $Si_{0,75}Ge_{0,25}/Si$ . Le film  $Si_{0,75}Ge_{0,25}$  est révélé par un bain chimique.





b.



**Figure 15 :** Clichés MEB en coupe de l'empilement Si<sub>0,75</sub>Ge<sub>0,25</sub>/Si réalisé par épitaxie sélective après gravure latérale du film SOI aligné selon une direction cristallographique <100>. Dans cette direction les motifs sont orientés à 45° par rapport au plan de clivage (110). La structure ne semble pas présenter de facettage aussi bien après gravure qu'après l'épitaxie sélective de l'empilement Si<sub>0,75</sub>Ge<sub>0,25</sub>/Si.

Nous avons rapporté l'évolution de la morphologie de la surface latérale représentée par un plan cristallin (100) lors de la gravure du film SOI puis l'épitaxie de l'empilement  $Si_{0,75}Ge_{0,25}/Si$ . Nous rappelons que l'alignement des motifs dans ce cas s'effectue selon une direction cristallographique <100>. Nous constatons alors sur la figure 15 que la morphologie de la surface latérale initiale semble être conservée au cours de la gravure puis lors du dépôt. La morphologie finale de la structure épitaxiée est alors constituée de plans cristallins {100} pour les surfaces latérales et de plans cristallins (001) pour les surfaces horizontales. En effet, lors du traitement de la plaque, le temps de dépôt du film d'alliage  $Si_{0,75}Ge_{0,25}$  etant plus rapide sur une surface (100), le film déborde de la cavité et croît à partir de ce point dans la direction verticale et horizontale. Nous pouvons observer alors sur les clichés MEB de la figure 15, les plans cristallins {110} et (001).

Cependant malgré ces bons résultats morphologiques, un bain chimique, approprié pour révéler par gravure humide à la fois les lignes de dislocations et les différents matériaux (oxyde, alliage Si<sub>0,75</sub>Ge<sub>0,25</sub>, silicium) composant la structure, montre l'existence de couches épitaxiées relativement riches en dislocations. Une solution généralement proposée pour minimiser la densité de dislocations serait alors de réduire la teneur en germanium de l'alliage Si<sub>0,75</sub>Ge<sub>0,25</sub> de l'empilement. Cette solution doit cependant s'appliquer en tenant compte que la sélectivité des procédés de gravure de l'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>, par rapport au silicium, est réduite lorsque la teneur de l'alliage en germanium diminue.



Troisième expérience :

**Figure 16 :** Schématisation de la réalisation du canal d'un transistor FinFET en utilisant un film mince de silicium fortement anisotropique capable de rattraper la morphologie concave (111) laissée par la gravure.

Dans ce troisième essai, nous avons voulu rattraper le plan de gravure (111) en ajoutant avant le dépôt de l'empilement  $Si_{0,75}Ge_{0,25}/Si$ , un film mince de silicium déposé avec un procédé d'épitaxie fortement anisotropique. Par abus de langage nous appellerons ce film

de silicium « spacer ». La température de dépôt du spacer est élevée à 800°C pour remplir les conditions cinétiques souhaitées, soit une forte anisotropie. En effet, au cours de nos travaux, nous avons remarqué que l'épitaxie du silicium à proximité d'un diélectrique s'oriente selon un plan cristallin (111). Un raisonnement similaire peut être tenu pour la gravure du silicium, qui libère elle aussi à proximité d'un oxyde un plan cristallin (111). De plus nous avons noté que le facettage est favorisé lors de procédé haute température. Il est alors intéressant de remarquer que ces deux plans cristallins révélés par l'épitaxie et la gravure sont symétriques par rapport à la surface initiale (110). Une telle remarque nous amène à considérer la gravure comme étant l'inverse de l'épitaxie ou encore une épitaxie négative [96]. C'est pourquoi, au travers de cette expérience, nous voulons faire évoluer la morphologie concave (111) de la surface révélée par la gravure en une surface plane représentée par un plan cristallin (110) grâce au dépôt d'un film silicium anisotropique favorisant la formation des plans cristallins. En effet si le spacer déposé sur une surface représentée par un plan cristallin (111) est quasi isotrope, le plan cristallin (111) sera conservé au cours du dépôt. En revanche, si le spacer présente une forte anisotropie, le plan cristallin (111) disparaitra sous la cinétique plus élevée du plan cristallin (110). Enfin, dans le but d'amoindrir d'avantage le facettage du film de silicium de l'empilement Si<sub>0.75</sub>Ge<sub>0.25</sub>/Si, nous avons abaissé sa température de dépôt. Les principaux critères de gravure et d'épitaxie sont rappelés dans le tableau suivant :

	G	G	Empil	ement
	Gravure	Spacer	Si <sub>0,75</sub> Ge <sub>0,25</sub>	Si
Température	700°C	800°C	620°C	700°C
Anisotropie	Faible	forte	faible	faible

Tableau 4 : Caractéristiques de la gravure du film SOI et du dépôt des films Si<sub>0,75</sub>Ge<sub>0,25</sub> et Si.

La figure 17 présente les différentes morphologies de surface obtenues en faisant varier la nature et l'épaisseur du spacer : les clichés MEB du haut ont un spacer en silicium et les clichés MEB du bas ont un spacer en alliage  $Si_{0,9}Ge_{0,1}$ . Cette différenciation dans la nature du spacer nous a permis de marquer l'évolution de la morphologie de la surface au cours du dépôt de ce dernier. Notons aussi que les clichés de gauche représentent un temps de dépôt plus court et par conséquent une épaisseur du spacer plus faible que pour les clichés de droite. Nous remarquons alors qu'au cours du dépôt, la morphologie concave représentée par des plans cristallins {111} libérés par la gravure disparaît pour laisser une morphologie finale convexe représentée par des plans cristallins {111} et {110} (cf. clichés de droite). Les

clichés de gauche représentent alors le passage de la morphologie concave de la gravure à la morphologie convexe du dépôt de l'empilement. Cette évolution, visible grâce au spacer  $Si_{0,9}Ge_{0,1}$  semble s'effectuer de la manière suivante. Le spacer déposé juste après la gravure croît selon un plan cristallin (110) tant que le dépôt s'effectue entre deux surfaces de silicium {111}. Dès lors que le spacer est en contact avec l'oxyde et par conséquent que la croissance s'effectue entre deux surfaces diélectriques, cette caractéristique où la croissance s'effectue uniquement selon un plan cristallin (110), est perdue. Dans ce cas, comme remarqué auparavant dans ce mémoire, le plan de croissance à proximité de l'oxyde est représenté par un plan cristallin (111).



**Figure 17 :** Clichés MEB en coupe de l'empilement  $Si_{0,75}Ge_{0,25}/Si$  réalisé par épitaxie sélective après gravure latérale du film SOI et dépôt d'un film de silicium fortement anisotropique. Les motifs sont alignés selon une direction cristallographique <110>. La morphologie de la structure est à tout moment marquée par la présence des plans cristallins {111}.

Ainsi, selon cette technique, il serait possible de produire une surface de dépôt relativement plane après gravure grâce à l'utilisation d'un dépôt d'un film de silicium anisotropique. Cependant, le temps de dépôt doit être optimisé de façon à ce que la croissance du spacer ne s'effectue que seulement entre les deux surfaces {111} du film SOI : dans ces conditions, le plan cristallin (110) constitue le seul plan de croissance. En revanche, malgré nos efforts dans nos procédés de dépôts par épitaxie, même si nous arrivons à minimiser l'étendue du facettage (plans cristallins {111} relativement petits) nous n'arrivons toujours pas à supprimer les plans cristallins {111} responsables du facettage.



**Figure 18 :** Schématisation de la réalisation du canal de silicium d'un transistor FinFET où la morphologie révélée après gravure est déformée sous l'effet d'un recuit.

La figure 18 schématise un procédé de recuit permettant d'éliminer les plans cristallins {111} libérés après la gravure. En effet, nous proposons ici de modifier la morphologie concave de la surface grâce à la diffusion surfacique du silicium thermiquement activée, dictés par la minimisation de l'énergie de surface. Cependant, le budget thermique doit être optimisé pour éviter le démouillage du film SOI voire le perlage de ce dernier si le budget thermique est trop important. Dans ces deux derniers cas, le film SOI serait non-continu offrant des conditions extrêmement désavantageuses pour l'épitaxie sélective. Nous avons alors utilisé une température de recuit de 900°C pour un temps d'exposition de 1min.

Nous constatons sur la figure 19 que les deux clichés MEB présentent une morphologie de surface après gravure, puis recuit, relativement plane. Le recuit a donc fait évoluer la morphologie de façon tout à fait favorable. Cependant cette planéité de la surface se perd au cours du dépôt de l'empilement Si<sub>0,75</sub>Ge<sub>0,25</sub>/Si pour finalement retrouver une structure épitaxiée finale faite de plans cristallins (111). Nous supposons, comme dans notre troisième expérience, qu'une plus faible épaisseur de l'empilement Si<sub>0,75</sub>Ge<sub>0,25</sub>/Si et plus particulièrement du film d'alliage Si<sub>0,75</sub>Ge<sub>0,25</sub> ainsi qu'une teneur réduite en germanium de l'alliage auraient fortement diminué le développement du facettage.

Ainsi, grâce au recuit, il serait possible de produire une surface de dépôt relativement plane après gravure. Cependant, le temps de recuit doit être optimisé tout en tenant compte des effets néfastes que pourrait avoir un trop fort budget thermique, comme le démouillage ou le perlage du film SOI. En revanche, comme dans la troisième expérience, malgré nos précautions dans nos procédés de dépôts par épitaxie, nous n'arrivons toujours pas à supprimer les plans cristallins {111} responsables du facettage. Une solution alors serait de recuire aussi le film de silicium afin de supprimer le facettage de la même façon qu'il est supprimé lors du recuit du film SOI. La encore, les dimensions des plans cristallins {111} responsables du recuit devra être optimisé.



**Figure 19 :** Clichés MEB en coupe de l'empilement Si<sub>0,75</sub>Ge<sub>0,25</sub>/Si réalisé par épitaxie sélective après gravure latérale du film SOI et recuit à 900°C pendant 1min. La surface du film SOI après recuit est relativement bien verticale. Les motifs sont alignés selon une direction cristallographique <110>. Le morphologie de la structure finale est cependant marquée par la présence des plans cristallins {111}.

Enfin, ce dernier recuit ne devra pas altérer non plus les caractéristiques du film d'alliage  $Si_{0,75}Ge_{0,25}$ , comme la ségrégation du germanium ou encore la modification morphologique du film d'alliage  $Si_{0,75}Ge_{0,25}$  de l'empilement. Cependant, il est fort possible que le recuit d'une surface convexe accentue le caractère convexe de la surface avec possiblement un lissage de la surface facettée vers une surface plus arrondie présentant un angle de mouillage plus élevé. L'effet du recuit sur le silicium et l'alliage  $Si_{1-x}Ge_x$  est présenté et discuté dans le prochain chapitre.

## **III.4** Conclusion

Dans cette seconde partie nous avons vu que la réduction des dimensions caractéristiques entraine des procédés de fabrication exigeants qui soulèvent de nombreux défis technologiques tels que :

- La fabrication d'objets de très petites tailles ( $\leq 20$ nm) sur des puces,
- Le réglage de la tension de seuil,
- Les effets de canaux courts...

Parce que nos procédés CVD sont optimisés pour la réalisation d'objets de petites dimensions, nous nous sommes intéressés, dans cette partie, à la réalisation d'ailerons de faible épaisseur pour les transistors FinFETs. Nous avons alors développé un procédé utilisant un film d'alliage Si<sub>0,75</sub>Ge<sub>0,25</sub> comme film sacrificiel nécessaire au transfert du réseau cristallin du film SOI au film mince de silicium qui représente le futur canal du transistor FinFET. Pour cela, nous avons utilisé nos résultats acquis lors de nos précédentes études sur les dépôts sélectifs et la gravure latérale, à savoir : un dépôt utilisant une chimie sélective minimisant le facettage et une gravure optimisant la gravure de cavités.

Nous avons alors obtenus deux résultats morphologiques bien distincts : le premier concerne la réalisation de la structure sur des motifs dont l'alignement est selon une direction cristallographique <110> et le second concerne la réalisation de la structure sur des motifs dont l'alignement est selon une direction cristallographique <100>. Dans le premier cas, nous n'avons pas pu complètement nous prévenir du facettage. En effet, bien que nous ayons pu rendre la surface libérée par la gravure relativement plane, par application d'un recuit, solution plus crédible que l'utilisation d'un spacer, nous avons constamment obtenu la formation d'un plan cristallin (111) à proximité de l'oxyde lors de l'épitaxie. Cependant, il

serait certainement possible d'améliorer nos résultats morphologiques en diminuant à la fois la teneur en germanium et l'épaisseur de l'alliage  $Si_{1-x}Ge_x$  de l'empilement  $Si_{1-x}Ge_x/Si$ , tout en conservant une bonne sélectivité du procédé de gravure de l'alliage  $Si_{1-x}Ge_x$  par rapport au silicium. Dans le second cas nous n'avons pas observé d'effet de facettage lors de la gravure ni lors de l'épitaxie de l'empilement  $Si_{1-x}Ge_x/Si$ . Le plan cristallin {100} semble être conservé tout au long des procédés de gravure et de dépôt. Cette direction cristallographique offre alors une solution favorable pour la réalisation d'ailerons silicium pour des transistors FinFETs, grâce à l'intégration d'une étape d'épitaxie dans le procédé de fabrication du composant.

# **CHAPITRE V**

## **RECUIT DU SILICIUM ET DE L'ALLIAGE SIGE**

## SOMMAIRE

I.	Int	RODU	CTION		
II.	Le	RECUI	T DU SILICIUM		
I	[.1	Condi	tions expérimentales	196	
IJ	[.2	Résult	ats morphologiques		
	II.2.	1 R	ecuits de piliers		
	II.2.	2 R	ecuit d'un film facetté par la croissance cristalline		
	II.2.	3 R	ecuit de zones actives		
Π	[.3	Mécar	nismes physiques		
III.	Re	CUIT D	E L'ALLIAGE $SI_{1-x}GE_x$		
Π	II.1	Introd	uction		
IJ	II.2	Résult	ats expérimentaux		
I	II.3	Discussion			
IV. RECUIT SOI					
V.	Pro	DCÉDÉ	EMPTY SPACE UNDER SILICON (ESS)		
V	7.1	Introd	uction		
V	<i>v</i> .2	Modè	le physique		
	V.2.	1 Fe	ormation d'une cavité sphérique		
	V.2.	2 F	ormation d'une cavité rectangulaire		
ν	7.3	Discus	ssion		
VI.	Co	NCLUS	SION		

## I. INTRODUCTION

Nous avons vu, au cours du chapitre premier, que la diminution des dimensions caractéristiques des dispositifs constituait historiquement le meilleur moyen d'améliorer les performances des circuits intégrés. Cependant, cette réduction des dimensions entraine aussi de nombreux défis technologiques dans l'agencement et la réalisation des composants. Les solutions proposées résident principalement, comme discuté au chapitre premier, dans l'introduction de nouveaux substrats (SOI, SiGe virtuel...) et de nouveaux matériaux (silicium contraint noté s-Si de l'anglais strained-Si, alliage SiGe) ou comme présenté au chapitre IV, dans l'élaboration de nouvelles architectures (MuG-FET). Ces solutions prennent alors une place d'importance croissante dans l'intégration des technologies les plus avancées. Au cours de ce mémoire, nous avons constaté que ces solutions sont rendues accessibles grâce aux récents progrès des techniques CVD, avec notamment le développement des dépôts par épitaxie à basse température (cf. Chap. III) ou encore la réalisation de la gravure sélective du silicium et de l'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> dans le réacteur d'épitaxie (cf. Chap. IV). Ainsi, nous avons démontré qu'il est possible de réaliser grâce à l'utilisation de procédés de gravure et d'épitaxie, des structures épitaxiées dont l'épaisseur est inférieure ou égale à une dizaine de nanomètres. Cependant, à cette échelle, d'importants phénomènes régissent le comportement morphologique des films minces : en effet dès que l'énergie de surface du film est égale ou supérieure à l'énergie de volume de ce même film, l'énergie de surface (souvent appelée énergie « capillaire ») peut entrainer des modifications morphologiques conséquentes.

Dans ce dernier chapitre, nous présentons l'évolution morphologique de matériaux cristallins, le silicium et l'alliage  $Si_{1-x}Ge_x$ , lors de l'application de recuits haute température (900°C-1150°C). Ces recuits haute température, ordinairement utilisés pour « nettoyer » la surface de dépôt, recristalliser les films silicium (alliage  $Si_{1-x}Ge_x$ ), activer les dopants, etc., vont nous permettre de comprendre et de décrire les phénomènes physiques dictant les évolutions morphologiques de matériaux cristallins soumis à un budget thermique relativement important.

Les motivations de cette dernière étude sont principalement dues à des observations relevant de la modification de la morphologie de petites surfaces de dépôt (Zone Active, ZA) ou de la modification de la morphologie de couches minces épitaxiées (10-20nm). Ces modifications morphologiques ont été obtenues par application d'un budget thermique trop élevé lors de la réalisation des dispositifs. Ce phénomène thermique endommage ainsi

l'architecture des composants entrainant par conséquent de possibles réductions des performances électriques des dispositifs les plus avancés. Ainsi, il apparait comme essentiel de pouvoir contrôler ce phénomène d'évolution thermique afin de s'en affranchir dans l'élaboration des composants futurs.

## **II.** LE RECUIT DU SILICIUM

Pour caractériser au mieux l'effet de la température sur une structure cristalline, nous avons effectué plusieurs recuits avec divers budgets thermiques sur différents échantillons. Le budget thermique que reçoit une plaque est caractérisé par une température de recuit et un temps d'exposition de la plaque à la « forte » température du procédé. Notons que la température de recuit est constante pendant le procédé. Ces forts budgets thermiques, qui amplifient les phénomènes de transformation physique, seront premièrement appliqués sur des objets de tailles relativement importantes (de l'ordre de la centaine de nanomètres au micromètre) afin de faciliter l'étude des mécanismes mis en jeu. En effet, ces mécanismes ne nous sont pas familiers et c'est pourquoi nous préférons aborder l'étude de cette thématique sur des objets micrométriques qui sont plus faciles à obtenir, plus faciles à expérimenter et plus faciles à caractériser que les objets dont la dimension caractéristique est de l'ordre de la dizaine de nanomètres. L'évolution de la morphologie au cours du recuit a été caractérisée par l'examen de clichés MEB effectués à différents moments de la transformation et sur différents objets cristallins présentant chacun une géométrie particulière. Ainsi, dans cette première partie, nous présentons des recuits réalisés sur des piliers de silicium, sur un film de silicium facetté obtenu par épitaxie sélective et sur des zones actives de silicium relativement grandes.

