

Procédés chimiques de dépôt à partir d'une phase gazeuse

Yves Pauleau

 **hermes**

Lavoisier

Table des matières

Avant-propos	13
Chapitre 1. Présentation générale des procédés	15
1.1. Introduction.	15
1.2. Gaz précurseurs et réactions chimiques	16
1.2.1. Réactions de décomposition thermique	16
1.2.2. Réactions d'oxydoréduction.	17
1.2.3. Réactions acide-base ou de déplacement	18
1.3. Différents types de réacteurs CVD	18
1.3.1. Réacteurs pour procédé CVD thermiquement activé	19
1.3.2. Réacteurs pour procédé CVD plasma	20
1.3.3. Réacteurs pour procédé photo-CVD	21
1.4. Avantages des procédés CVD	22
1.5. Domaines d'application	23
1.6. Contrôle du procédé.	23
PREMIERE PARTIE. PROCEDES CVD THERMIQUEMENT ACTIVES.	31
Chapitre 2. Etude thermodynamique	33
2.1. Intérêt de l'étude.	33
2.2. Approche thermodynamique.	34
2.2.1. Calculs thermodynamiques classiques.	34
2.2.2. Minimisation de la fonction enthalpie libre de Gibbs.	37
2.3. Exemples de calcul thermodynamique.	38
2.3.1. Dépôt de revêtements de carbure de titane	38
2.3.2. Dépôt de couches minces de nitrure d'aluminium.	48
2.3.3. Dépôt de couches minces de siliciure de tungstène	51

Chapitre 3. Régimes d'écoulement gazeux	55
3.1. Introduction.	55
3.2. Rappel de théorie cinétique des gaz parfaits	55
3.2.1. Répartition des vitesses moléculaires	55
3.2.2. Vitesses moléculaires caractéristiques.	56
3.2.3. Energie interne et capacité calorifique molaire d'un gaz parfait	59
3.2.4. Flux thermique et adsorption des molécules sur une paroi	60
3.2.5. Collisions intermoléculaires.	63
3.2.6. Phénomènes et propriétés de transfert	65
3.2.7. Ecoulements gazeux	67
3.3. Ecoulement gazeux dans un réacteur CVD horizontal.	70
3.3.1. Régime de convection naturelle	70
3.3.2. Régime de convection forcée	74
3.4. Les couches limites	76
3.4.1. Couche limite avec gradient de vitesse linéaire	77
3.4.2. Couche limite thermique.	78
3.4.3. Vérifications expérimentales	80
Chapitre 4. Dynamique de l'écoulement gazeux.	87
4.1. Hydrodynamique et cinétique de croissance	87
4.2. Nature de l'écoulement gazeux dans un réacteur.	92
4.2.1. Gradient de température	92
4.2.2. Profils de concentrations de SiCl_4 et HCl .	95
4.2.3. Conclusions établies à partir des observations expérimentales	95
4.2.4. Représentation schématisée de l'écoulement gazeux.	97
4.3. Modèle proposé par Berkman, Ban et Goldsmith	97
4.3.1. Processus de diffusion moléculaire dans un réacteur	97
4.3.2. Définition de la distance spécifique de diffusion, δ_d	98
4.3.3. Vitesse de croissance de couches de silicium fournie par le modèle classique	99
4.3.4. Vitesse de croissance de couches de silicium fournie par le modèle de Berkman <i>et al.</i>	101
4.4. Application du modèle de Berkman <i>et al.</i> au réacteur CVD	102
4.4.1. Comparaison entre la valeur calculée de l'épaisseur effective de la couche limite de diffusion et les résultats expérimentaux	103
4.4.2. Influence de la distance b sur l'épaisseur de la couche limite de diffusion	104
4.4.3. Aspects caractéristiques de l'expression donnant l'épaisseur réelle de la couche limite	107
4.4.4. Comparaison entre les données du modèle de Berkman <i>et al.</i> et les résultats expérimentaux.	108