### II.1 Conditions expérimentales

Dans ces premières expériences, la température de recuit du silicium varie de 900°C à 1050°C pour des temps d'exposition allant de 1 minute à 60 minutes : les temps d'exposition les plus longs étant attribués aux températures les plus basses. Ces recuits ont été effectués dans le réacteur d'épitaxie sous une atmosphère hydrogénée basse pression (20Torr). Ces deux paramètres, nature et pression du gaz ambiant, influencent fortement les évolutions morphologiques de la surface du cristal. La température de fusion du silicium étant de 1410°C, nous précisons que le caractère cristallin du silicium est conservé pendant nos

expériences. Les observations morphologiques observées et discutées ne concernent que le silicium dans son état cristallin. Enfin, lors des recuits nous avons essayé d'éviter toutes réactions de surface liées à la croissance ou la gravure du silicium afin d'observer des transformations thermodynamiques. Nous verrons toutefois, qu'une température élevée peut entrainer la gravure de l'oxyde par le silicium.

La figure 1 présente deux objets cristallins permettant de caractériser l'évolution morphologique d'une surface lors de l'application d'un budget thermique important. Le premier objet, représenté sur la figure 1.a, est un pilier de silicium de 1µm de diamètre et de 3µm de haut. Notons que ce type de pilier est obtenu par gravure plasma. Cet objet cristallin cylindrique, dont la gravure plasma a libéré des flancs relativement rugueux, ne présente pas d'anisotropie notable. En effet, aucun plan cristallin particulier sur sa surface latérale n'est observable. En revanche, le film de silicium épitaxié à haute température, observable sur la figure 1.b, présente, quant à lui, plusieurs plans cristallins en bordure de zone active. Les conditions d'épitaxie (900°C, 20Torr), pour ce type d'objet cristallin, sont optimisées pour obtenir une forte anisotropie des cinétiques de croissance des plans cristallins dans le but de caractériser l'effet de la température sur une surface facettée lors de la croissance du cristal. Enfin, nous précisons que, quel que soit l'objet considéré dans cette section, celui-ci est toujours en contact avec un réservoir de matière représenté par le substrat silicium.



**Figure 1 :** Présentation d'objets servant à la caractérisation des phénomènes physiques régissant l'évolution morphologique lors de l'application d'un budget thermique important. **a.** Pilier de silicium réalisé par gravure plasma de diamètre 1µm et **b.** film épais de silicium déposé par épitaxie sélective.

197

## II.2 Résultats morphologiques

### II.2.1 <u>Recuits de piliers</u>

Lors de recuits de piliers de silicium de 1µm de diamètre à 900°C et 950°C, nous avons observé une évolution systématique de la morphologie de la partie supérieure du pilier. Par la suite, nous appellerons cette partie « tête du pilier ».



**Figure 2 :** Morphologie d'un pilier de silicium de  $1\mu$ m de diamètre obtenue après un recuit à 950°C pendant 5min. **a.** Vue de profil et **b.** vue de dessus. La forme initiale du pilier est observable sur la figure 1.a. La pression du réacteur est de 10Torr.

La figure 2 présente l'évolution d'un pilier de 1µm de diamètre après 5 min de recuit à 950°C. Nous pouvons apercevoir que sous l'effet de la température, la tête du pilier s'est arrondie et lissée, révélant plusieurs petites surfaces d'orientations diverses. Les plans cristallins visibles sont les plans cristallins {100}, {311}, {111} et {110} qui sont des plans denses. Nous observons aussi la création d'un plan cristallin {541} dont l'indexation n'est pas totalement certaine, car elle est déduite de son orientation approximative ainsi que de similitudes de comportements et de résultats morphologiques observées chez d'autres auteurs [112-113]. Les superficies des différents plans cristallins sont relativement similaires et ne semblent pas dépendre de la nature du plan cristallin ni de l'alignement. Ce résultat est relativement surprenant car la morphologie observée après recuit est très différente de celles obtenues lors des dépôts par épitaxie. En effet, nous n'observons pas de formes géométriques particulières (tête triangulaire) lors de l'application de recuits haute température, ce qui nous laisse croire que le phénomène de facettage est ici réduit. Enfin, nous remarquons aussi, toujours en examinant les clichés MEB de la figure 2, que la forte rugosité initiale laissée par le procédé de gravure plasma, visible sur la surface latérale du pilier, a disparu. Le pilier présente alors une surface latérale relativement lisse toutefois quelque peu crénelée à proximité de la tête du pilier. Ces crénelures semblent être alignées selon les directions cristallographiques <510> et seraient constituées de plans {541} et de plans non définis, probablement du type  $\{5n1\}$  (n étant un entier).

Lors de ces mêmes recuits (950°C), nous nous sommes intéressés à l'évolution de la morphologie de piliers de 100nm de diamètre. Cette évolution après 5 min de recuit est présentée sur la figure 3. Dans le cas de petites dimensions, l'effet de la température semble être plus important sur les mécanismes gouvernant l'évolution morphologique. En effet, les transformations morphologiques ne sont plus principalement situées sur la tête de l'édifice mais semblent s'appliquer sur l'ensemble du pilier. La tête étant bien évidemment toujours la partie la plus sensible et la plus affectée. D'autre part, l'évolution morphologique ne se réduit plus à un simple lissage de la tête du pilier mais se traduit par des changements de forme relativement importants avec la présence de pincements sous la tête ou encore la présence de bourrelets rattachés au pilier. De plus, alors que nous n'avions pas observé de variation dans la hauteur ni le diamètre des piliers de 1µm de diamètre, sont affectées par ces évolutions morphologiques. En effet, nous constatons sur la figure 3 que les piliers recuits, initialement identiques, n'ont pas tous la même taille ni le même diamètre. Enfin, une dernière remarque

consiste à noter que l'extrémité du pilier présente les mêmes plans cristallins que pour les diamètres de 1µm avec la présence des plans cristallins {100}, {311}, {111}, {110} et {541}.

Une observation supplémentaire, non présentée ici, montre que les cinétiques des mécanismes responsables de l'évolution de la morphologie varient d'une part au cours du recuit et d'autre part en fonction de la taille des objets. En effet, lorsque l'instabilité est la plus forte, soit en début de recuit, les cinétiques des mécanismes de transformation sont très rapides. Avec l'évolution de la morphologie et donc au cours du recuit, la forme gagne en stabilité ce qui réduit les cinétiques des transformations. Toutefois, cette évolution morphologique reste importante et s'effectue tant que le pilier n'a pas atteint une forme proche de l'équilibre. Ainsi, pour les piliers de 1µm de diamètre, ce temps nécessaire pour atteindre une forme proche de l'équilibre est estimé à moins de 5min pour une température de recuit de 900°C et moins de 2min pour une température de recuit de 950°C. Au delà de ces deux valeurs, les observations effectuées sur les piliers de 1µm de diamètre n'ont pas été significativement différentes. Cependant, comme nous l'avons déjà dit plus haut, les cinétiques des mécanismes de transformation sont aussi dépendantes de la taille des objets. C'est pourquoi, dans le cas de piliers de 100nm de diamètre, le temps nécessaire pour atteindre une forme proche de l'équilibre est estimé à environ 20min pour une température de recuit de 900°C et environ 40min pour une température de recuit de 950°C. Ainsi, la diminution de la taille des objets semble contribuer à augmenter leur sensibilité au recuit.



**Figure 3 :** Evolution morphologique de piliers de 100nm de diamètre constatée après 5min de recuit à 950°C. La pression du réacteur est de 10Torr.

Lors de cette première expérience, nous avons pu observer que l'application d'un fort budget thermique sur une structure cristalline a comme conséquence l'évolution morphologique de la partie la plus « sensible » de la structure. Nous verrons qu'il s'agit en réalité des parties les plus instables de la structure. Cette évolution semble, dans le cas du silicium, conduire à des formes géométriques plutôt isotropes proches du cylindre (surface latérale du pilier) et de la sphère (tête du pilier). Les facettes présentent quasiment la même superficie et l'on ne remarque pas la présence marquée d'un plan cristallin par rapport à un autre. Ainsi, les recuits induisent des modifications importantes de la morphologie des objets qui s'effectuent par le transport de matière. Ce transport de matière et par conséquent ces modifications sont d'autant plus importants et rapides que la dimension caractéristique des objets diminue et que la température du recuit augmente.

#### II.2.2 Recuit d'un film facetté par la croissance cristalline

Nous avons voulu dans cette expérience mettre en évidence l'effet d'un recuit sur une structure facettée obtenue par un procédé de dépôt sélectif haute température. En effet, le facettage du film de silicium, observé sur les clichés MEB de la figure 4.a & 4.b et visible en bordure de la zone active, résulte d'une forte anisotropie des cinétiques de croissance entre les plans cristallins. Notons que l'oxyde du masque dur a été retiré avant le recuit grâce à une chimie de type « HF-last », ce qui permet au silicium d'évoluer librement sur la surface de la plaque lors d'un possible transport de matière occasionné par le recuit.

Dans cette seconde expérience, illustrée par la figure 4, nous avons appliqué un recuit à 950°C pendant 30min. La structure étant épaisse de plusieurs centaines de nanomètres (~300nm), le budget thermique est élevé en augmentant le temps d'exposition de la plaque. La surface initiale du film de silicium, après épitaxie et retrait de l'oxyde, présente les plans cristallins (311), (111) et possiblement (110). Notons que les motifs sont alignés selon une direction cristallographique <110>. Après recuit, nous constatons qu'il y a eu modification de la superficie des plans cristallins déjà présents avant le recuit. Nous constatons également qu'il y a eu création de nouvelles surfaces et création de nouveaux volumes. En effet, sur les clichés MEB de la figure 4, on constate aisément que la facette (311) s'est légèrement rétrécie et que la facette (111) s'est nettement étendue. Notons que le rétrécissement de la facette (311) peut être dû à la création d'une nouvelle surface orientée selon un plan cristallin (911). L'apparition des plans cristallins (911) est visible de part et d'autre du bord de la structure épitaxiée (zone instable). Cette apparition de nouvelles facettes, associée à l'agrandissement du plan cristallin (111), semble être le résultat d'un lissage de la bordure du film. Le lissage fournirait un profil morphologique isotrope, car encore une fois, lors de ce transport de matière occasionnant création de surface et création de volume, nous ne remarquons pas la prédominance d'un plan cristallin par rapport à un autre. Enfin, la création de volume est, quant à elle, observable dans la zone la plus concave du bord de la structure. Après l'épitaxie, cette zone est constituée d'un plan cristallin (110). Le bord de la structure est donc constitué de deux surfaces cristallines perpendiculaires entre elles. Nous avons vu dans le cas du recuit de pilier représentant une configuration semblable, soit deux surfaces perpendiculaires entre elles, qu'il y avait lissage du bord de l'édifice par déplacement de matière. Nous retrouvons le même phénomène ici où il y a abaissement de la valeur de l'angle entre les deux surfaces (angle orienté par convention à l'intérieur de la structure). Cet abaissement s'effectue, contrairement à une zone convexe (pilier), par création de volume. Ainsi, les atomes s'accumulent dans la zone et la surface du volume créé s'oriente selon un plan crist-



**Figure 4 :** Evolution morphologique lors d'un recuit à 950°C pendant 30min d'une structure facettée obtenue par dépôt sélectif. Structure initiale en coupe (a.) et de biais (b.) et structure finale en coupe (c.) et de biais (d.).

tallin (111), orientation probablement due à l'effet de lissage de la structure. Dans ce cas, ce plan cristallin semble être la surface la moins coûteuse en énergie et la plus stable pour relier un plan cristallin (311) et un plan cristallin (911). Ces plans cristallins sont observables respectivement de haut en bas sur les clichés MEB de la figure 4. Notons enfin que l'extrémité inférieure du bord de la structure s'est agrandie. L'oxyde de l'ancien masque dur, protégé lors du retrait du masque dur par la croissance latérale du film de silicium épitaxié, nous permet de constater le volume créé par diffusion des atomes de la partie convexe vers la partie concave (cf. fig. 4.c&d).

Ainsi, alors que le procédé d'épitaxie à relativement haute température est fortement anisotropique révélant la présence des plans cristallins (311), (111) et (110) très marqués, le recuit à 950°C a pour effet de lisser la surface avec comme conséquences directes la diminution des facettes existantes et la création de nouvelles surfaces et volumes. La convexité et la forte concavité du bord de la structure sont atténuées et le profil final, observable sur les clichés MEB des figure 4.c&d, semble tendre vers un profil symétrique par rapport à un axe imaginaire, normal à la surface (001) et passant par le milieu du plan cristallin (111). Ce phénomène de lissage apparait encore une fois dans la partie la plus instable du film située à son extrémité où les angles (par convention orientés à l'intérieur de la structure) entre les différentes orientations cristallines définissant la courbure générale du profil, sont initialement faibles. L'application du recuit à pour principal effet d'augmenter les angles par la création de nouvelles facettes (plans intermédiaires (911)) et par conséquent d'augmenter le rayon de courbure du profil de cette extrémité. Cette évolution morphologique s'effectue par déplacement de matière avec comme constat un gain de matière si la courbure est négative (surface concave) et une perte de matière si la courbure est positive (surface convexe).

#### II.2.3 <u>Recuit de zones actives</u>

Nous introduisons ici un dernier exemple, illustré par la figure 5, de l'effet d'un recuit sur la morphologie d'une surface de silicium. Lors de la préparation de la surface de dépôt pour une épitaxie sélective, nous avons appliqué un budget thermique important défini par une température de recuit de 1050°C et un temps d'exposition de 1min. Nous pouvons alors remarquer sur la figure 5 que la température a pour effet de déformer la surface de dépôt, qui se trouve au final caractérisée par une géométrie globalement concave. Cette déformation est mise en évidence par l'alliage appartenant à l'empilement Si/Si<sub>0,88</sub>Ge<sub>0,12</sub> révélé par contraste.

De plus, le transport de matière semble être accentué en bordure de zone active avec notamment la présence marquée de bourrelets couvrant toute la paroi latérale du masque dur d'oxyde. Cette épaisseur de bourrelet est non négligeable et est égale à l'épaisseur du masque dur soit environ une quarantaine de nanomètres. En revanche, lorsque le budget thermique est abaissé grâce à une température de recuit réduite à 900°C, nous n'observons plus de transport de matière significatif vers les bordures de la zone active. A cette échelle, la surface de dépôt reste plane et semble inchangée (traits pointillés verts sur la figure 5.b).

Dans ce dernier exemple nous observons un transport de matière malgré la planéité de la surface silicium. L'instabilité responsable de ce transport semble alors provenir de la présence d'un matériau hétérogène (oxyde) sur le silicium.

Enfin une dernière remarque consiste à considérer la morphologie de l'empilement Si/Si<sub>0,88</sub>Ge<sub>0,12</sub> en fonction de la morphologie de la surface de dépôt. Ainsi, en observant le cliché MEB de la figure 5.a, on constate clairement que lorsque la surface est concave, l'empilement présente en ces extrémités un facettage relativement réduit avec la présence de petits plans cristallins (111) et (311). Cependant, la morphologie concave de la surface de dépôt est conservée. En revanche, lorsque la surface de dépôt est plane, comme dans le cas de



b.

a.

**Figure 5 :** Effet d'un recuit sur une surface de dépôt (Zone Active). **a.** 1050°C pendant 1min et **b.** 900°C pendant 1min. La morphologie de la surface de dépôt est mise en évidence par un empilement  $Si/Si_{0,88}Ge_{0,12}$ .

la figure 5.b, l'empilement Si/Si<sub>0,88</sub>Ge<sub>0,12</sub> présente en ces extrémités un fort facettage (311). Dans les deux cas, le procédé de dépôt est strictement identique. Cette remarque peut s'expliquer en considérant le facettage lors de la croissance comme étant régi par les différentes cinétiques entre chaque plan cristallin. Connaissant les valeurs des différentes cinétiques, une construction géométrique similaire à celle présentée au chapitre III nous permet de prédire exactement la morphologie de la structure épitaxiée.

## **II.3** Mécanismes physiques

Nous avons pu observer par l'expérience que l'effet de la température sur des objets cristallins a comme conséquence l'évolution de la morphologie de ces objets. Dans cette nouvelle section, nous discutons des phénomènes physiques régissant cette transformation thermiquement activée.

L'augmentation de la température d'un système cristallin est synonyme d'augmentation de l'énergie de ce système. Si le matériau se trouve au préalable dans un état qualifié d'instable, l'apport de l'énergie thermique permet de faire évoluer le système vers un état sensiblement plus stable. Cette évolution morphologique thermiquement activée traduit l'action de la minimisation de l'énergie libre du cristal s'effectuant par un transport de matière. Nous rappelons que l'énergie thermique apportée n'engendre pas de transformation d'état. Selon Herring [114], le transport de matière prédominant s'effectue par la diffusion de surface lorsque la température affectée est relativement faible devant la température de fusion du matériau (T<sub>recuit</sub> << T<sub>f Si</sub>=1410°C) et que le système cristallin ne présente pas de réaction de surface occasionnant la croissance ou la gravure du matériau. Ces conditions expérimentales sont très proches des nôtres, c'est pourquoi nous nous aidons des travaux de Mullins [115] pour décrire les mécanismes régissant la diffusion de surface. Mullins présente une description mathématique fondamentale de ce mécanisme de transport dans laquelle l'évolution de la forme d'une surface isotrope par apport d'énergie thermique s'effectue sous l'influence de forces capillaires (tension de surface,  $\gamma$ ) qui dépendent localement de la courbure de la surface. Mullins introduit alors le potentiel chimique de Gibbs comme étant l'entité conduisant la diffusion de surface. Le potentiel chimique de Gibbs est alors défini par l'équation V.1 :

$$\mu(K) = K\gamma\Omega \qquad [J] \qquad \qquad V.1$$

avec

CHAPITRE V

$$K = \frac{\partial^2 r(s,t)}{\partial s^2} \qquad [\text{m}^{-1}]$$
 V.2

où *K* représente la courbure de la surface,  $\gamma$  la tension de surface,  $\Omega$  le volume de la maille atomique, r(s,t) le profil de la surface représenté par une longueur d'arc *s* à un instant *t* donné. Dans cette expression, nous constatons que le potentiel chimique est lui aussi fonction de la courbure locale de la surface. Ainsi, les variations locales de la courbure de la surface engendrent alors un gradient du potentiel chimique à la surface du matériau qui induit sous l'effet de la température un courant d'atomes définissant la diffusion de surface. Ce courant est alors décrit par l'équation de Nerst-Einstein [116] définie par l'expression suivante :

$$j = -\left(\frac{D_{s} \gamma \Omega X_{s}}{k_{B}T}\right) \frac{\partial K}{\partial s} \quad [\text{Atome.m}^{-1}.\text{s}^{-1}]$$
 V.3

où  $D_s$  représente le coefficient de diffusion surfacique,  $X_s$  le nombre d'atome par unité de surface et *s* la longueur d'arc de la surface. Notons que le coefficient de diffusion est luimême dépendant de la température et s'exprimerait selon Keefe [117] par l'équation suivante :

$$D_s = A_0 \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad [\text{m}^2.\text{s}^{-1}]$$
 V.4

où  $A_0$  est le terme pré-exponentiel et  $E_a$  l'énergie d'activation. Ces termes seraient selon Keefe égaux à  $0,1\mu$ m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> et 2,3eV. Pour une énergie de surface isotrope et une surface de diffusion infinie, l'équation V.3 montre que la surface tend à s'aplanir [118] avec un mouvement des atomes allant des surfaces convexes vers les surfaces concaves. La vitesse de transformation *v* est alors donnée par l'équation suivante :

$$v = -\frac{\partial j}{\partial s} = \frac{D_s \gamma \Omega^2 X_s}{k_B T} \frac{\partial^2 K}{\partial s^2} \quad [\text{Atome.m}^{-2}.\text{s}^{-1}]$$
 V.5

En résumé, dans le formalisme décrit par Mullins, la diffusion atomique est conduite par l'augmentation locale du rayon de courbure<sup>1</sup> qui permet d'abaisser le potentiel chimique de Gibbs et par conséquent l'énergie libre du système. La cinétique d'évolution est elle aussi fonction de la courbure de surface avec une transformation d'autant plus rapide que la courbure de surface est faible (eq. V.5). De récents résultats présentés dans la littérature [119] montrent que le rayon de courbure *R* d'une surface instable évolue selon l'équation suivante :

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> La diffusion atomique est aussi conduite par la diminution de la courbure locale de la surface : d'après

V.6

$$R(t) \propto t^{\frac{1}{4}}$$
 [m]

Enfin, Kuribayashi [120] démontre que la diffusion surfacique est favorisée lorsque le recuit s'effectue à basse pression. En effet, lorsque la pression est élevée, le taux de recouvrement  $\theta$  augmente aussi et les molécules d'hydrogènes adsorbées en surface dégradent fortement la diffusion surfacique des atomes de silicium.

Ainsi, comme illustré dans le cas des piliers, la tête de l'édifice est faite d'une surface (001) perpendiculaire à la surface latérale. Cette configuration géométrique possède une courbure très élevée ce qui constitue une configuration instable, coûteuse en énergie de surface. L'apport de l'énergie thermique permet de faire évoluer la tête du pilier vers une configuration plus stable représentant un état plus proche de l'équilibre, minimisant l'énergie de surface et par conséquent l'énergie libre de l'édifice cristallin. Cette évolution s'effectue grâce à la diffusion surfacique de la matière régie par le gradient de potentiel chimique luimême induit pas les variations locales de la courbure de surface. C'est pourquoi, lors de l'évolution de la forme du pilier, le rayon de courbure de la surface de la tête augmente ce qui entraine la réduction du gradient de potentiel chimique et par conséquent la réduction de l'énergie libre de Gibbs. La vitesse de cette transformation dépend elle aussi de la courbure locale avec une cinétique importante au début de la transformation lorsque la courbure de la tête du pilier est la plus forte (rayon de courbure plus petit). Au cours de l'évolution, la courbure s'abaissant entraine la diminution de la vitesse du transport de matière. Ainsi, lorsque la forme du pilier est plus proche de l'état d'équilibre, la vitesse du transport de matière est si faible que l'évolution de la forme n'est pas perceptible lors de nos temps de recuits. Bien évidemment cet effet est sensible à la taille des objets dont les courbures de surface augmentent lorsque les dimensions caractéristiques sont abaissées.

Dans le cas du film de silicium facetté lors de la croissance, l'extrémité du film représente un autre exemple d'instabilité. Dans ce cas, le gradient de potentiel chimique présent en bord du film engendre une diffusion des atomes des surfaces convexes vers les surfaces concaves. Il est alors facile d'observer que les rayons de courbure caractérisant le profil initial se sont fortement élevés reflétant le lissage de la structure. Cette élévation des rayons de courbure entraine par conséquent la diminution de l'énergie de surface et donc de l'énergie libre du système.

Enfin, dans le cas du recuit de la zone active, le masque dur d'oxyde peut générer trois phénomènes physiques responsables de l'évolution morphologique. Le premier est lié aux contraintes imposées par le masque dur. La contrainte exercée par un matériau hétérogène s'applique à une surface et est transmise au réseau cristallin par élasticité. Le potentiel chimique est donc plus élevé proche de l'interface silicium oxyde ce qui créerait un gradient de potentiel dans la zone active. Le deuxième phénomène est lié aux forces de capillarité en bord d'oxyde. En effet, le transport de matière par diffusion peut s'apparenter à une fine couche de liquide en mouvement, liquide plus ou moins visqueux en fonction de la température et qui pourrait contribuer fortement à la formation de bourrelets le long des parois de l'oxyde par simple effet de capillarité. Enfin le troisième phénomène consiste à considérer, comme nous l'avons déjà vu au chapitre III, la réaction chimique du silicium avec l'oxyde donnant le produit volatil SiO. Cette réaction est favorisée à haute température et est décrite par l'équation suivante :

$$SiO_{2(s)} + Si_{(s)} \longrightarrow 2SiO_{(g)}$$
 V.7

Ainsi la consommation du silicium à proximité de l'oxyde modifierait la distribution des potentiels chimiques et pourrait contribuer au transport latéral de matière.

Enfin, une dernière remarque consiste à relever que par l'analyse des évolutions morphologiques, nous avons remarqué que l'énergie de surface présente plutôt un caractère isotrope ou du moins faiblement anisotropique. En revanche, l'isotropie (ou l'anisotropie) du coefficient de diffusion de surface  $D_s$  n'a d'effets que sur les états transitoires. En effet, un coefficient de diffusion de surface anisotrope peut induire une forme isotrope proche de l'équilibre. Dans le cas des piliers de 1µm de diamètre, les crénelures remarquées sur leurs flancs et faites de plans cristallins {541} et probablement {5n1} (cf. fig. 2) correspondraient à une perturbation lors de la diffusion de surface et donc à une possible anisotropie du coefficient de diffusion du silicium. Les directions cristallographiques <510> où apparaissent ces crénelures retarderaient alors le transport de matière ce qui limiterait le phénomène de lissage et de minimisation de l'énergie libre.

## III. RECUIT DE L'ALLIAGE SI<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>

## **III.1** Introduction

Nous avons vu au chapitre premier, que certaines solutions permettant d'améliorer les performances électriques des dispositifs plans les plus avancés, résident dans l'utilisation de matériaux nouveaux tels que le silicium contraint (strained-Si, s-Si) ou encore l'alliage Si<sub>1</sub>.

 $_x$ Ge<sub>x</sub>. Ainsi, après avoir étudié les mécanismes de transformation thermique sur des objets silicium de taille importante, dans cette section, nous proposons l'étude de l'effet de la température sur des films minces d'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>, nécessaires pour l'intégration des technologies des nœuds 32nm et suivants. La teneur en germanium des alliages Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> présentés dans cette étude varie entre 25% et 28% et l'épaisseur des films déposés sélectivement par épitaxie n'excède jamais plus de 20nm. Ces films minces sont ensuite soumis à différents budgets thermiques dans le but de caractériser leur évolution morphologique sous l'effet de la température. Etant donné que la température de fusion du germanium est de 938°C et que l'épaisseur des films est faible (<20nm), les budgets thermiques appliqués aux films minces d'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>, et plus précisément la température du recuit, seront relativement abaissés et n'excèderont jamais plus de 700°C. Enfin, notons que lors de nos expériences sur les films d'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>, l'atmosphère du recuit reste inchangée, soit une atmosphère hydrogène à basse pression (20Torr).

## III.2 Résultats expérimentaux

Notre premier dépôt de film mince d'alliage  $Si_{1-x}Ge_x$  est réalisé en utilisant le dichlorosilane (DCS) comme précurseur de silicium avec addition de germane. Les pressions partielles de DCS et de germane sont de 23,4mTorr et 1,1mTorr, pour une pression totale de 20Torr. La température de dépôt est proche de 620°C.



**Figure 6 :** Dépôt d'un film mince d'alliage  $Si_{0,75}Ge_{0,25}$  (8-10nm) utilisant le DCS comme précurseur de silicium. **a.** Dépôt directement après recuit « in-situ » (1min à 900°C). **b.** Dépôt enterré après gravure de la zone active de silicium. Dans ce dernier cas la morphologie du film mince est quasi parfaite.

Nous remarquons alors sur le cliché MET (Microscope Electronique à Transmission) de la figure 6.a, que le film mince d'alliage  $Si_{1-x}Ge_x$  présente une morphologie assez particulière : celle-ci ne présente pas de facette dominante sur les bords du film et ce malgré une légère croissance latérale du film sur l'oxyde STI (Shallow Trench Isolation). En revanche, l'interface silicium-alliage  $Si_{1-x}Ge_x$ , visiblement convexe sur la figure 6.a, est différente de celles obtenues jusqu'à présent lors de l'application de recuits « in-situ » avant l'étape d'épitaxie (cf fig. 5). Les mécanismes permettant d'obtenir un tel résultat morphologique sont identiques à ceux explicités dans le section précédente (température élevée du recuit « in-situ », 900°C) et sont discutés lors de la présentation de la figure 7.

Ainsi, pour améliorer la morphologie du film d'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>, c'est à dire supprimer la croissance latérale sur l'oxyde et supprimer l'interface silicium-alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> convexe, nous avons enterré le film d'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> grâce à la gravure de la zone active de silicium. Cette gravure est opérée en intercalant entre l'étape de recuit « in-situ » et l'étape du dépôt, une étape où la plaque est soumise à la seule action de l'HCl gazeux (cf. chap. IV). La température de gravure est fixée à 700°C, la pression partielle d'HCl est fixée à 450Torr pour une pression totale du réacteur proche de 760Torr (pression atmosphérique). La morphologie du film d'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> déposé sélectivement est alors proche de la morphologie idéale. En effet, sur le cliché MET de la figure 6.b, nous ne remarquons aucune facette à la surface du film mince. De plus, puisque le film croît entre deux murs d'oxyde, il n'y a donc pas de croissance latérale de l'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> sur l'oxyde. Enfin, l'épaisseur du film est homogène sur l'ensemble de la surface de dépôt et l'interface silicium-alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> est relativement plate : la légère convexité observée serait due à des considérations cinétiques lors de la libération de la surface de dépôt par la gravure (cf. chap. IV).

La figure 7 schématise les mécanismes physiques supposés permettant d'obtenir une interface Si/Si<sub>0,75</sub>Ge<sub>0,25</sub> convexe. Les zones actives de silicium sont recouvertes par une fine couche d'oxyde servant de couche protectrice lors des étapes de fabrication du composant précédant l'épitaxie de l'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>. Cette couche protectrice, observable sur le cliché MET de la figure 7.a, est enlevée (par gravure HF) grâce à un bain chimique (type HF-last) lors de la préparation de la surface de dépôt pour l'épitaxie (cf. fig. 7.b). Cette gravure HF abaisse aussi le niveau des STI en bord de zone par rapport à la zone active de silicium (cf. fig. 7.b). La zone active est alors légèrement surélevée par rapport à l'oxyde révélant un profil légèrement convexe. De plus, l'oxyde STI étant profilé en ses bords, et la zone active de silicium légèrement arrondie en ces mêmes endroits (forme convexe) sous l'effet de la

température élevée appliquée lors du recuit, le silicium va réagir avec l'oxyde pour former le composé volatil SiO (cf. équ. V.7). C'est alors que la surface de silicium surélevée par la gravure HF dont les extrémités sont libérées par la « gravure thermique » de l'oxyde, va amplifier son caractère convexe par effet de lissage, induit par la température du recuit. Ce lissage augmente localement le rayon de courbure de surface du silicium et par conséquent minimise l'énergie de surface de la zone active. Ainsi la convexité initiale de l'interface silicium-alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> est donc due à l'association d'une gravure HF, surélevant la surface de dépôt et d'une gravure thermiquement activé de l'oxyde par le silicium, libérant des extrémités dont la surface est convexe, qui sous l'effet du lissage, opéré par diffusion atomique de la surface du silicium lors du recuit « in-situ » à 900°C (1min), diminue la courbure du profil et par conséquent accentue le caractère convexe de la surface de dépôt. Notons enfin que cet effet est relativement important pour les zones actives de faible dimension.

Dans une troisième expérience, nous nous sommes attachés à réduire le budget thermique lors de l'étape d'épitaxie. Nous avons premièrement abaissé la température du recuit « in-situ » à 775°C. En revanche, dans un souci d'optimisation de la préparation de la surface de dépôt, nous avons augmenté le temps de recuit à 140sec, comparé à 60sec pour une température de 900°C. Sur la figure 8, nous pouvons constater que l'interface silicium-alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> est plane. Nous observons également que les extrémités profilées du masque dur sont conservées. Ainsi la réduction de la température de recuit semble être une solution adéquate pour conserver le caractère plat original de la surface de dépôt. Cependant, nous ne savons pas si à une telle température, la préparation de la surface est bien effective.



**Figure 7 : a.** Image MET d'une zone active protégée par une fine couche d'oxyde (<10nm). **b.** Schématisation de l'ouverture de la zone active par un procédé type « HF-Last » qui abaisse aussi le niveau des STI en bord de zone. **c.** Gravure des bords effilés de l'oxyde STI et accentuation du caractère convexe de la surface de dépôt sous l'effet de la température du recuit « in-situ » (900°C).
Pour anticiper les différentes requêtes et adaptations industrielles, nous nous sommes intéressés aux évolutions de la morphologie en fonction de la température de recuit d'un film d'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> déposé grâce à une chimie hydrure sélective. Cette étude est présentée sur la figure 8. La chimie hydrure, dont l'utilisation est relativement répandue chez les industriels, permet par ailleurs d'abaisser le budget thermique grâce à des températures de dépôt réduites tout en conservant des cinétiques de dépôts convenables. Ainsi, dans notre cas, la température de dépôt est abaissée à 600°C, comparé à 625°C avec le précurseur DCS pour un temps de dépôt presque doublé. Les pressions partielles de silane, germane et d'HCl sont respectivement égales à 14,6mTorr, 0,9mTorr et 8,8mTorr. La pression totale est abaissée à 10Torr. Lors de l'application d'un recuit après le dépôt de l'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>, nous constatons que la morphologie du film évolue vers une forme dite de « lentille » en fonction de l'élévation de la température du recuit. En effet, pour une température de recuit de 625°C, le film mince d'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> possède juste ses extrémités arrondies, sans pour autant qu'il soit possible de percevoir de réels changements morphologiques du film mince : l'épaisseur est en tout point du film identique et égale à 10nm. Pour une température de recuit de 650°C, le profil du film mince d'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> est relativement différent du profil initial : le centre du film est plus épais et les bords plus minces. La surface de l'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> adopte un profil convexe signe d'un mécanisme de lissage ou de relaxation de la couche. Nous discuterons de cette dernière remarque dans le prochain paragraphe. Pour une température de recuit de 675°C, la convexité du profil est encore accrue avec une forme finale se rapprochant de la forme d'une lentille optique. Enfin, nous avons vu au chapitre III qu'une chimie hydrure était moins propice à la croissance latérale du film sur le masque dur. Dans le cas présent, aucune croissance latérale n'est observée sur les clichés de la figure 8.



**Figure 8 :** Evolution de la morphologie du film mince d'alliage Si<sub>0,75</sub>Ge<sub>0,25</sub> (10nm) épitaxié sélectivement, en fonction de la température lors d'un recuit dit « post-épi » pendant 30sec : **a.** 625°C, **b.** 650°C, **c.** 675°C. Le précurseur utilisé est le silane (plus germane) avec addition d'HCl pour assurer la sélectivité du dépôt.

# **III.3** Discussion

Pour le moment nous ne savons pas si l'évolution morphologique des films minces d'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> constatée est principalement attribuée à la minimisation de l'énergie de surface ou à la relaxation des contraintes dans le film. En effet, le comportement morphologique des films d'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> est quelque peu semblable au comportement morphologique des objets de silicium présentés dans la section précédente : sous l'effet de la température, nous observons un lissage de la structure (cf. fig. 8). Cependant lorsque la zone active de silicium augmente, le comportement morphologique des films minces d'alliage Si<sub>1</sub>. <sub>x</sub>Ge<sub>x</sub> pourrait s'apparenter à un effet de relaxation des contraintes dans le film du type Stransky-Krastanov. Cet effet est présenté sur la figure 9. Après un recuit pendant 30sec à 675°C du film mince d'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>, nous observons sur le cliché MET de la figure 9.a, deux ilots d'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> juxtaposés. Comparés au cas précédent (fig. 8.c) où la zone active est d'une centaine de nanomètres de large, les ilots dans le cas d'une zone active de 350nm de large ont des bords plus fins et un profil morphologique convexe moins marqué (angle de mouillage abaissé) et ce pour un même budget thermique appliqué. Si nous considérons une zone active de 700nm de largeur, représentée sur la figure 9.b, nous observons clairement deux ilots d'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> de part et d'autre de la zone active, séparés au milieu par un film non uniforme en épaisseur. Ainsi, lorsque la matière peut diffuser sur des grandes zones actives, il se forme des ilots dont la base est d'environ de 200nm et l'épaisseur proche de 20nm. Encore une fois, nous remarquons que la convexité du profil des ilots formés à 675°C (fig. 9.b) diminue, avec un angle de mouillage plus faible que dans le cas de petites zones actives représentées par la figure 8.c. Lorsque nous avions discuté au chapitre II de la croissance tridimensionnelle du type Stransky-Krastanov, nous avions vu l'apparition d'oscillations de surface de près de 300nm de longueur d'onde pour une épaisseur de film d'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> de 300nm. Ces oscillations sont visibles sur le cliché MEB de la figure 9.c. Nous avions ensuite effectué un recuit sur ces films épais et remarqué que la longueur d'onde des oscillations reste inchangée après recuit mais qu'en revanche, l'amplitude (hauteur) des oscillations augmente sous l'effet de la température. Cet effet est observable sur le cliché MEB de la figure 9.d. Ainsi, nous avions démontré que la température accentue la relaxation plastique de l'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> lors d'une hétéroépitaxie. Il est alors possible que ce soit le même phénomène observé dans les cas présentés sur la figure 8. Le film d'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> de faible épaisseur pourrait être considéré comme la couche de mouillage de l'alliage ne présentant pas d'oscillations de surface. Cependant, la maille du film mince d'alliage Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> compressée, se relâcherait sous l'effet de la température par la création d'ilots semblables aux ilots correspondant au mode de croissance Stransky-Krastanov. Dans les deux cas, minimisation de l'énergie de surface ou minimisation de l'énergie élastique du film mince, l'apport de l'énergie thermique induit des mécanismes de transport et permet par conséquent de minimiser l'énergie libre du système cristallin pour une température donnée.