Chapitre 5. Cinétique de croissance des couches limitée par le transfert de matière en phase gazeuse.	113
5.1. Introduction.	113
5.2. Vitesse de croissance des couches suivant l'inclinaison du suscepteur.	113
5.2.1. Réacteur CVD avec un suscepteur horizontal	114
5.2.2. Réacteur CVD avec un suscepteur incliné	117
5.3. Calcul de la vitesse de croissance de couches de silicium	118
5.3.1. Calcul du coefficient de diffusion du silane dans le dihydrogène.	119
5.3.2. Calcul de la vitesse de croissance des couches.	120
5.4. Conception des réacteurs CVD horizontaux	122
5.4.1. Angle critique d'inclinaison du suscepteur	122
5.4.2. Facteur de mérite du réacteur	123
5.4.3. Longueur critique du suscepteur	124
5.5. Limites d'application du modèle de Berkman <i>et al.</i>	127
Chapitre 6. Cinétique de croissance des couches limitée par les processus de surface	131
6.1. Mécanisme de croissance des couches.	131
6.2. Cinétique de transfert de matière par diffusion des adatoms	132
6.2.1. Modèle proposé par Silvestri, Ghez et Sedgwick	132
6.2.2. Validation expérimentale du modèle proposé par Silvestri, Ghez et Sedgwick	143
6.3. Cinétique de dépôt contrôlée par les réactions chimiques de surface	150
6.3.1. Mécanisme de dépôt de couches de silicium obtenues par pyrolyse du silane	150
6.3.2. Mécanismes de dépôt de couches de silicium obtenues par réduction des chlorosilanes ou du tétrachlorure de silicium par le dihydrogène	161
6.3.3. Mécanisme de dépôt de couches de tungstène obtenues par réduction de l'hexafluorure de tungstène par le dihydrogène.	163
6.4. Annexe	172
Chapitre 7. Influence du transfert de matière sur la morphologie des couches déposées	173
7.1. Introduction.	173
7.2. Définition du nombre CVD, N_{CVD}	176
7.3. Influence de la température sur le nombre CVD	177
7.4. Relation entre le nombre CVD et la concentration de gaz réactif	180
7.4.1. Procédé de dépôt dont la cinétique est contrôlée par la diffusion	181
7.4.2. Procédé de dépôt dont la cinétique est contrôlée par la réaction de surface	182
7.4.3. Relation entre le nombre CVD et le facteur de sursaturation	182

7.5. Relation entre le nombre CVD et la morphologie des couches	183
7.6. Relation entre le nombre CVD, la concentration de trichlorosilane et la morphologie des couches de silicium	189
7.6.1. Relation entre la vitesse de croissance de la couche de silicium et la pression initiale de trichlorosilane	189
7.6.2. Relation entre la vitesse de croissance de la couche de silicium et le nombre CVD	191
Chapitre 8. Procédés chimiques de dépôt sélectif	195
8.1. Introduction.	195
8.2. Phénomènes de germination	196
8.2.1. Approche thermodynamique classique	196
8.2.2. Modèle statistique.	200
8.3. Croissance sélective par épitaxie de couches de silicium	203
8.3.1. Procédé SEG fonctionnant à la pression atmosphérique	203
8.3.2. Procédé SEG à pression réduite	205
8.4. Perte de sélectivité au cours de la croissance de couches de silicium. .	209
8.5. Procédé de dépôt sélectif de métaux	211
8.5.1. Dépôt sélectif de tungstène par réduction de l'hexafluorure de tungstène par le silicium	212
8.5.2. Dépôt sélectif de tungstène par réduction de l'hexafluorure de tungstène par le dihydrogène	214
8.5.3. Dépôt sélectif de tungstène par réduction de l'hexafluorure de tungstène par le silane	215
8.5.4. Dépôt sélectif de tungstène par réduction de l'hexafluorure de tungstène par le germane	216
8.6. Perte de sélectivité au cours du dépôt de couches de tungstène sur silicium.	217
DEUXIEME PARTIE. PROCEDES CVD ACTIVES PAR PLASMA	219
Chapitre 9. Décharge électrique dans un gaz sous basse pression.	221
9.1. Introduction.	221
9.2. Différentes catégories de plasmas.	222
9.2.1. Plasmas thermiques.	223
9.2.2. Plasmas froids sous basse pression et décharges luminescentes. .	224
9.3. Grandeurs physiques caractéristiques d'un plasma	224
9.3.1. Plasmas à l'état stationnaire ou à l'équilibre	224
9.3.2. Plasma hors d'équilibre	229