**Figure 9 :** Evolution de la morphologie d'un film mince d'alliage  $Si_{0,75}Ge_{0,25}$  (10nm) épitaxié sélectivement en fonction de la taille de la zone active lors d'un recuit « post-épi » à 675°C pendant 30sec (**a&b**) : **a.** zone active de 350nm de large et **b.** 700nm de large. **c.** Dépôt d'alliage  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$  (~200nm) caractérisé par des oscillations correspondant au mode de croissance Stransky-Krastanov. **d.** Recuit 750°C pendant 1min du film épais d'alliage  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$  dont l'effet à d'accentuer la relaxation des contraintes dans le film d'alliage  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$ .

# IV. RECUIT SOI

Dans une dernière étude phénoménologique, nous nous sommes intéressés au recuit de films SOI (Silicon On Isolator). Contrairement aux cas exposés jusqu'à présent dans ce chapitre où l'objet cristallin (pilier, film, zone active...) est en contact avec un réservoir de matière, le film SOI constitue un objet cristallin isolé par deux couches d'oxyde. Nous nous attendons alors à observer un démouillage « symétrique » du film silicium ce qui nous

permettra d'augmenter nos connaissances sur le caractère isotrope de la tension de surface  $\gamma$  et celui du coefficient de diffusion surfacique du silicium cristallin.

Dans cette expérience nous avons appliqué un recuit à 950°C pendant 5 minutes sur une plaque présentant des films SOI de différentes largeurs et alignés selon deux directions cristallographiques principales : <110> et <100>. Les résultats morphologiques sont alors présentés sur la figure 10 avec les films alignés selon la direction cristallographique <110> représentés sur les figures 10.a, c, & d et les films alignés selon la direction cristallographique <100> représentés sur la figure 10.b.

Selon la direction cristallographique <110>, les films SOI présentent chacun une extrémité relativement arrondie comprenant plusieurs plans cristallins. En revanche, les flancs des films semblent s'orienter selon des plans cristallins bien distincts : les plans A' et B sont



**Figure 10 :** Effet d'un recuit à 950°C pendant 5min sur un film SOI de : **a.** 1µm de largeur et aligné selon la direction cristallographique <110>, **b.** 1µm de largeur et aligné selon la direction cristallographique <100>, **c.** 150nm de largeur (<110>) et **d.** 80nm de largeur (<110>). Les plans A et A' sont symétriques l'un de l'autre par rapport à l'axe <100> et feraient partie de la famille des plans cristallins  $\{510\}$ .

les plus répétés (cf fig. 10.c & 11.a). Notons que ces deux plans semblent être les symétriques l'un par rapport à l'autre selon un axe parallèle à la direction cristallographique <100> (perpendiculaire aux flancs). Cette morphologie latérale particulière paraît sensible à la largeur du film SOI avec un agencement de ces plans cristallins bien plus marqué lorsque la largeur des films se réduit. Enfin, lorsque la largeur est inférieure à 100nm (cf. fig. 10.d & 11.b), le film démouille complètement et se transforme en plusieurs boules de silicium. Le rayon de courbure de la surface est alors très petit et ne peut pas s'agrandir (largeur du film faible), ce qui a comme conséquence directe d'augmenter les cinétiques de transformation du film. Les morphologies alors observées, de forme quasi sphérique, prouveraient l'isotropie de la tension de surface  $\gamma$  du silicium cristallin.

Sur les films SOI alignés selon une direction cristallographique <100>, nous retrouvons à l'extrémité du film le plan cristallin A'. Le plan cristallin A est le symétrique du plan cristallin A' selon un axe parallèle à la direction cristallographique <100>. Les deux extrémités observables sont faites de plusieurs familles de plans cristallins, dont seule la famille des plans cristallins A (A') est prédominante. Concernant les flancs, nous n'observons pas de plan cristallin particulier.



**Figure 11: a.** Schématisation du démouillage d'un film SOI aligné selon la direction cristallographique <110>. La diffusion des atomes semble s'effectuer selon des directions cristallographiques bien précises représentées par les pointillés A' et B. **b.** Représentation en coupe. Le profil sphérique final du film SOI est aussi visible sur la figure 10.d. Notons que lors du démouillage du film, l'oxyde est gravé thermiquement par le silicium.

Ainsi, l'évolution morphologique d'un film SOI soumis à une forte température vers un état d'équilibre caractérisé par une morphologie finale quasi sphérique, montre que le système tend à minimiser son énergie de surface, son énergie d'interface (oxyde-silicium) et possiblement son énergie élastique. Cette évolution s'effectue, comme nous l'avons déjà vu, par une diffusion surfacique des atomes. Le film SOI commencerait à se créneler avant de se transformer en plusieurs petites sphères [113]. Cependant, bien que la tension de surface semble présenter un caractère isotrope, déduction faite par l'observation de formes quasi sphériques représentant un état proche de l'équilibre, la diffusion de surface semblerait s'effectuer dans des directions privilégiées. Cette dernière hypothèse est supportée l'observation de plans cristallins lors d'états transitoires visibles sur les films épais. Dornel prétend dans ses résultats de thèse que cette direction spécifique serait la direction cristallographique <510> selon laquelle la vitesse de diffusion surfacique serait la plus lente [113]. Ainsi, la diffusion de surface présenterait une certaine anisotropie dans ces conditions de recuit. Nos résultats expérimentaux seraient alors en bon accord avec ceux de Dornel.

# V. PROCÉDÉ EMPTY SPACE UNDER SILICON (ESS)

### V.1 Introduction

Récemment, Sato a développé un nouveau procédé permettant d'obtenir à partir d'objets cristallins de taille micrométrique une structure SON (Silicon On Nothing) [112]. Alors que la structure SON, réalisée grâce à une étape d'épitaxie, utilise une couche sacrificielle d'alliage SiGe qui sera par la suite gravée libérant ainsi le film SON, le procédé proposé par Sato est basé sur des mécanismes de transformations thermiques qui s'opèrent lors de recuits haute température (900°C-1200°C) permettant ainsi de créer un film SON. Comme nous l'avons vu dans ce chapitre, ces transformations thermiques s'effectuent par la diffusion de surface, elle-même conduite par la minimisation des énergies de surface des objets. Nous rappelons que la diffusion de surface est décrite par les équations de Mullins présentées en début de ce chapitre. C'est pourquoi, dans ce procédé de fabrication, la forme de l'objet initial constitue un point essentiel pour obtenir une structure SON. Les objets cristallins utilisés pour le procédé sont réalisés dans le substrat silicium et sont par la suite recuits dans des conditions expérimentales optimisant les évolutions morphologiques, c'est-àdire à haute température, sous atmosphère hydrogénée et basse pression du réacteur (10Torr). Ainsi, la forme initiale de l'objet évolue sous l'effet de la température dans le but de minimiser son énergie de surface. Cette évolution engendre de nouveaux objets cristallins qui ont une géométrie finale très différente de celle de départ.

La figure 12 schématise les évolutions typiques d'objets cristallins soumis à un fort budget thermique. La figure 12.a concerne le recuit d'un puits réalisé par gravure ionique dans un substrat de silicium. Le puits représente un objet cylindrique creux qui peut s'apparenter à l'image inverse du pilier, dont l'évolution thermique a déjà été présentée dans ce chapitre. Ainsi, lors d'un recuit haute température, la géométrie cylindrique du puits se transforme progressivement en une cavité sphérique. La forme initiale du puits est alors associée à une instabilité cristalline similaire à celles discutées dans le cas du pilier et la cavité sphérique finale représente possiblement la forme géométrique « stable » minimisant l'énergie de surface de l'objet cristallin final après la transformation thermique.

Les mécanismes responsables d'une telle évolution sont les mêmes que ceux décrits lors de l'évolution d'un pilier, à savoir la diffusion de surface. L'évolution du puits vers une cavité sphérique commence par les coins (supérieurs et inférieurs) présents sur la forme originale (puits) car les courbures de surface dans ces régions sont les plus grandes. Ce mécanisme implique que le diamètre de la cavité sphérique ainsi formée soit par conséquent plus grand que celui de la forme originale. Comme schématisé sur la figure 12.a, le transport de matière est dicté par l'augmentation locale du rayon de courbure de la surface ce qui entraine un élargissement de la base du puits. Ce phénomène entraine un rétrécissement de la zone adjacente à cette zone qui s'élargit. D'autre part, les transformations thermiques ont lieu aussi à la tête du puits, qui s'élargie sous l'élévation du rayon de courbure de la surface. Cette surface convexe alimente le fond du puits en matière (atomes de silicium) car, comme nous l'avons vu dans la première section de ce chapitre, la diffusion des atomes s'effectue des surfaces convexes vers les surfaces concaves. C'est pourquoi la cavité sphérique n'est pas alignée avec le fond du puits mais rehaussée en raison du transport de matière qui « remplit » le fond du puits.

Ce procédé peut être élargi à un réseau de puits savamment agencés. Dans ce cas, le recuit de réseau de puits, schématisé sur la figure 12.b, permet d'obtenir une cavité rectangulaire dont la superficie est quasiment égale à la superficie initiale du réseau de puits. Ainsi, chaque puits se transforme, sous l'effet de la température, en une cavité sphérique. Si les puits sont suffisamment proches, les cavités sphériques de diamètre plus important entrent

en contact et la poursuite du processus conduit à la formation d'une cavité rectangulaire que l'on appellera par la suite cavité ESS (Empty Space under Silicon).

a.

b.



**Figure 12 : a.** Schématisation de l'évolution morphologique d'un puits lors de l'application d'un recuit haute température. Le puits initial se transforme en une cavité sphérique enfouie dans le substrat silicium. **b.** Schématisation de l'évolution morphologique d'un réseau de puits lors de l'application d'un recuit haute température. Le réseau initial se transforme en une cavité rectangulaire enfouie appelée cavité ESS [121].

# *V.2 Modèle physique*

Dans cette section, nous présentons un modèle physique permettant de décrire les principales grandeurs liées à la formation de cavités sphériques et rectangulaires. Ce modèle élaboré par Sato est uniquement basé sur l'interprétation de ses résultats expérimentaux. Dornel développe lors de ses travaux de thèse, un modèle mathématique permettant de prédire l'évolution de telles formes mais pour des raisons de confidentialité, ses travaux ne sont toujours pas publiés. Cependant les rares résultats de Dornel présentés dans la littérature sont en accord avec le modèle de Sato.

Ainsi, comme déjà présentée dans l'introduction de cette section, la réalisation d'une cavité ESS dépend de nombreux paramètres, tous liés à la forme originale des puits et leur agencement dans un réseau. Dans un souci de compréhension, nous présentons en premier les paramètres essentiels à la bonne réalisation d'une cavité sphérique à partir d'un puits.

CHAPITRE V

## V.2.1 Formation d'une cavité sphérique

Les deux grandeurs, schématisées sur la figure 13.a, dont dépend la bonne réalisation d'une cavité sphérique, sont deux paramètres liés à la géométrie de la forme initiale : a est le diamètre du puits et b est la profondeur du puits. Nous introduisons alors la notion de facteur de forme, F, défini comme le rapport de la profondeur (b) sur le diamètre (a) :

$$F = \frac{b}{a}$$
 V.8

Selon Sato, pour que l'évolution thermique permette la réalisation d'une cavité sphérique, il faudrait que la profondeur (b) soit trois fois supérieure au diamètre (a) du puits (cf. fig. 13.a). Selon le modèle mathématique développé par Dornell, pour obtenir une cavité sphérique, il faut que la profondeur b soit 2,75 fois supérieure au diamètre a du puits. Le diamètre de la cavité sphérique, schématisé sur la figure 13.b, est fonction de la forme initiale du puits et peut être exprimé selon l'équation suivante :

$$D_{\rm s} = 1.4a + 0.1\,{\rm lb}$$
 V.9

La profondeur du centre de la cavité sphérique, appelée cote et notée z, est elle aussi fonction de la forme initiale du puits et peut se déduire par l'équation suivante :

$$z = 0.3a + 0.56b$$
 V.10

Lorsque le facteur de forme est très élevé (>9), il se forme plusieurs cavités sphériques alignées. Cette situation est représentée sur la figure 13.c. Dans ce cas nous n'avons pas connaissance d'un modèle décrivant la formation de tels objets.

Expérimentalement, nous avons obtenu une cavité sphérique lors du recuit d'un puits de facteur de forme égal à 7. Cette transformation est présentée sur les figures 13.a&b. Les dimensions géométriques du puits sont caractérisées par un diamètre de 1 $\mu$ m et une profondeur de 7 $\mu$ m. Les conditions de recuits sont définies par une température de 1100°C appliquée pendant 10min sous une pression d'H<sub>2</sub> de 10Torr. Selon les grandeurs géométriques du puits, les équations établies par Sato donneraient une cavité sphérique de 2,17 $\mu$ m de diamètre dont le centre serait situé à 4,22 $\mu$ m de la surface de silicium. La cavité présentée sur la figure 13.b possède un diamètre de 2 $\mu$ m et une cote z de 4 $\mu$ m. Ces résultats sont donc relativement proches de ceux provenant des équations V.9 et V.10.



**Figure 13 : a&b.** Formation d'une cavité sphérique obtenue par recuit à haute température à partir d'un puits de facteur de forme égal à 7 (1100°C/10min/10Torr). **c.** Formation de plusieurs cavités sphériques obtenues lors d'un recuit haute température (1150°C/10min/10Torr) à partir d'un puits de facteur de forme égal à 20 [122].

### V.2.2 Formation d'une cavité rectangulaire

Si l'on arrange les puits dans un réseau bidimensionnel d'une manière bien spécifique, il est alors possible de créer une cavité rectangulaire de superficie quasiment égale à la superficie du réseau de puits. Dans le réseau, les puits doivent être relativement rapprochés de telle sorte que la plus courte distance paroi à paroi entre deux puits, notée c, doit être inférieure au diamètre des cavités sphériques (D<sub>S</sub>) à former. Cette condition peut s'exprimer de la façon suivante :

$$a+c \le D_s$$
 V.11

où a+c représente le paramètre du réseau de puits. Dans ces conditions, chaque cavité sphérique peut rencontrer, au cours de sa formation, les cavités sphériques voisines et ainsi former une cavité ESS à la fin de l'évolution morphologique. L'épaisseur de la cavité ESS ( $E_{ESS}$ ) est elle aussi fonction de grandeurs initiales des puits et de leur agencement entre eux dans le réseau. Elle peut être exprimée selon l'équation suivante :

CHAPITRE V

$$E_{ESS} = \frac{V_s}{S_u} = \frac{\left(\frac{4\pi}{3} \left(\frac{D_s}{2}\right)^3\right)}{(a+c)^2}$$
 V.12

où  $V_s$  représente le volume d'une cavité sphérique et  $S_u$  l'aire d'une maille du réseau de puits. Lors de la création d'une cavité ESS, il se forme une marche entre le film SON et le substrat silicium. Cette marche est probablement la conséquence du déplacement de matière : le volume de matière déplacée par diffusion surfacique est alors inférieur au volume de l'ensemble de puits du réseau. La hauteur de marche, notée  $h_M$ , peut alors s'exprimer de la façon suivante :

$$h_{M} = \frac{V_{p} - V_{s}}{S_{u}} = \frac{\pi \left(\frac{a}{2}\right)^{2} b - \left(\frac{4\pi}{3} \left(\frac{D_{s}}{2}\right)^{3}\right)}{(a+c)^{2}}$$
 V.13

où  $V_p$  représente le volume initial d'un puits. Lors de la formation d'une cavité ESS, Sato n'a pas remarqué expérimentalement de différence entre la profondeur de la cavité ESS et la profondeur d'une cavité sphérique pour les mêmes puits recuits. Ainsi la profondeur de la cavité ESS est alors donnée par l'équation V.10. Il est alors possible d'exprimer l'épaisseur du film SON ( $E_{SON}$ ) en fonction des relations déjà établies :

$$E_{SON} = z - h_M - \frac{E_{ESS}}{2}$$
 V.14

Expérimentalement, nous avons réalisé une cavité ESS à partir d'un réseau de puits espacés chacun de 1,7µm. Les différentes étapes de formation de cette cavité ESS sont représentées sur la figure 14. Chaque puits possède un diamètre de 0,8µm et une profondeur de 7µm. Pour obtenir la cavité ESS, nous avons appliqué au réseau de puits un recuit à 1100°C pendant 10min avec une pression du réacteur de 10Torr. Notons que l'ensemble des motifs est aligné selon une direction cristallographique <110>. Sur la figure 14.a, qui représente une coupe d'un ensemble de puits en début de transformation, on constate clairement les zones qui sont à l'origine de cette transformation : la base du puits et la tête du puits. Avant l'application du recuit, les surfaces en ces lieux présentaient les courbures de surface les plus grandes. C'est pourquoi, grâce aux mécanismes décrits dans ce chapitre, courbures des surfaces se sont baissées, réduisant le potentiel chimique de Gibbs ce qui par conséquent minimise l'énergie de surface du système. Ainsi, la base du puits a commencé par s'élargir et la zone adjacente s'est rétrécie. Si l'on continue l'application du recuit, le

rétrécissement de la zone adjacente conduit par la diminution de la courbure de surface entraine un diamètre du puits qui devient de plus en plus petit, jusqu'à l'obstruction du puits. Dès lors, se forme le futur film SON de la structure visible sur la figure 14.b. Cette figure présente un film SON en cours de formation alors que la cavité ESS n'a pas été encore formée. En effet, bien que les puits se soient tous obstrués, ils sont encore disjoints. Cependant, le lissage thermique agrandit encore le diamètre des cavités déjà formées jusqu'à la rencontre de la cavité voisine. Cette étape indique le début de la formation de la cavité ESS et est observable sur la figure 14.c. La minimisation de l'énergie de surface supprime par la suite chaque aspérité laissée par les cavités pour former finalement une cavité stable dont l'énergie de surface est minimisée. Cette cavité ESS est alors visible sur la figure 14.d.



**Figure 14 :** Evolution morphologique de puits lors de la formation d'une cavité ESS. **a.** Schématisation du réseau de puits et début d'évolution morphologique localisée dans les coins des puits (base et tête). **b.** Début de formation du film SON. On aperçoit dès cette étape la création de la marche liée à la transformation thermique. **c.** Début de la formation de la cavité ESS. Les nombreuses jonctions représentent de nouvelles instabilités avec des rayons de courbure de surfaces très petits. **d.** Cavité ESS et film SON.

Selon le modèle présenté précédemment, avec ces paramètres géométriques, un puits donnerait une sphère de 1,9 $\mu$ m de diamètre. Or, l'espacement entre les puits étant inférieur au supposé diamètre d'une cavité sphérique obtenue par le recuit d'un seul puits, la condition décrite par l'équation V.11 est alors respectée. De plus, le centre de la cavité se trouve à 3,9 $\mu$ m de la surface pour une prédiction de 4,1 $\mu$ m selon l'équation V.10.

En revanche, nous ne trouvons pas les mêmes résultats concernant les épaisseurs de la cavité ESS ( $E_{ESS}$ ) et du film SON ( $E_{SON}$ ), ni de la hauteur de marche ( $h_M$ ) dont les valeurs sont prédites par les équations V.12 à V.14. En effet, selon Sato, les épaisseurs de la cavité ESS ( $E_{ESS}$ ) et du film SON ( $E_{SON}$ ), ainsi que la hauteur de marche ( $h_M$ ) seraient égales à 0,57µm, 3,48µm et 0,01µm, respectivement. Nos résultats expérimentaux présentés sur la figure 14 ont démontré la formation d'une cavité ESS de 2µm d'épaisseur, un film SON de 3µm d'épaisseur et une hauteur de marche de 0,8µm. Une telle différence entre les résultats attendus et nos résultats expérimentaux provient certainement des conditions expérimentales du recuit. En effet, nous avons vu au cours de ce chapitre que la diffusion surfacique et l'évolution de la morphologie d'un objet dépendent de la forme locale de la surface, de la taille des objets, de la température du recuit et de la pression du réacteur. D'autres paramètres, tels que la nature du gaz ambiant et probablement la qualité cristalline du substrat devraient eux aussi jouer un rôle non négligeable dans l'évolution thermique.

La figure 15 représente l'extrémité d'une cavité ESS. Nous pouvons alors constater que l'extrémité est faite de plusieurs plans cristallins faisant partie de la famille des plans denses. L'extrémité est alors principalement constituée des plans cristallins {311} et {111}. Les plans cristallins {111} seraient reliés entre eux par de possibles plans cristallins {911}.



**Figure 15 :** Extrémité de la cavité ESS représentée par des plans denses {311} et {111}. Les plans cristallins {111} seraient reliés entre eux par des plans cristallins {911}.

Lorsque le diamètre supposé d'une cavité sphérique obtenue après recuit d'un puits de silicium est plus petit que l'espacement entre chaque puits (*c*), nous n'avons pas pu obtenir la formation d'une cavité ESS. Ce résultat expérimental est en accord avec la condition décrite par l'équation V.11. Ainsi nous avons recuit un réseau de puits de  $0,5\mu$ m de diamètre et de  $5\mu$ m de profondeur. L'espacement entre les puits (c) est de  $0,9\mu$ m. Le diamètre de la supposée sphère serait selon l'équation V.9 égale à  $1,25\mu$ m, valeur inférieure au paramètre du réseau (*c*+*a*) qui est de  $1,4\mu$ m. Sur la figure 16.a, nous constatons alors que chaque puits recuit s'est alors transformé en une cavité sphérique de diamètre de  $1,2\mu$ m dont le centre est situé à  $2,70\mu$ m. Selon l'équation V.10, le centre de la cavité serait situé à  $2,95\mu$ m. Ces résultats expérimentaux sont, comme dans le cas du recuit d'un seul puits, en bon accord avec les équations de Sato.

La figure 16.b présente un agrandissement de la morphologie d'une des cavités sphériques obtenue après le recuit du réseau décrit précédemment. Nous observons alors que la surface de la cavité sphérique est faite de nombreux plans cristallins avec une forte présence des plans cristallins {100}, {311} et {111}. Les autres plans cristallins visibles, y compris le plan cristallins {110}, seraient des plans assurant la jonction entre les plans denses. Ces plans de jonction feraient partie des familles des plans cristallins {101} et {541}.



**Figure 16 :** Recuit d'un réseau dont la maille (a+c) est plus grande  $(1,4\mu m)$  que le supposé diamètre d'une cavité sphérique  $(1,25\mu m)$  obtenue après transformation d'un puits. **a.** Vue d'ensemble. **b.** Observation morphologique de la surface intérieure d'une cavité sphérique.

Ce résultat morphologique révèle une anisotropie de la tension de surface relativement faible mais néanmoins existante avec probablement des valeurs de la tension de surface plus faible pour les plans denses.

# V.3 Discussion

Le facteur de forme jouant un rôle très important dans la réalisation des structures SON et ESS, il est intéressant d'adapter le budget thermique en fonction des dimensions géométriques considérées. Comme nous l'avons présenté dans ce chapitre, l'effet de la diffusion surfacique et notamment les cinétiques de transformation prennent de plus en plus d'importance lorsque les dimensions caractéristiques des objets diminuent. Sato a aussi montré que pour des puits de 0,1µm de diamètre, la température de recuit peut être abaissée à 900°C, alors que pour les puits de 1,2µm de diamètre, la température de recuit doit être augmentée à 1200°C.

De plus, lors de la formation de la cavité ESS, la pression du réacteur est faible avec des valeurs de l'ordre de la dizaine de Torrs. Ainsi, la pression à l'intérieure de la cavité est égale à la pression du réacteur lors du procédé, soit 10Torr dans nos conditions expérimentales. Lors du retour de la plaque à la pression atmosphérique, la cavité ESS est toujours à la pression du recuit. Cette différence de pression peut entrainer d'importantes contraintes mécaniques sur le film SON dans le cas de cavités de très grande dimension. Pour s'abstenir de ces contraintes mécaniques, Bopp [121] utilise, par exemple, un masque dur en nitrure de silicium, lors du recuit. Ce masque dur permet de laisser quelques ouvertures ce qui établit un contact avec la pression extérieure. Ainsi, la pression de la cavité à la sortie du réacteur est égale à la pression ambiante.

Enfin, notons que ce procédé de formation ESS est possiblement intégrable pour de nombreuses applications, par exemple des applications photoniques. En effet, en jouant sur les paramètres géométriques des puits et la géométrie des réseaux, il est possible de créer des cavités ESS de différentes formes. Ces cavités peuvent par la suite être remplies d'un diélectrique pour former des guides d'onde. Ces applications sont alors détaillées dans les travaux de thèse de Bopp. En complément d'information, certains de nos travaux sont présentés dans l'annexe B.

# VI. CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons étudié l'effet de la température sur des objets cristallins. Nous avons alors remarqué que l'application d'un recuit sur des objets silicium a comme conséquence directe le lissage du profil des structures recuites. Nous avons vu que le lissage est alors régit par l'élévation locale du rayon de courbure de la surface dans le but de minimiser l'énergie de surface et par conséquent l'énergie libre du système. Cette évolution morphologique de la forme des objets s'opère par le transport de matière qui s'effectue luimême par diffusion surfacique. Ainsi, nous avons vu, selon les équations de Mullins, que le transport de matière s'effectue généralement des surfaces convexes vers les surfaces concaves. Nous avons remarqué ensuite que les transformations morphologiques des objets sont d'autant plus importantes et rapides que la dimension caractéristique des objets diminue et que la température augmente. Enfin, ces évolutions morphologiques conduisent à des formes finales qui sont plus proches de l'équilibre. Grâce à l'analyse de ces formes finales obtenues, nous avons remarqué que la tension de surface  $\gamma$  du silicium présente un caractère plutôt isotrope. En revanche, l'étude d'états transitoires, nous a révélé le caractère anisotrope du coefficient de diffusion surfacique  $D_s$  du silicium. Ainsi, nous avons constaté qu'un coefficient anisotrope peut donner une forme d'équilibre isotrope.

Nous avons aussi étudié l'effet des recuits sur des films minces (~10nm) d'alliage Si<sub>1</sub>. <sub>x</sub>Ge<sub>x</sub>. Parce que la température de fusion du germanium ( $T_{fGe}$ =938°C) est plus basse que celle du silicium ( $T_{fSi}$ =1410°C), que la teneur des films est relativement élevée (25%-28%) et que l'épaisseur des films est relativement faible (~10nm), les budgets thermiques appliqués ont été dans ce cas, fortement abaissés. Ainsi, alors que la plage de température de recuit pour le silicium se situe entre 900°C et 1100°C pour des objets dont la taille caractéristique est supérieure à une centaine de nanomètres, la plage de température de recuit pour l'alliage Si<sub>0,75</sub>Ge<sub>0,25</sub> se situe entre 650°C et 675°C pour des objets dont la dimension caractéristique n'excède pas une quinzaine de nanomètres. Nous avons alors constaté une évolution morphologique du profil de nos films minces d'alliage Si<sub>0,75</sub>Ge<sub>0,25</sub>, sans pour autant savoir si cette évolution morphologique correspond à la minimisation de la tension de surface  $\gamma$  du film, ou si elle correspond à la minimisation de l'énergie plastique de l'alliage. Enfin, notons que, dans le cas de film épais d'alliage Si<sub>0,75</sub>Ge<sub>0,25</sub> (~200nm), la température du recuit effective pour entreprendre une modification morphologique du film est portée à 750°C. Enfin, nous avons démontré que l'application de recuits sur un réseau de puits savamment agencés réalisé dans un substrat de silicium permet d'obtenir une cavité rectangulaire enfouie dans le substrat. La bonne réalisation de la cavité dépend de l'agencement des puits dans le réseau, des paramètres géométriques initiaux de ces puits et des conditions expérimentales de recuit. Les paramètres géométriques de la cavité dépendent, quant à eux, des paramètres géométriques des puits initiaux. Encore une fois, le budget thermique peut être ajusté en fonction de la taille des objets avec une température de recuit qui doit être abaissée lorsque la taille des objets diminue.

Parce que les procédés CVD ont largement évolués durant les deux dernières décennies, ils offrent aujourd'hui des solutions technologiques pour résoudre de nombreux problèmes engendrés par la miniaturisation des composants, notamment grâce à l'intégration d'une étape d'épitaxie (gravure et dépôt) décisive dans le développement des dispositifs les plus avancés. C'est pourquoi, l'objectif principal des travaux réalisés au cours de ces trois années de thèse était d'étudier la morphologie et les cinétiques lors de l'élaboration de nano-objets cristallins (silicium et alliage SiGe) réalisés par RT-CVD. Ainsi, avec la diminution des dimensions de ces objets nous avons du faire face aux problèmes suivants :

- le contrôle des cinétiques des procédés de gravure, de dépôt et de transformation thermique,
- l'homogénéité des procédés de gravure et de dépôt sur l'ensemble des puces présentant une densité de zones actives non-homogène,
- le contrôle de la morphologie et de la sensibilité thermique des objets réalisés.

Concernant les procédés de gravure et de dépôt CVD, nous avons bien observé au cours des travaux de thèse, que dans le régime haute température, les cinétiques des procédés sont limitées par l'apport de matière en surface et plus particulièrement par la diffusion des particules à travers la couche stagnante. En revanche, dans le régime basse température, les cinétiques des procédés sont limitées principalement par la disponibilité d'accès aux sites libres d'adsorption. Cette disponibilité est alors régie par deux facteurs : la température du procédé qui joue sur la vitesse des mécanismes réactionnels et la pression du réacteur qui joue sur le recouvrement surfacique.

Lors de l'étude de dépôts non sélectifs réalisés sur des plaques à motifs, nous avons constaté que la croissance à basse température du silicium et de l'alliage SiGe sur des plans inclinés présente de nombreux défauts alors qu'à haute température, la croissance sur ces mêmes plans est de bonne qualité. Concernant l'effet du facettage, nous avons observé qu'à haute température, le silicium présente une morphologie multi-facettée avec la présence de nombreux plans denses alors que l'alliage SiGe présente une morphologie où le plan cristallin (113) est fortement dominant. Au cours de cette même étude, nous avons observé une croissance de l'alliage SiGe tridimensionnelle du type Stransky-Krastanov sans défaut cristallin. La morphologie du film d'alliage SiGe observée après le dépôt est alors due à une

relaxation partielle des contraintes élastiques imposées par l'hétéro-épitaxie. Toutefois, la morphologie du film est aussi dictée par la minimisation de l'énergie de surface du film qui augmente avec l'apparition des déformations. C'est pourquoi, nous avons observé des morphologies de l'alliage différentes en fonction de l'orientation cristalline de la surface de dépôt. Ainsi, pour une surface de dépôt (001), nous avons observé des ondulations alignées selon les directions cristallographiques <100> et <010>. Pour une surface de dépôt (113), nous avons observé des marches alignées selon une direction cristallographique <110>. Enfin, pour une surface de dépôt (111), nous avons observé des ilots triangulaires dont la tête, d'un angle de 60°, pointe selon une direction cristallographique <110>.

Lors de l'utilisation de procédés de dépôts sélectifs, nous avons constaté deux principaux problèmes récurrents : l'apparition d'effets de charges et l'apparition du facettage.

Concernant les effets de charges, nous avons vu qu'il est possible de s'en affranchir en augmentant la longueur de diffusion des espèces gazeuses grâce à la réduction de la pression totale du réacteur. De plus, lors de cette étude, nous avons constaté que, l'HCl injecté dans la phase gazeuse pour améliorer la sélectivité, a comme conséquence la diminution des effets de charges. En effet, l'HCl diminue d'une part la diffusion surfacique des espèces adsorbées sur l'oxyde et d'autre par diminue l'amplitude de l'appauvrissement local des espèces dans la phase gazeuse. De plus, l'ajout d'HCl diminue aussi les cinétiques de croissance ce qui permet de limiter d'avantage toute perturbation provenant du transport de matière en phase gazeuse.

Concernant le facettage, nous avons vu qu'il est responsable de films localement non uniformes lors de l'épitaxie sélective et par conséquent responsable de la perte de la morphologie de la surface initiale. D'une manière générale, nous avons constaté que le facettage d'une structure est déterminé par les cinétiques de croissance des différents plans denses. Cette différence observée entre les taux de croissances des plans cristallins serait due aux densités de liaisons pendantes, différentes en fonction de l'orientation cristalline. Par conséquent, il est possible d'obtenir des conditions de dépôt minimisant le phénomène de facettage en jouant sur la valeur des cinétiques de croissance. Cependant, nous avons remarqué une légère différence du facettage en fonction de la chimie utilisée (DCS ou silane) pour les dépôts haute température. En effet, dans le cas de l'alliage, la facette (111) est plus étendue et dans le cas du silicium, les facettes (111) et (113) sont légèrement plus importantes

232

lors de l'utilisation d'une chimie silane. Nous avons alors proposé plusieurs hypothèses expliquant ce phénomène. La première se base sur des considérations cinétiques des mécanismes d'adsorption et de désorption des espèces gazeuses qui sont plus simples en chimie silane et donc plus rapides, ce qui justifierait une légère augmentation de l'étendue des plans cristallins. Ensuite, il est possible que les coefficients de collage effectifs des espèces gazeuses varient quelque peu d'une chimie à l'autre et bien évidemment, en fonction de l'orientation cristalline, avec notamment des espèces plus rapidement incorporables dans la maille cristalline en chimie silane, du fait de leur simplicité dans la décomposition surfacique. Enfin, les espèces dérivées du silane étant plus légères que le DCS et ses espèces dérivées, celles-ci possèdent une longueur de diffusion en phase gazeuse plus importante et donc elles seraient moins influencées par la configuration de la surface de dépôt. En effet, les angles solides des différentes surfaces n'étant pas les mêmes et sachant que le taux de croissance, à haute température, est proportionnel au flux incident de particules, il est alors possible qu'une longueur de diffusion des espèces en phase gazeuse plus importante puisse réduire quelque peu cette différence de flux vue par les plans cristallins. Cette remarque justifie la légère augmentation de la cinétique de croissance et explique ainsi l'étendue plus importante observée des plans cristallins (111) et (113) en chimie silane. De plus, l'influence de la configuration de la surface de dépôt sur le flux incident de particules est confirmée lors de l'analyse comparative des cinétiques de croissance entre les macles obtenues lors de dépôts sélectifs et le cristal original.

Contrairement aux dépôts cristallins par épitaxie, les plans visibles lors de la gravure sont les plans dont la cinétique de gravure est la plus élevée. Les morphologies observées s'expliquent alors par le mécanisme de gravure et par des considérations cinétiques. En effet, la gravure s'effectue principalement par les marches atomiques de la surface qui offrent des sites d'adsorption où le coefficient de collage est bien plus élevé que sur une surface plane située entre deux marches atomiques. Lorsque le recouvrement surfacique est faible, la diffusion surfacique est importante et peut engendrer une augmentation locale de la concentration des espèces réactives au niveau des marches atomiques, augmentant ainsi le taux de gravure des plans cristallins (113) possédant de nombreuses marches, par rapports aux autres plans cristallins. Dès lors que le recouvrement surfacique augmente, la diffusion surfacique est réduite et la cinétique de gravure du plan cristallin (111), dont les sites d'adsorption sont des sites dits « kinked », devient alors plus rapide que celle du plan cristallin (113). Comme en épitaxie, l'apparition et la disparition des plans denses et par

conséquent le contrôle du facettage, semblent provenir des différences existant entre les cinétiques de gravure respectives aux plans denses et par conséquents des mécanismes de gravure. Un résultat supplémentaire obtenu lors de l'étude de procédé de gravures est l'effet de la longueur de diffusion des espèces en phase gazeuse sur la gravure de cavités. En effet, lorsque celle-ci est importante, le transport des espèces réactives vers la surface à graver est facilité. Dans ces conditions, à l'intérieure d'une cavité créée par la gravure, nous estimons qu'il y a une sursaturation des espèces réactives et que la très forte consommation des espèces réactives entraine un fort transport de matière. Le taux de gravure est alors augmenté et la distance latérale, gravée sous l'oxyde, est accrue.

Enfin, nous avons aussi mis en évidence que la croissance et la gravure à proximité de l'oxyde s'orientent selon un plan cristallin (111) pour un motif aligné dans une direction cristallographique <110> et selon un plan cristallin (100) pour un motif aligné dans une direction cristallographique <100>. Ainsi, ce dernier résultat est bien illustré lors de l'étude de la gravure et du dépôt effectués sur des surfaces latérales (110), où nous avons constamment observé la présence de plans cristallins (111), aussi bien après le procédé de gravure qu'après le procédé de dépôt et ce malgré l'utilisation de nos meilleurs procédés minimisant le facettage. En revanche, pour des surfaces latérales (100), nous n'avons pas observé d'effet de facettage aussi bien après le procédé de gravure qu'après le procédé de dépôt. Cette dernière remarque constitue un excellent résultat pour la poursuite de l'intégration d'une étape d'épitaxie dans la réalisation des composants avancés.