9.4. Quasi-neutralité électrique d'un plasma	230
9.4.1. Perturbation de la neutralité électrique résultant du déplacement des particules dû à l'agitation thermique	230
9.4.2. Perturbation de la neutralité électrique par l'introduction d'une charge externe – Effet d'écran de Debye	235
9.5. Différents types de collisions entre les particules dans un plasma.	238
9.5.1. Collisions élastiques électron-particule neutre	239
9.5.2. Collisions inélastiques avec les électrons	241
9.6. Processus de perte de particules	244
9.6.1. Diffusion des particules vers les parois	245
9.6.2. Processus intervenant au voisinage des parois	246
9.7. Gain d'énergie pour les électrons	248
9.7.1. Interaction des électrons avec un champ électrique continu	248
9.7.2. Interaction des électrons avec un champ électrique alternatif	253
9.8. Analyse d'un plasma à l'aide d'une sonde électrostatique	255
9.8.1. Fonctionnement d'une sonde électrostatique plane ou sonde de Langmuir	255
9.8.2. Détermination des grandeurs caractéristiques d'un plasma	258
Chapitre 10. Procédés d'ionisation d'un gaz sous basse pression	261
10.1. Introduction	261
10.2. Processus d'amorçage d'une décharge	261
10.2.1. Décharge créée en appliquant une tension continue	261
10.2.2. Décharge créée en appliquant une tension haute fréquence	267
10.3. Décharge luminescente en courant continu	269
10.3.1. Espace cathodique	271
10.3.2. Zone cathodique et lueur négative	272
10.3.3. Espace sombre de Faraday	273
10.3.4. Colonne positive	274
10.3.5. Espace anodique	274
10.3.6. Répartition du potentiel dans un réacteur plasma en courant continu	274
10.4. Décharge luminescente en courant alternatif	275
10.4.1. Avantages d'une décharge haute fréquence ou radio fréquence	275
10.4.2. Fonctionnement d'un dispositif muni d'électrodes conductrices reliées à un générateur de tension ou de courant alternatif	276
10.4.3. Fonctionnement d'un dispositif muni d'une électrode isolante ou possédant un condensateur bloquant dans le circuit électrique externe	277
10.4.4. Potentiel d'autopolarisation dans une décharge RF	278
10.4.5. Potentiel plasma dans une décharge RF	282
10.5. Tension d'autopolarisation d'une électrode plongée dans un plasma et polarisée avec une tension RF	283