La sensibilité thermique des objets cristallins a été mise en évidence lors de l'étude de recuits. Nous avons alors remarqué que, l'application d'un recuit sur ces objets a comme conséquence directe le lissage du profil des structures recuites. Nous avons vu que le lissage est alors régi par l'élévation du rayon de courbure de la surface qui minimise l'énergie de surface et par conséquent l'énergie libre du système. Cette évolution morphologique de la forme des objets s'opère par le transport de matière qui s'effectue lui-même par diffusion surfacique. Nous avons remarqué ensuite que les transformations morphologiques des objets sont d'autant plus importantes et rapides que la dimension caractéristique diminue et aussi évidemment que la température augmente. Enfin, ces évolutions morphologiques conduisent à des formes finales qui sont plus proches de l'équilibre. Grâce à l'analyse de ces formes finales obtenues, nous avons remarqué que la tension de surface du silicium présente une anisotropie des tensions de surface plutôt faible. En revanche, l'étude d'états transitoires, nous a révélé une anisotropie marquée du coefficient de diffusion surfacique  $D_s$  du silicium. Ainsi, nous

234

avons constaté qu'avec un coefficient anisotrope il est possible d'obtenir une forme d'équilibre isotrope.

Parce que nos procédés CVD sont optimisés pour la réalisation d'objets de petites dimensions, nous nous sommes intéressés, à la réalisation d'ailerons de faible épaisseur pour les transistors FinFETs. Nous avons alors constaté qu'il était possible d'obtenir des ailerons de silicium non facettés lorsque ceux-ci sont réalisés selon une direction cristallographique <100>. Ainsi, ce travail de thèse a permis de contrôler la réalisation de petits objets ce qui fournit des perspectives très intéressantes pour le développement futur des composants de la microélectronique.

# BIBLIOGRAPHIE

- [1]: R. C. Sangster, E.F. Maverick and M. L. Croutch, *Journal of the Electrochemical Society* 104, p. 317 (1957).
- [2]: Bollen, L. J. M., Acta Electron. 21 (3), p. 185 (1978).
- [3]: D. Dutartre, Semiconductors and Semimetals 72, p. 397 chap 11 (2001).
- [4]: Kern, W. and D. A. Puotinen, *RCA Review*, p. 187 (1970).
- [5]: C. Fellous, thèse, *Epitaxies d'alliages Silicium-Germanium en milieu industriel pour les applications BiCMOS* (2002).
- [6]: Violette, K. E., C. P. Chao, R. Wise and S. Unnikrishnan, *Journal of the Electrochemical Society*, **146** (5), p. 1895 (1999).
- [7]: T. Uchino, T. Shiba, K. Ohnishi, A. Myauchi, M. Nakata, Y. Inoue, and T. Suzuki, *1997 IEDM Technical Digest*, p. 479 (1997).
- [8]: Fenouillet-Beranger C et al., Solid-State Electronics 53 pp. 730–734 (2009).
- [9]: J. Alieu, Ph.D. thesis, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, France (July 1999).
- [10]: Ha, J. M., personal communication (2000).
- [11]: G. E. Pikus and G. L. Bir, *Symmetry and Strain-induced Effects in Semiconductors*, New York, J. Wiley (1974).
- [12]: K. Ismail et al., Applied Physics Letters 63, pp. 660 (1993).
- [13]: D. K. Nayak et al., IEEE Electron Device Letters 12, pp. 154 (1991).
- [14]: Z. H. Lu, Applied Physics Letters 68 (4), pp. 520-522 (1996).
- [15]: Warren, P., I. Sagnes, D. Dutartre, P.A. Badoz, J. M. Berroir, Y. Guldner, J. P. Vieren, and M. Voos, *Microelectronic Engineering* **25**, p. 171 (1994).
- [16]: R. People, *IEEE Journal of Quantum Electronics* **QE-22** (9) (September 1986).
- [17]: Alieu, J., P. Bouillon, R. Gwoziecki, D. Moi, G. Bremond, and T. Skotnicki, *1998 ESDERG Technical Digest*, p. 144 (1998).
- [18]: P. W. Liu et al., VLSI Technology Systems and Applications, pp. 161-162, (2008).
- [19]: H. Shang, M. M. Frank, E. P. Gusev, J. O. Chu, S. W. Bedell, K. W. Guarini, M. Ieong, *IBM Journal of Research and Development* **50** (4/5) (July / September 2006).
- [20]: A. Ritenour, S. Yu, M. L. Lee, N. Lu, W. Bai, A. Pitera, E. A. Fitzgerald, D. L. Kwong and D. A. Antoniadis, *International Electron Devices Meeting Technical Digest*, p. 433 (2003).

- [21]: M. Lee and E. A. Fitzgerald, *International Electron Devices Meeting Technical Digest*, p.429 (2003).
- [22]: T. Irisawa, S. Tokumitsu, T. Hattori, K. Nakagawa, S. Koh and Y. Shiraki, *Applied Physics Letters* **81**, p847 (2002).
- [23]: T. tezuka, S. Nakaharai, Y. Moriyama, N. Sugiyama and S. Takagi, *Symposium on VLSI Technology*, p. 198 (2004).
- [24]: K. Rim, J. L. Hoyt and J. F. Gibbons, 1998 ESDERG Technical Digest, p. 107 (1998).
- [25]: P. R. Chidambaram, *IEEE Transactions on Electron Devices* 53 (5), (may 2006).
- [26]: Scott E. Thomson et al., IEEE Electron Device Letters 25 (4), (april 2004).
- [27]: S. Monfray et al., International Electron Devices Meeting Technical Digest Proceedings (2001).
- [28]: *Etats-Unis Sciences Physiques* **12** (juillet 2004).
- [29]: T. Satô, Y. Takeishi and H. Hara, *Japanese Journal of Applied Physics* **8**, p. 588 (1969).
- [30]: T. Satô, Y. Takeishi, H. Hara and Y. Okamoto, *Physical review* **B4** (1971).
- [31]: M. Yang et al., International Electron Devices Meeting Technical Digest, p. 18.7.1 (2003).
- [32]: D. Kuzum et al., International Electron Devices Meeting, p. 723 (2007).
- [33]: J. W. Pan et al., International Electron Devices Meeting Technical Digest, p. 1 (2006).
- [34]: C. D. Sheraw et al., Very Large Scaling Integration Technical Digest, p. 12 (2005).
- [35]: M. Yang et al., International Electron Devices Meeting Technical Digest, p.18.7.1 (2003).
- [36]: M. Lier, C. M. Greenlief, S. R. Kasi, M. Offenberg, *Applied physics letters* **56** (7), pp. 629-631 (1990).
- [37]: D. Dutartre, P. Warren, I. Berbizier, P. Perret, *Thin solid films*, **222**, pp. 52-56 (1992).
- [38]: D. W. Greve, *Materials Science and Engineering* **B18**, pp. 22-51 (1993).
- [39]: K. Sinniah, M. G. Sherman, L. B. Lewis, W. H. Weinberg, J. T. Yates, Jr., K. C. Janda, *Physical Review Letters* 62 (5), p. 567 (30 January 1989).

- [40]: C. M. Greenlief and M. Armstrong, *Journal of Vacuum Science and Technology B* 13 (4), pp. 1810-1815 (Jul / Aug 1995).
- [41]: J. P. Dismukes, L. Ekstrom and R. J. Paf, *Journal of Physical Chemistry* 68, pp. 3021-3027 (1964).
- [42]: F. C. Frank, J. H. Van der Merwe, *Proceedings of the Royal Society A* **198**, p.205 (1949).
- [43]: R. People, J. C. Bean, Applied Physics Letters 47 (3), pp. 322-324 (1985).
- [44]: P. Warren, thèse, *Epitaxie et dopage in situ de films et d'hétérostructures Si /*  $Si_{1-x}Ge_x$  en phase vapeur : Application aux transistors bipolaires (1994).
- [45]: D. Dutartre, P. Warren, I. Sagnes, P. A. Badoz, et A. Perio, *Journal of Vacuum Science and Technology* A, **11**, p. 1134-1139 (1992).
- [46]: D. J. Robbins, J. L. Kasper, A. G. Kullis, W. Y. Leong, *Journal of Applied Physics* 69, pp. 3729-3732 (1991).
- [47]: D. W. Greve and M. Racanelli, *Journal of Electrochemical Mat* **21**, pp. 593-597 (1992).
- [48]: P. Jerier, thèse, *Epitaxie silicium avancée en milieu industriel* (1998).
- [49]: J. Bardeen, W. Schokley, W. Brattain, *Bell laboratories* (1947).
- [50]: J. M. Bermon, J. J. Métois, X. Egea, F. Floret, *Surface Science* **330**, pp. 48-60 (1995).
- [51]: C. Herring, *Physical Review* **82**, pp.87-93 (1951).
- [52]: P. Müller, A. Saùl, *Surface Sciences Reports* 54, pp. 157-258 (2004).
- [53]: J. M. Hartmann, M. Burdin, G. Rolland and T. Billon, *Journal of Crystal Growth* **294** (2), pp. 288-295 (2006).
- [54]: M. Dürr, U. Höfer, Surface Science Reports 61, pp. 465-526 (2006).
- [55]: M. L. Lee, D. A. Antoniadis, E. A. Fitzgerald, *Thin Solid Films* **508**, p. 136 (2006).
- [56]: V. Destefanis *et al.*, *Journal of Crystal Growth* **311**, pp. 1070-1079 (2009).
- [57]: Neil W. Aschcroft and N. David Mermin, *La physique des solides* (1976).B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet, *Physique Statistique* (1989).
- [58]: D. J. Eaglesham and M. Cerullo, *Physical Review Letters* **64** (16), pp. 1943-1946 (16 April 1990).

- [59]: A. G. Cullis, D. J. Robbins, A. J. Pidduck and P. W. Smith, *Journal of Crystal Growth* **123**, p.333 (1992).
- [60]: A. J. Pidduck, D. J. Robbins, A. G. Cullis, W. Y. Leong, A. M. Pitt, *Thin Solid Films* **222**, pp. 78-84 (1992).
- [61]: L. J. Gray, M. F. Chrisholm and T. Kaplan, *Applied Physics Letters* **66** (15), pp. 1924-1926 (10 April 1995).
- [62]: W. A. Brantley, Journal of Applied Physics 44, pp. 534-535 (1973).
- [63]: N. Motta, A. Sgarlata, F. Rosei, P. D. Szkutnik, S. Nufris, M. Scarselli, A. Balzorotti, *Materials Science and Engineering B* **101**, pp. 77-88 (2003).
- [64]: J. Falta, T. Schmidt, G. Materlik, J. Zeysing, G. Falkenberg, R. L. Johnson, *Applied Surface Science* **162-163**, pp. 256-262 (2000).
- [65]: J. L. Regolini, D. Bensahel, J. Mercier et C. Scheid, *Journal of Crystal Growth* 96, p. 505 (1989).
- [66]: M. Hielermann, A. Kersch, C. Werner and H. Schäfer, The *Journalof the Electrochemical Soc*iety **142** (1), p. 259 (1995).
- [67]: P. A. Coon, M. L. Wise and S. M. George, *Journal of Crystal Growth* 130, p. 162 (1993).
- [68]: Y. Oshita, A. Ishitani, T. Takada, *Journal of crystal growth* **108**, pp. 499-507 (1991).
- [69]: M. A. Mendicino and E. G. Seebauer, *This Journal* **140**, p. 1786 (1993).
- [70]: Y. Oshita, A. Ishitani and T. Takada, *Journal of Crystal Growth* **108**, p. 499 (1991).
- [71]: Y. Oshita and N. Hosoi, *Journal of Crystal Growth* 131, p. 495 (1993).
- [72]: D. W. Greve, *Materials research society*, Pittsburg, pp. 237-242 (1993).
- [73]: W. A. P. Claassen, J. Bloem, Journal of Crystal Growth 50, p. 807 (1980).
- [74]: T. I. Kamins, Journal of Applied Physics 74 (9), pp.5799-5802 (1993).
- [75]: F. Brossard, thèse, Epitaxies Si / SiGe(C) pour transistors bipolaires avancés (2007).
- [76]: H. P. Tang, L. Vescan, H. Lüth, *Journal of Crystal Growth* **116**, pp. 1-14 (1992).
- [77]: L. Vescan, *Materials Science and Engineering B* 28, pp. 1-8 (1994).
- [78]: P. M. Garone, J. C. Sturm, P. V. Schwartz, S. A. Schwarz and B. J. Wilkens, *Applied Physics Letters* **56**, pp. 1275-1277, (1990).

- [79]: M. R. Goulding, *Material Science and Engineering* **B17**, p.47 (1993).
- [80]: W. A. P. Claassen, J. Bloem, *Journal of the Electrochemical Society* **127**, p. 194 (1980).
- [81]: T. O. Sedgwick, P. D. agnello, M. Berkenblit, T. S. Kuan, *Journal of Electrochemical Society* **138** (10), p. 3042 (1991).
- [82]: C. C. Hobbs, J. J. Wortman, M. C. Ôztürk, *Journal of Electronic Material* 25 (10), p. 1037 (1996).
- [83]: J. T. Fitch, Journal of Electrochemical Society 141 (4), p. 1046 (1994).
- [84]: Y. Zhong, M. C. Ôztük, D. T. Grider, J. J. Wortman, M. A. Littlejohn, *Applied Physic Letters* 57, p. 20 (1990).
- [85]: P. Ribot, thèse, Développement et réalisation de structures Silicium et Silicium-Germanium par RTCVD et leur intégration dans les technologies BiCMOS et CMOS avancées (2001).
- [86]: S. Bodnar, E. de Berranger, P. Bouillon, M. Mouis, T. Skotnicki, J. L. Regolini, *Journal of Vacuum Science and Technology B* **15** (3), pp.712-718 (1997).
- [87]: C. Fellous, thèse, *Epitaxies d'alliages Silicium-Germanium en milieu industriel pour les applications BiCMOS* (2002).
- [88]: A. Ishitani, H. Kitajima, N. Endo and N. Kasai, *Japanese Journal of Applied Physics* 28 (5) (May 1989).
- [89]: C. Menon, A. Bentzen, and H. H. Radamson, *Journal of Applied Physics* **90** (9) (2001).
- [90]: M. Kolahdouz, L. Maresca, M. Ostling, D. Riley, R. Wise, H. H. Radamson, *Solid-State Electronics* **53**, pp. 858-861 (2009).
- [91]: G. Bidal et al., Solid-States Electronics 53, pp. 735-740 (2009).
- [92]: S. Monfray *et al.*, *IEEE* **47** (11), pp. 2179-2187 (2000).
- [93] : B. Mutaftschiev, *Techniques de l'Ingénieur* A245.
- [94]: D. B. Williams, Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science, Springer (1996).
- [95]: K. F. Purcell and J. C. Kotz, *Inorganic Chemistry*, p. 271 (1977).
- [96]: N. Loubet, A. Talbot, et D. Dutartre, 2006 ISTDM Proceedings, pp. 170-171 (2006).
- [97]: Q. Gao, C. C. Cheng, P. J. Chen, W. J. Choyke et J. T. Yates, *Thin Solid Films* 225, pp. 140-144 (1993).

- [98]: A. Szabo, P. D. Farrall, T. Engel, *Surface Science* **312** (10), pp. 988-994 (1965).
- [99]: K. E. Violette, P. A. O'Neil, M. C. Öztürk, K. Christensen, *Journal of the Electrochemical Society* **143** (10), pp. 3290-3296 (1994).
- [100]: P. Van der Putte, L. J. Giling et J. Bloem, *Journal of Crystal Growth* **41**, pp. 133-145 (1977).
- [101]: W. K. Burton, N. Cabrera and F. C. Frank, *Philosophical Transactions Royal Society* A 243, p. 299 (1951).
- [102]: H. C. Jeong, E. D. Williams, Surface Science Report 34, p. 171 (1999).
- [103]: Von Arnim K. et al., VLSI Technology Symposium, pp.106-107 (2007).
- [104]: N. Collaert et al., VLSI Technology Symposium, pp. 108-109 (2005).
- [105]: R. Singanamalla et al., Journal of Applied Physics 46 (14), pp. 320-322 (2007).
- [106]: G. Pei, et al., IEEE Transactions on Electron Devices. 49 (8), pp. 1411-1419 (2002).
- [107]: M. Ercken, C. Delvaux, C. Baerts, S. Locorotondo, B. Degroote, V. Wiaux *et al.*, *Proceedings 41st interface symposium*.
- [108]: R. Rooyackers *et al., International Electron Devices Meeting Technical Digest*, pp. 993-996 (2006).
- [109]: N. Collaert et al., Solid-State Electronics 52, pp. 1291-1296 (2009).
- [110]: N. Loubet, thèse, *Epitaxie et gravure du silicium et des alliages Si*<sub>1-x</sub>  $Ge_x$  pour composants MOS avancés (2006).
- [111]: V. Destefanis, thèse, *Reduced pressure chemical vapor deposition and etch of Si / SiGe heterostructures on (100), (110), and (11) substrates (2009).*
- [112]: T. Sato et al., Japanese Journal of Applied Physics 43 (1), pp. 12-18 (2004).
- [113]: E. Dornel, thèse, *Evolution Morphologique par diffusion de surface et application à l'étude du démoillage de films minces solides* (2007).
- [114]: C. Herring, *Physical Review* **82** (1) (1951).
- [115]: W. W. Mullins, Journal of Applied Physics **30** (1), pp. 77-83 (1959).
- [116]: W. W. Mullins, Journal of Applied Physics 28 (3), pp. 333-339 (1957).
- [117]: M. E. Keefe, Journal of Physics and Chemistry of Solids 55 (10), p. 965 (1994).
- [118]: F. A. Nichols and W. W. Mullins, *Trans. AIME* 233, p. 1840 (1965).
- [119]: K Sudoh et al., Japanese Journal of Applied Physics 43 (9A), pp. 5937-5941 (2004).

- [120]: H. Kuribayashi, R Shimizu, *the Journal of Vacuum Science and Technology A* **22** (4) (Jul / Aug 2004).
- [121]: M. Bopp, soutenance de thèse prévue pour 2010, STMicroelectronics LETI EPFL.

# ANNEXE I

Solid-State Electronics 53 (2009) 735-740



Contents lists available at ScienceDirect

# Solid-State Electronics



journal homepage: www.elsevier.com/locate/sse

# Folded fully depleted FET using Silicon-On-Nothing technology as a highly *W*-scaled planar solution

G. Bidal<sup>a,b</sup>, N. Loubet<sup>a</sup>, C. Fenouillet-Beranger<sup>a,c</sup>, S. Denorme<sup>a</sup>, P. Perreau<sup>c</sup>, D. Fleury<sup>a,b</sup>, L. Clement<sup>a</sup>, C. Laviron<sup>c</sup>, F. Leverd<sup>a</sup>, P. Gouraud<sup>a</sup>, S. Barnola<sup>c</sup>, R. Beneyton<sup>a</sup>, A. Torres<sup>c</sup>, C. Duluard<sup>a</sup>, J.D. Chapon<sup>a</sup>, B. Orlando<sup>a</sup>, T. Salvetat<sup>c</sup>, M. Grosjean<sup>a</sup>, E. Deloffre<sup>a</sup>, R. Pantel<sup>a</sup>, D. Dutartre<sup>a</sup>, S. Monfray<sup>a</sup>, G. Ghibaudo<sup>b</sup>, F. Boeuf<sup>a,\*</sup>, T. Skotnicki<sup>a</sup>

<sup>a</sup> ST Microelectronics, 850, rue J.Monnet, BP. 16, 38921 Crolles, France <sup>b</sup> IMEP Minatec, 3 parvis Louis Neel, BP 257, 38016 Grenoble Cedex 1, France <sup>c</sup> CEA LETI Minatec, rue des Martyrs, 38054 Grenoble, France

#### ARTICLE INFO

Article history: Received 10 November 2008 Accepted 19 February 2009 Available online 1 May 2009

The review of this paper was arranged by Prof. P. Ashburn

Keywords: Folded FET Ultra thin body Ultra thin BOX UTB<sup>2</sup> SON Wafer orientation Short-channel Effects Fully-depleted DIBL Subthreshold slope

#### 1. Introduction

Beyond the performance improvement through the scaling theory [1], device active area  $W \cdot L$  reduction is fairly known to be a major concern for increasing density integration and thus reducing mass production cost. Usually the interest for narrow channel is impeded by the diminution of transconductance gain  $\beta = \mu_0 \cdot C_{ox} \cdot$ (*W/L*) for small *W* while in the meantime narrow devices are impacted in dynamic regime by the width-independent fixed parasitic load capacitance [2,3]. As a consequence, devices with 3D extension of the active area like Tri-gate or FinFET appear very appealing to increase the drive current per footprint width *W*<sub>design</sub>. This highly *W*-scaled devices compatibility is unfortunately tempered by the constraint of specific design for the co-integrated wide active areas whose value is quantized by fin width. Concern-

\* Corresponding author. *E-mail address:* frederic.boeuf@st.com (F. Boeuf).

#### ABSTRACT

This work proposes a planar fully depleted "folded" technology integrated on bulk substrate as an innovative solution for upcoming low power nodes to enhance drive current on narrow devices. We report a detailed fabrication method, combining advanced selective epitaxy faceting and SON (Silicon-On-Nothing) process, to provide *ultra thin body* and *buried* oxide (UTB<sup>2</sup>) devices with improved drive current  $I_{on}$  for a given designed footprint  $W_{design}$  when scaling the device width. We compare the fabrication and electrical behavior between  $\langle 1 \ 1 \ 0 \rangle$  channel, i.e. 0°-rotated wafer, and  $\langle 1 \ 0 \ 0 \rangle$  channel, i.e. 45°-rotated wafer, for the same (1 0 0) surface orientation.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

ing planar solutions, recessed shallow trench isolation (STI) on Bulk wafers or MESA isolation on silicon-on-insulator (SOI) wafers (see Fig. 1) were formerly examined. In spite of their planar design suitability, those structures are affected on one hand by Narrow Channel Effects (NCE), and on the other hand by strong corner effect in case of partially depleted doped channel, implying the use of undoped channel in order to counter this effect [4,5]. Undoped channels therefore require a threshold voltage  $V_{th}$  adjustment by the gate work function and an ultra thin body and buried oxide  $(UTB^2)$  technology to properly control  $V_{th}$  till short gate lengths [6]. From this point, planar fully depleted SOI (FDSOI) MESA technology appears as the remaining candidate with nevertheless a limited total electrical width extension since  $W_{total} = W_{design} +$  $2T_{Bodv}$  is seriously restricted by the body thickness  $T_{Body}$  to avoid uncontrollability of short channel effects like Drain Induced Barrier Lowering (DIBL). In order to address the trade-off "maximized width vs. undoped UTB<sup>2"</sup> dilemma, we propose here to use the planar metal gate Bulk+ SON technology [7-9,3], which is already

<sup>0038-1101/\$ -</sup> see front matter  $\odot$  2009 Elsevier Ltd. All rights reserved. doi:10.1016/j.sse.2009.02.010


Fig. 1. Actual solutions for extended active area using 3D effects: non-planar Tri-gate or FinFET, planar STI recessed Bulk and planar MESA isolated SOI.

featuring the advantages of undoped FDSOI devices in terms of short channel immunity, and to fold the active area thanks to advanced epitaxy faceting.

### 2. The Bulk+ SON process

The Bulk+ device fabrication flow via the SON process is reported in Fig. 2. After STI formation on Bulk wafers, a sacrificial SiGe/Si selective epitaxial growth (SEG) (Fig. 2a) is performed, constituting respectively the future buried oxide (BOX) and the Si body, i.e. conduction channel. Next, the metal gate/high-K stack and SiN offset spacers are formed in a conventional way (Fig. 2b). Then, source and drain are recessed by dry etch granting access to the sacrificial SiGe layer (Fig. 2c), that is etched by a chemical vapor etching (CVE) process using hot HCl gas in order to remove only the SiGe film forming the so called "On-Nothing" structure (Fig. 2d). This HCl etch technique allows great selectivity compared to Si and to the present dielectrics [10], defect-free surfaces and good wafer-to-wafer repeatability. The higher is the Ge concentration the more efficient is the selective removal of SiGe alloys as shown in Fig. 3a. Moreover, the lateral etch kinetics of SiGe layers decrease with the film thickness but it is still possible to form tunnels as thin as 5 nm for the highest Ge compositions (Fig. 3b) [11]. A tilted SEM pictures is reported in Fig. 4 showing an "on-nothing" device just after SiGe selective removal. We can check that the undoped poly-silicon and the present dielectrics were not etched by the HCl gas. The empty tunnel created after SiGe removal is then filled by an oxide-nitride-oxide (ONO) stack and etched to form the self-aligned BOX below the gate (Fig. 2e). A final Si SEG step is realized to connect the bulk and the conduction channel (Fig. 2f). Note that the Si S/D selective epitaxy is optimized in a way that Poly-Si growth rate on top of the gates is close to zero [12]. The fabrication process finishes with conventional spacer, S/ D implantation and silicidation before standard contact formation and metallization. A TEM cross-section picture showing a final Bulk+ device along the *L* direction is reported in Fig. 5.



**Fig. 3a.** SEM cross-section after lateral etch of stacked  $Si_{1-x}Ge_x$  layers with HCl gas at 600 °C for different Ge fractions, from 30% to 45%.

Si <sub>0.55</sub> Ge <sub>0.45</sub>	5
1 30nm	
15nm	
10nm 5nm	
600°C	<u>200nm</u>

**Fig. 3b.** SEM cross-section after lateral etch of stacked  $Si_{0.55}Ge_{0.45}$  layers with HCl gas at 600 °C for different SiGe thicknesses, from 5 nm to 30 nm.

### 3. UTB<sup>2</sup> folded FET fabrication

An interesting method to boost the Bulk+ transistors gain  $\beta$  without design penalty is to increase the electrical gate width by an epitaxy overgrowth during the SiGe/Si SEG step in order to append the facet width  $\Delta W$  to the design width thus forming a "folded" structure. Indeed, when considering with attention the fabrication flow of Bulk+ devices described in Fig. 2, we can note that the effective gate width is defined by the Si selective epitaxy contour along the *W* direction and can consequently be tuned by



Fig. 2. Main steps of Bulk+ devices integration scheme using Silicon-On-Nothing (SON) technology.



**Fig. 4.** Tilted SEM picture showing an in-process Bulk+ device after SiGe selective removal by chemical vapor etching (CVE) process using hot HCl gas.



Fig. 5. TEM cross-section along L direction of final Bulk+ device.

the epitaxy thickness and faceting features at the active edges. Si or SiGe SEG is always limited by the usual crystallographic high-density planes at the STI/active area. These planes correspond to the crystallographic directions that exhibit the minimum dangling bonds density and a low surface energy, favouring surface reconstruction during epitaxy step. In the case of a (110)/(100)oriented substrate (0°-rotated), the observed planes are usually the (111) or (311) planes, depending on the process conditions [13]. Thus, during SEG operation, the edge abruptness is more or less pronounced, and the epitaxy overgrowth outside the silicon area is related to the growth kinetics of the (hkl) facet present at the dielectric interface. The different high-density planes (hkl) usually observed during Si or SiGe epitaxy growth is reported in Fig. 6. Practically, it is possible to adjust the extension of the (hkl) facets with the process conditions (temperature T, pressure P) [14] in order to increase active area in the 3rd dimension.

### 4. Effect of substrate orientation on the SON process

First of all, the effect of substrate orientation on the selective epitaxial growth was examined. We report in Table 1 the growth rate ratio  $r_{hkl} = GR(hkl)/GR(1 \ 0 \ 0)$  obtained at different temperatures between 700 °C and 900 °C with a dichlorosilane partial pressure  $P_{DCS} = 4.7$  Pa. Note that the facet with the lower  $r_{hkl}$  is



Fig. 6. High-density planes (*hkl*) observed by TEM during epitaxial growth on  $(1 \ 1 \ 0)/(1 \ 0 \ 0)$  substrates.

Table 1

Growth rate ratios  $r_{\rm hkl}$  at a dichlorosilane partial pressure  $P_{\rm DCS}$  = 4.7 Pa given for different temperatures.

	$R_{hkl} = GR(hkl)/Gl$	$R_{hkl} = GR(hkl)/GR(1\ 0\ 0)$		
	(1 1 1)	(311)	(110)	
700 °C	0.43	0.82	0.86	
750 °C	0.48	0.70	0.83	
800 °C	0.52	0.53	0.75	
850 °C	0.48	0.44	0.46	
900 °C	0.51	0.51	0.43	

limiting the Si SEG profile at a fixed temperature and pressure. Two different configurations were studied in this paper: 0°-rotated substrates i.e. (1 1 0)/(1 0 0)-oriented and 45°-rotated substrates i.e. (100)/(100)-oriented (Fig. 7). On conventional (1 1 0)/(1 0 0)-oriented substrates, we can highlight the presence of both (1 1 1) and (3 1 1) at high temperature since  $r_{111} \sim r_{311}$ . In order to use the more abrupt (111) facet only, a SEG at temperature below 800 °C must be performed. In this low temperature case,  $r_{111} \ll r_{311}$  and the (1 1 1) facets alone are limiting the Si (or SiGe) SEG profile. In the case of a 45°-rotated wafer, the (110) plane is present at the edges of the epitaxy area along the gate width direction  $\langle 1 0 0 \rangle$ , limiting the SEG overgrowth outside the active areas. Clearly, as we are working at low temperature, the growth rate of the (110) facet is higher than the (111) and consequently the Si (or SiGe) SEG overgrowth on top of the STI is more pronounced for 45°-rotated wafer than for 0°-rotated one.

Concerning the SiGe removal by HCl etch, we have extracted the selectivity obtained as a function of the process conditions on 0°-rotated and 45°-rotated substrates, i.e. along the  $\langle 1 \ 1 \ 0 \rangle$  and  $\langle 1 \ 0 \ 0 \rangle$  directions, respectively. The selectivity *S* is here defined as the ratio between the lateral etch kinetic of SiGe and the vertical etch rate of Si *ER*<sub>*Si*(100)</sub>, we can write: *S* = [*lateral ER*<sub>*Si*(*P*]</sub>/*ER*<sub>*Si*(100)</sub>. The measured selectivities at 600 °C are reported in Fig. 8 for both orientations, at low (2 × 10<sup>3</sup> Pa) and high (7.4 × 10<sup>4</sup> Pa) HCl partial pressure (*P*<sub>*H*Cl</sub>). For a same etch time, the selectivity is higher on 45°-rotated wafers and at low HCl partial pressure, about 400 for SiGe layers at %<sub>*Ge*</sub> = 45% vs. 250 on 0°-rotated samples.

Finally, folded Bulk+ devices were fabricated on 0°-rotated and 45°-rotated wafers and we were able to assess the morphology along W direction thanks to TEM analysis along the gate width direction (Fig. 9): the (1 1 1) facets are evidenced at the edges of the SEG area on conventional 0°-rotated wafers leading to an width increase  $\Delta W$  around 83 nm while the (1 1 0) are present on 45°-rotated samples with larger overgrowth on STI leading to an width increase  $\Delta W$  around 121 nm.



Fig. 7. The two different configurations studied in this paper: 0°-rotated substrates i.e.  $(1 \ 1 \ 0)/(1 \ 0 \ 0)$ -oriented (left) and 45°-rotated substrates i.e.  $(1 \ 0 \ 0)/(1 \ 0 \ 0)$ -oriented (right).



Fig. 8. Selectivity as a function of the %Ge for both orientations at high (HP) and low (LP) HCl partial pressure PHCI-



Fig. 9. TEM cross-section along W direction of final Bulk+ device for 0°-rotated substrate (left) and for 45°-rotated substrate (right). Measured morphological width increase  $\Delta W$  is reported.

### 5. Drive current enhancement on narrow devices

On Fig. 10, we compare wide transistors (W = 1 um) with similar FDSOI technology integrated on SOI substrate [15]. This  $I_{on} - I_{off}$ trade-off confirms the forecast behavior for fully depleted thin film technologies and large W compatibility with a negligible impact of facets on wide devices. As gain  $\beta = \mu_0 \cdot C_{ox} \cdot (W/L)$ , we can assume that  $\beta = 0$  for  $W_{design} = 0$  for a not folded active area. Obviously, the impact on  $\beta$  of added width  $\Delta W$  in folded case can be used to determine  $\Delta W$ , by a linear regression on  $\beta$  (Fig. 11). The measured  $\Delta W$ , around 85 nm for the 0°-rotated case and around 125 nm for the 45°-rotated case, are consistent with the TEM analysis, and do not show difference between NMOS and PMOS, indicating a pure geometrical effect to explain the gain enhancement. Measured  $I_{on}$  enhancement, i.e.  $I_{on}(W_{Design})/I_{on}(W = 1 \ \mu m)$ , as a function of design width (Fig. 12) was fitted with a simple geometric model i.e.  $I_{on}$  enhancement =  $\Delta W/W_{Design}$ , in order to taking  $\Delta W$ into account. Good agreement is found between measured data and the geometric model, especially for the narrowest devices, giving evidence of the facets impact on drive current improvement.

### 6. Width scalability

In order to investigate the impact of narrow faceted channel on electrostatic integrity, threshold voltage  $V_{th}$ , drain induced barrier



**Fig. 10.**  $I_{on} - I_{off}$  trade-off measured on 1 µm wide Bulk + devices and compared to similar FDSOI technology [15].



**Fig. 11.** Linear regression on transconductance gain  $\beta$  measured at  $V_d = 100$  mV, giving when  $\beta = 0$  the electrical width increase  $\Delta W$  for 0°-rotated and 45°-rotated substrates.



**Fig. 12.** Measured drive current lon enhancement (%) =  $I_{on}(W_{Design})/I_{on}(W = 1 \ \mu m)$  as a function of ( $W_{Design}$ ) vs. simple geometric model  $\Delta W/W_{Design}$ .



**Fig. 13.** Saturation threshold voltage  $V_{th}$  (V) as a function of design width  $W_{Design}$  (µm) for 0°-rotated and 45°-rotated substrates.

lowering *DIBL* and subthreshold slope *SS* were plotted as a function of the design width for 40 nm-short folded Bulk+ devices. Fig. 13 shows the saturation voltage ( $V_d = 1.1$  V) behavior with design width reduction. An excellent  $V_{th}$  *W*-scalability is found with slight narrow channel effect. Thanks to ultra thin-film/ultra thin-BOX properties, excellent *DIBL* control is obtained for the 40 nm-short devices without major impact of design width reduction



**Fig. 14.** Drain Induced Barrier Lowering DIBL (mV/V) as a function of design width  $W_{Design}$  ( $\mu$ m) for 0°-rotated and 45°-rotated substrates.



Fig. 15. Subthreshold slope S (mV/dec) as a function of design width  $W_{Design}$  (µm) for 0°-rotated and 45°-rotated substrates.

Final benchmark between 0°-rotated and 45°-rotated substrates.

	0°-Rotated tapered structure	45°-Rotated inverted-U structure
$\begin{array}{l} \langle \Delta W \rangle \\ \text{SiGe}_{30\%} \text{ etch selectivity} \\ \langle \text{Slope} \rangle \text{ at } L_{\text{eff}} = 40 \text{ nm} \\ \langle \text{DIBL} \rangle \text{ at } L_{\text{eff}} = 40 \text{ nm} \\ \text{SEG overgrowth on STI at} \\ 700 \ ^{\circ}\text{C} \end{array}$	+85 nm 100 74 mV/dec 68 mV/V GR(1 1 1)/ GR(1 0 0) = 0.43	+125 nm 200 76 mV/dec 72 mV/V GR(1 1 1)/GR(1 0 0) = 0.86

(Fig. 14). No subthreshold slope degradation is observed when reducing the device width as illustrated by Fig. 15, confirming the conservation of UTB<sup>2</sup> efficiency even for narrow devices. Since subthreshold slope is directly linked to the presence of interface states, we can also assume no increase of interface state density for the narrowest devices.

### 7. Discussion

Two strategies were examined in this paper: integration on 0°-rotated wafer leading to tapered structure and integration on 45°-rotated wafer leading to inverted-U structure. Regarding the surface extension, 45°-rotated substrate brings 30% added surface more than 0°-rotated substrate. As a consequence, inverted-U structure is also more threatened by active-to-active spacing scaling, i.e. STI width scaling, than tapered structure since on-STI overflowed part of the active is greater in 45°-rotated case than 0°-rotated case. Concerning the tunnel etch step, 45°-rotated substrate also appears as a better candidate since selectivity is increased by a factor ~2, allowing the definition of larger gate length at a fixed etch time. No major electrostatic difference has been observed between the two strategies for undoped channel. Final benchmark of the two strategies is given in Table 2.