10.6. Loi des aires.	285
10.7. Différents modes de couplage électrique entre le générateur RF et le réacteur	289
10.8. Caractéristiques propres de la décharge RF	290
Chapitre 11. Principes et applications des procédés CVD activés par plasma.	291
11.1. Introduction	291
11.2. Différents types de réacteurs utilisés dans les procédés CVD activés par plasma	292
11.3. Cinétique et mécanisme de dépôt	294
11.4. Couches de nitrures élaborées par un procédé CVD activé par plasma	297
11.4.1. Couches de nitrure de silicium	297
11.4.2. Couches de nitrure de bore.	302
11.5. Couches d'oxydes élaborées par un procédé CVD activé par plasma .	302
11.5.1. Couches de dioxyde de silicium.	302
11.5.2. Couches de dioxyde de titane	306
11.6. Couches d'oxynitrure de silicium élaborées par un procédé CVD activé par plasma	307
11.7. Couches de silicium élaborées par un procédé CVD activé par plasma	308
11.7.1. Couches de silicium amorphe	308
11.7.2. Couches de silicium polycristallin	309
11.7.3. Couches de silicium déposées par épitaxie	310
11.8. Couches de matériaux conducteurs élaborées par un procédé CVD activé par plasma.	313
11.8.1. Couches de tungstène et de molybdène	313
11.8.2. Couches de siliciure de métal réfractaire	315
11.9. Couches de diamant élaborées par un procédé CVD activé par plasma	317
11.10. Autres configurations de réacteurs utilisés dans les procédés CVD activés par plasma.	318
TROISIEME PARTIE. PROCEDES CVD ACTIVES PAR UN FAISCEAU DE PHOTONS	319
Chapitre 12. Procédés photochimiques de dépôt	321
12.1. Introduction	321
12.2. Interactions entre les photons et le milieu réactionnel	322
12.2.1. Interactions entre les photons et les molécules de gaz précurseur .	322
12.2.2. Interactions entre les photons et les espèces adsorbées	324

12.3. Photolyse du gaz précurseur	325
12.4. Réactions photocatalytiques	327
12.4.1. Absorption d'un rayonnement.	328
12.4.2. Mécanisme réactionnel	329
12.4.3. Phénomène de germination	332
12.5. Procédé de dépôt par photosensibilisation	334
12.6. Croissance par épitaxie de couches de tellure de cadmium et mercure par un procédé photochimique	337
12.6.1. Aspect thermodynamique de la photolyse.	337
12.6.2. Caractéristiques spectrales des composés organométalliques et des lampes à vapeur de mercure.	338
12.6.3. Photolyse des précurseurs et des mélanges gazeux	339
12.6.4. Mécanisme réactionnel de photolyse.	340
12.7. Gaz précurseurs utilisés dans les procédés photochimiques de dépôt .	342
12.8. Sources de rayonnement utilisées dans les procédés photochimiques de dépôt.	343
12.8.1. Lampes à arc	343
12.8.2. Laser argon ionisé.	346
12.8.3. Laser YAG-néodyme	347
12.8.4. Laser à excimère.	347
Chapitre 13. Procédés de dépôt sous irradiation laser	349
13.1. Introduction	349
13.2. Présentation générale des procédés de dépôt sous irradiation laser . .	350
13.2.1. Principaux phénomènes intervenant dans la zone d'interaction entre le faisceau laser et le substrat	350
13.2.2. Principaux types de réactions chimiques induites par un faisceau laser	352
13.3. Cinétique de croissance des microstructures.	355
13.3.1. Cinétique des procédés photolytiques de dépôt sous irradiation laser	355
13.3.2. Cinétique des procédés pyrolytiques de dépôt sous irradiation laser	360
13.4. Cinétique de croissance d'îlots de silicium formés par décomposition de silane	369
13.4.1. Croissance d'îlots de silicium sous irradiation laser argon ionisé continu	370
13.4.2. Croissance d'îlots de silicium sous irradiation laser CO ₂ continu .	375
13.4.3. Mécanisme réactionnel pour la croissance des îlots de silicium produits en régime de transfert de matière par diffusion en phase gazeuse	379

12 Procédés CVD

13.4.4. Cinétique et mécanisme réactionnel de croissance de lignes de silicium microniques obtenues par un procédé d'écriture directe sous irradiation laser	383
13.5. Cinétique de croissance d'îlots de nickel formés par décomposition thermique de nickel tétracarbonyle	394
13.5.1. Croissance d'îlots de nickel sous irradiation laser argon ionisé continu	394
13.5.2. Croissance d'îlots de nickel sous irradiation laser CO ₂ continu	399
13.6. Conclusion	400
Bibliographie	403
Index	413