### 8. Conclusion

We demonstrated a new alternative to width scaling by folding the device width thanks to enhanced version of Bulk+ SON technology. We report a detailed fabrication method, including comparison between 0°-rotated  $\langle 1 1 0 \rangle / (1 0 0)$  and 45°-rotated  $\langle 1 0 0 \rangle /$ (1 0 0) substrates, and we compare the two strategies by examining drive current enhancement and electrostatic behavior, thus giving major guidelines for folded Bulk+ integration as a highly *W*-scaled planar solution.

### Acknowledgement

This work was partially supported by MEDEA + DECISIF and by the European Project IST-PullNano. The authors would like to thank CEA-Leti Minatec and ST Microelectronics Crolles Process teams for their help in device fabrication.

### References

- Dennard RH, Gaensslen FH, Yu HN, Rideout VL, Bassous E, LeBlanc AR. Design of ion-implanted MOSFETs with very small physical dimensions. IEEE J Solid-State Circ 1974;9(5):256–68.
- [2] Mueller J, Caruyer G, Thoma R, Bernicot C, Juge A. Extrinsic, parasitic capacitance contributions of MOSFETs, their impact on performance, and their modelling. In: Proceedings of the 36th European solid-state device research conference; 2006. p. 323–6.
- [3] Bidal G, Boeuf F, Denorme S, Loubet N, Laviron C, Leverd F, et al., Planar bulk + technology using TiN/Hf-based gate stack for low power applications. In: Symposium on VLSI technology, Digest of technical papers; 2008. p. 146–7.
- [4] Colinge JP, Park JW, Xiong W. Threshold voltage and subthreshold slope of multiple-gate SOI MOSFETs. IEEE Electron Dev Lett 2003;24(8):515–7. August.
- [5] Fossum JG, Yang J-W, Trivedi VP. Suppression of corner effects in triple-gate MOSFETs. IEEE Electron Dev Lett 2003;24(12):745–7.
- [6] Fenouillet-Beranger C, Skotnicki T, Monfray S, Carriere N, Boeuf F. Requirements for ultra-thin-film devices and new materials for the CMOS roadmap. Solid-State Electron 2004;48(6):961–7.
- [7] Jurczak M, Skotnicki T, Paoli M, Tormen B, Martins J, Regolini J-L, et al. Silicon-On-Nothing (SON) – an Innovative process for advanced CMOS. IEEE Trans Electron Dev 2000;47(11):2179–87.
- [8] Monfray S, Skotnicki T, Morand Y, Descombes S, Paoli M, Ribot P, et al., First 80 nm SON (Silicon-On-Nothing) MOSFETs with perfect morphology and high electrical performance. In: International electron devices meeting, Technical digest; 2001. p. 645–48.
- [9] Boeuf F, Monfray S, Pouydebasque A, Müller M, Payet F, Ortolland C, et al., 45 nm conventional Bulk and Bulk + architectures for low-cost GP/LP applications. In: International conference on solid state devices and materials, proceedings; 2005. p. 28–9.
- [10] Loubet N. et al., Selective Etching of Si<sub>1-x</sub> Ge<sub>x</sub> versus Si with gaseous HCl for the formation of advanced CMOS devices. In:5th International conference on silicon epitaxy and heterostructures, proceedings; 2007. p. 83–4.
- [11] Loubet N, Denorme S, Pouydebasque A, Leverd F, Gouraud P, Tallaron C, et al., Si<sub>1-x</sub> Ge<sub>x</sub>/Si selective etch with HCl for thin Si-channel transistors integration. In: International conference on solid state devices and materials, proceedings; 2007. p 716–7.
- [12] Dutartre D, Loubet N, Brossard F, Vandelle B, Chevalier P, Chantre A, et al., Si/ SiGe epitaxy: a ubiquitous process for advanced electronics. In: International electron devices meeting, Technical digest; 2007. p 689–92.
- [13] Dutartre D, Talbot A, Loubet N. Facet propagation in Si(Ge) epitaxy or etching. In: Proceedings of 210<sup>th</sup> electro chemical society fall meeting; 2006.
- [14] Loubet N, Talbot A, Dutartre D, High density planes deposition kinetics and facets propagation in silicon selective epitaxial growth. In: International SiGe technology and device meeting; 2006. p. 170–171.
- [15] Fenouillet-Beranger C, Denorme S, Perreau P, Buj C, Faynot O, Andrieu F, et al., FDSOI devices with thin BOX and ground plane for 32 nm node and below. In: Proceedings of the 38th European solid-state device research conference; 2008. pp. 206–9.

Table 2

## ANNEXE II

### Microelectronic Engineering 86 (2009) 885-888

Contents lists available at ScienceDirect

### Microelectronic Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/mee





## Silicon nanostructuring for 3D bulk silicon versatile devices

M. Bopp<sup>a,\*</sup>, P. Coronel<sup>b</sup>, J. Bustos<sup>c</sup>, C. Pribat<sup>c</sup>, P. Dainesi<sup>a</sup>, T. Skotnicki<sup>c</sup>, A.M. Ionescu<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Nanolab, Ecole Polytechnique Federal de Lausanne, Batiment ELB 237 Station 11, Lausanne 1015, Switzerland <sup>b</sup> LITEN, CEA, Grenoble, France

<sup>c</sup> ST Microelectronics, Crolles 38926, France

### ARTICLE INFO

Article history: Received 1 October 2008 Received in revised form 13 December 2008 Accepted 29 December 2008 Available online 17 January 2009

Keywords: Silicon reflow Hydrogen annealing 3D nanostructure design Hard mask

### 1. Introduction

Development of 3D micro and nano structures has been a major goal in the last years for the fabrication of microsystems, above-IC functions (mobile micro-mirrors, beams for resonators) and innovative structures to push further MOS technology and follow Moore's law (like the suspended channel for double gate transistors of the Silicon-On-Nothing technology [1]). Surface micromachining and bulk etching techniques have enabled these developments. Concerning the realization of silicon membranes, suspended polysilicon structures and monocrystaline silicon structures can be obtained thanks to the use of sacrificial layers, either amorphous or epitaxially deposited. Using SOI wafers, monocrystaline silicon suspended structures can be obtained by using the buried oxide layer as a sacrificial layer. Embedded monocrystaline silicon suspended structures are of interest because they keep optical and electronic properties unchanged compared to bulk silicon, introducing a vertical physical insulation from the substrate. Bulk silicon etching techniques, in particular wet anisotropic etching, have been used to release nitride beams or membranes by underetching the underlying silicon. Even in-volume complex silicon shaping, using a (111) crystalline oriented substrate [2], allows the realization of suspended membranes within the silicon, with nevertheless many process steps to follow.

In this article we propose a fabrication method working with bulk silicon volume only and based on the silicon surface diffusion phenomena which enables to form buried cavities as shown in

\* Corresponding author. Tel.: +41 021 693 4603.

E-mail address: matthieu.bopp@epfl.ch (M. Bopp).

### ABSTRACT

A fabrication method for silicon beams and membranes defined in lateral and vertical dimensions, as well as superposed silicon membranes, all realized in bulk silicon using only one lithographic step is proposed. This proposal is based on observations made on structures obtained by High Temperature Annealing (HTA) in hydrogen atmosphere process. The combination of design configuration and materials technology (hard mask) with the process shows the possibility of new 3D devices and cavities beyond previously reported capabilities of with this technique. The specific design and hard mask engineering presented can lead to structures used in a bulk silicon platform for 3D devices with optical and electronic functions for the fabrication of bulk silicon waveguides and transistors on stressed membranes with enhanced mobility.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

[3,4]. We push further this approach by introducing a 3D oriented design combining circular trenches (wells) and linear trenches to obtain doubly clamped membranes, and extend the use of a nitride hard mask to two dimensional arrays of wells, which have been shown to evolve to possible superposed silicon membranes.

### 2. Design and fabrication of the test structures

The test structures consist of  $15 \times 15 \text{ um}^2$  periodical arrays of circular trenches (wells) and linear trenches. Aperture dimensions (diameter for wells, width for linear trenches) for each series of 10 arrays range from 400 nm to 1.2 µm. Two hard masks have been used: the first hard mask consisted of a 3000A TEOS layer. The second one consisted in a stack of 1600A nitride layer deposited directly on silicon, and a 3000A TEOS layer. Both types of wafers were exposed to the same etching conditions. After the silicon etching step, the oxide layer has been removed on all wafers, leaving a mask-less wafer in the first case and a patterned nitride layer in the second case for the next process steps. These test patterns were then annealed at high temperature in a hydrogen atmosphere. Tests have been performed at 1100 °C and 1150 °C with a pressure of 10 Torr. The annealing time was varied between 5 and 15 min. During the HTA step, wells and trenches arrays deformed (Fig. 1) to eventually form buried individual cavities or a buried plate if the design is adapted.

### 3. Engineered design for 3D processing

In both mask-less and nitride capped cases, we observed a phenomenon correlated with simulations [5]. For test structures (wells

<sup>0167-9317/\$ -</sup> see front matter @ 2009 Elsevier B.V. All rights reserved. doi:10.1016/j.mee.2008.12.083



Fig. 1. Silicon reflow in a HTA process in  $H_2$  atmosphere (a) with a free surface and (b) with a nitride hard mask.

array and trenches array) with the same aperture dimension, it appeared that after the annealing step, the wells array have formed a buried cavity, whereas the linear trenches have not been able to close at the surface. Aforementioned simulations have shown that for a same aperture dimension, the aspect ratio of trenches needs to be much higher than that of wells to be able to close at the surface and form a buried tube cavity (Fig. 2). A new way to form complete shaped membranes in lateral and vertical directions in one lithographic step would be to create designs based on an array of wells with two delimiting linear trenches (Fig. 3a). The design of the array associated with the etching depth will determine the thickness of the membrane as well as the height of the buried cavity. The spacing between the two trenches which remains open after the HTA process will delimit the width of the silicon mem-

brane. By adjusting the position of the trenches to the future buried cavity to be formed, we can allow the merging of this cavity with the lateral trenches, completing the formation of the silicon membrane (Fig. 3b).

For applications from micro to nanosystems, this technique for fabricating shaped membranes allows some process flexibility. Besides the initial design, post processing without lithography is possible to help differentiating the obtained membranes and buried cavities on the same wafer. These post annealing processes can be oxidation or epitaxial deposition. Oxidation can remove the possible residual silicon walls if the cavity does not connect with trenches, and can be also used to adjust the thickness of the membrane/cavity by thinning the membrane and increasing the cavity height. If silicon walls remain, this additional correcting step could also be used for ensuring a vertical support to the suspended structure on oxide lines. On the contrary, an epitaxial deposition of silicon would reduce the gap if necessary. It is also possible to introduce new materials for all around processes via such epitaxial deposition.

### 4. Hard mask influence

Influence of a hard mask during an HTA step has been shown in the literature on a single well [3,4]. By limiting the surface diffusion of silicon at the top surface, pinching occurs near the bottom of the well, forming a single buried cavity and leaving a well able to evolve as an initial well would have. Consequently, multiple single stacked cavities are formed until the aspect ratio of the remaining well is not sufficient to allow a pinching point to form.

In order to see the scope of the surface diffusion limiting action of the hard mask, we applied an HTA step in hydrogen atmosphere



Fig. 2. During the same annealing at 1150 °C during 10 min, (a) wells are closing to form a membrane, whereas (b) the linear trenches stay open, even if deforming.



Fig. 3. Membrane defined in its lateral dimensions (w) by lithography and vertically (h) by the array design (aperture, diameter, depth, pitch).



Fig. 4. Nitride hard mask (visible in these pictures) allows obtaining (a) single cavities and (b) membranes as in the mask-less approach when design is adapted (1150 °C, 10 min).

to nitride capped arrays of wells. We demonstrated the possibility to obtain a silicon membrane during HTA with a nitride hard mask in [6]. Its formation depends on particular design conditions (Fig. 4).

We processed the nitride capped wafers with comparable Si etching conditions and annealing conditions as the mask-less wafers. With an increase of annealing time up to 15 min and temperature up to 1150 °C, wells arrays formed membranes for well aperture diameters up to 800 nm. For some of the smallest patterns with high aspect ratios wells, we observed a novel configuration consisting of two layers of single cavities (Fig. 5). If we compare the formation mechanism of the cavities in the case of a single well, when cavities are formed consecutively (implying that when the upper cavities are formed structure, we see that we could have expected the bottom layer of cavities having already merged while the upper cavities are formed, which is not apparently the case. A hypothesis is proposed: during the process, we know that the surface of silicon walls in contact with the nitride layer can



Fig. 5. Nitride capped silicon after  $1150 \,^{\circ}$ C anneal in H<sub>2</sub> during 10 min (cross-section view): double layer of single cavities is created.



Fig. 6. Silicon reflow process associated with various designs leads to differentiated structures.

progressively detach from it if these walls are thin enough [6]. Consequently, after the walls have detached from the nitride layer, the formation mechanism could follow the one of the mask-less case, which appeared to happen quicker and implies the creation of a pinching point at the top of the wells. Thus, these two layers of single cavities are delimiting what could turn into two superposed silicon membranes: the shape of the individual cavities in Fig. 5 is not yet spherical. Based on our observations of the evolution of a single layer of cavities, we expect them to reach a quasi-spherical shape with a longer annealing time and therefore to have their lateral dimension increased, allowing them to merge laterally and form plates. Double layers of cavities have only been observed on nitride capped wafers. The concept of superposed membrane structures is illustrated in Fig. 6, with the doubly clamped membrane resulting from our 3D oriented design as well as the fully clamped membrane. There is still ongoing technological work on the concepts presented in Fig. 6b and c to realize these two structures. However, experimental results on these two structures will be reported in a future communication.

### 5. Conclusion

The discussion showed that using high temperature annealing in hydrogen atmosphere combined with a 3D oriented design, materials technology and technological effects related to design such as microloading effect open new possibilities for the realization of 3D structures in bulk silicon. The various discussed structures could be exploited for micro and nano applications, taking advantage of the technological flexibility to work in three dimensions after the HTA step. Provided that challenges of 3D electrical interconnections are solved, bulk silicon waveguides and double membrane structures for MEMS could be fabricated. Continuing the works on silicon wires [7], transistors with stressed channels on membranes stressed by oxidation processes could be realized.

### References

- [1] S. Monfray et al., SON (Silicon-On-Nothing) Technological CMOS Platform: Highly Performant Devices and SRAM Cells, IEDM 04, Tech. Dig., p. 636.
- 2] R. Edwin Oosterbroek et al., J. Microelectr. Syst. 9 (3) (2000) 12.
- [3] T. Sato et al., IEDM Tech. Dig. 29 (1999).
- [4] T. Sato et al., Jpn J. Appl. Phys. 39 (2000) 5033-5038.
- [5] E. Dornel, Evolution Morphologique par Diffusion de Surface et Application à l'étude du Démouillage de Filmes Minces Solides, PhD thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble, November 2007.
- [6] M. Bopp et al., 3D Nanostructured Silicon Relying on Hard Mask Engineering for High Temperature Annealing (HME-HTA) Processes for Electronic Devices, NSTI08 Proceedings.
- [7] K.E. Moselund et al., Bended Gate All-Around Nanowire MOSFET: A Device with Enhanced Carrier Mobility due to Oxidation-induced Tensile Stress, IEDM 2007.

# ETUDES MORPHOLOGIQUES ET CINETIQUES DE L'ELABORATION DE NANO-OBJETS CRISTALLINS (SI, SIGE) PAR RT-CVD

Aujourd'hui, la loi de Moore est affectée par les limitations physiques rencontrées dans les technologies avancées entrainant ainsi leur complexification. Par conséquent, il devient nécessaire de développer de nouveaux procédés, comme illustré dans le cas de l'épitaxie. Parce que les procédés CVD sont devenus très performants, ils offrent des solutions technologiques qui permettent de maintenir la miniaturisation des composants grâce à leur intégration décisive dans ces technologies. L'objectif de cette thèse est donc de répondre à cette demande de nouveaux procédés grâce à l'étude de l'élaboration de nano-objets Si et SiGe réalisés par RT-CVD. Lors de l'étude des dépôts non sélectifs, nous avons observé que les caractéristiques des films dépendent de l'orientation cristalline et mis en évidence la différence de comportement entre le Si et le SiGe à haute température. Ensuite, nos études sur les dépôts sélectifs ont démontré qu'il est possible de s'affranchir des « effets de charge », phénomène contraignant dans l'industrie. Lors de ces études, nous avons pu établir un modèle de prédiction du facettage permettant d'optimiser le choix du procédé. Nous discutons ensuite de la gravure sèche du silicium par HCl et de son association avec nos dépôts par épitaxie. Nous avons alors constaté l'absence de facettage dans tout procédé CVD réalisé sur des motifs <100>.Enfin, nous avons caractérisé l'effet de recuits sur des objets Si et SiGe de géométrie et de taille différentes. Le recuit a comme conséquence le lissage du profil des structures conduisant à des formes plus proches de l'équilibre. Cette évolution morphologique s'effectue par diffusion surfacique et est d'autant plus importante et rapide que la dimension caractéristique des objets diminue. L'ensemble de ces études morphologiques et cinétiques nous a alors permis d'intégrer efficacement une étape d'épitaxie dans la fabrication d'un dispositif avancé représenté par le transistor FinFET.

Mots clés : épitaxie, gravure, recuit, silicium, alliage SiGe, CVD, nanomatériaux, MOSFET.

### MORPHOLOGICAL AND KINETICAL STUDIES OF NANO-OBJECTS (SI, SIGE) REALIZED BY RT-CVD

Nowadays, Moore's law is impacted by the physical limitations of advanced technologies thus resulting in further complexity. As a result, new processes need to be developed, as illustrated in the case of epitaxy. Because CVD processes have become highly performant, they offer technological solutions which alloy the devices scaling thanks to their integration into these technologies. This thesis attempts therefore to respond to this request for new processes via the elaboration of Si and SiGe nano-objects realized by RT-CVD. When examining non-selective deposits, we are able to observe that film characteristics depend on crystalline orientation and to demonstrate the behavioral differences between Si and SiGe at high temperature. Further, our studies on selective deposits show that it is possible to break free from the "loading effect", a restrictive phenomenon within the industry. In these studies, we have been able to establish a forecasting model for faceting, thus allowing the optimum choice of process. We then discuss dry etching of silicium by HCl and its association with our epitaxy deposits. We have thus registered the absence of facetting in all CVD processes carried out on <100> patterns. Finally, we have characterized the annealing effect on Si and SiGe objects of different shapes and size. Annealing results in a smoothing of the structure profile leading to shapes closer to equilibrium. This morphological evolution is obtained by surface diffusion and is higher and faster the smaller the size of the objects. All these morphological and kinetic studies have thus allowed us to efficiently integrate an epitaxy step into the manufacture of an advanced device represented by the FinFET transistor.

Key words: epitaxy, etching, annealing, silicon, SiGe alloy, CVD, nanomaterials, MOSFET.