

⑲ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS
—

⑪ N° de publication : **2 645 178**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

⑳ N° d'enregistrement national : **90 04185**

⑤① Int Cl⁵ : C 30 B 29/06, 29/64.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 2 avril 1990.

⑫③ Priorité : JP, 31 mars 1989, n° 1-081106.

⑫④ Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 40 du 5 octobre 1990.

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦① Demandeur(s) : *Société dite : CANON KABUSHIKI
KAISHA. — JP.*

⑦② Inventeur(s) : Shunichi Ishihara ; Jun-Ichi Hanna.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Rinuy et Santarelli.

⑫⑤ Procédé de formation d'un film cristallin.

⑫⑦ L'invention concerne la formation d'un film cristallin.

Elle consiste à introduire dans un espace de formation de film renfermant un substrat, une matière gazeuse de départ pour la formation du film cristallin et un agent halogéné gazeux oxydant capable de réagir chimiquement avec la matière de départ pour former le film, le substrat ayant une surface constituée d'une matière non monocristalline présentant une distribution des températures prédéterminée.

Application : procédé perfectionné de formation d'un film cristallin.

FR 2 645 178 - A1

D

La présente invention a pour objet un procédé de formation d'un film mince cristallin présentant une bonne cristallinité, destiné à être utilisé pour des dispositifs semiconducteurs tels qu'un dispositif d'introduction d'images, un dispositif de visualisation d'images, un dispositif de conversion photo-électrique, un dispositif photographique, etc.

Ces dernières années, la pratique a consisté à former un dispositif semiconducteur par dépôt d'un film mince semiconducteur cristallin sur un substrat amorphe de grande superficie, désigné sous le nom de "verre", et par formation d'un motif désiré sur ce substrat, qui a été également produit pour une utilisation pratique. Par exemple, un film de silicium polycristallin a été utilisé comme dispositif d'entrée pour l'affichage à cristaux liquides, etc., et, pour sa formation, le procédé de dépôt chimique en phase gazeuse (CVD) sous pression ambiante, le procédé CVD sous basse pression (LPCVD), le procédé CVD par plasma, etc., ont été principalement utilisés ; en général, le procédé LPCVD a été couramment utilisé et industrialisé.

Il est utile de réduire la quantité de limites de grains existant dans la couche semiconductrice du dispositif semiconducteur, ce qui est essentiellement requis pour accroître les diamètres des grains dans le film polycristallin.

Cependant, dans le procédé LPCVD précité, lorsqu'un substrat amorphe est utilisé, le diamètre des grains peut être accru seulement de l'ordre d'environ 0,1 μm à 0,3 μm même si la température du substrat peut être portée à environ 1000°C (T.I. Kammins & T.R. Cass, Thin solid Film, 16 (1973) 147).

A l'opposé, l'accroissement du diamètre des grains dans un film de silicium polycristallin a été tenté de diverses manières ces dernières années. Par exemple, des

études ont été effectuées sur le procédé dans lequel, après dépôt d'un film mince par un faisceau d'énergie tel qu'un faisceau laser, un faisceau d'électrons, un faisceau produit par une lampe, un faisceau produit par un dispositif de chauffage en forme de bande, etc., le film mince est soumis à un traitement thermique en phase solide, tel quel, ou bien à une recristallisation par fusion (Single crystal silicon on non-single-crystal Insulators, Journal of crystal growth, vol. 63, N° 3, octobre 1983, publié par G.W. Cullen), et sur le procédé dans lequel, après dépôt d'un film mince, le film mince est immédiatement rendu amorphe par implantation d'ions, puis est soumis à une croissance en phase solide (T. Nagai, H. Hayasi, T. Ohshima, Journal of Electro-chemical Society, 134 (1987) 1771). Suivant ces procédés, un film mince de silicium polycristallin ayant des grains de plus grands diamètres, comparativement au procédé LPCVD décrit ci-dessus, a été obtenu et, en particulier dans le dernier procédé, un film ayant un diamètre des grains d'environ 5 μm a été obtenu. En outre, parmi les transistors à effet de champ électrique préparés au moyen des films minces de silicium polycristallin formés par ces procédés, un transistor ayant une mobilité électronique du même ordre que celle d'un transistor préparé par l'utilisation d'un silicium monocristallin a été également décrit.

Cependant, de nombreux problèmes se posent en ce qui concerne la complexité, la maniabilité, les caractéristiques et la facilité des étapes des techniques d'accroissement du diamètre des grains décrites ci-dessus. De même, puisque la température opératoire devient élevée, il se pose également le problème de l'impossibilité d'utilisation d'un verre peu coûteux comme substrat et, en conséquence, ces techniques sont impropres pour former aisément un film mince de silicium polycristallin avec un grand diamètre de grains et de faibles limites de grains

sur une grande surface.

D'autre part, suivant le procédé de CVD par plasma, il est possible d'abaisser la température du substrat (à moins de 400°C) et il est également possible
5 d'accroître aisément la surface, mais le film de silicium formé possède un diamètre de grains égal ou inférieur à 0,05 μm et possède également une structure contenant une phase amorphe dans le film, même lorsqu'il est mis sous
10 mobilité de porteur des électrons égale à 1 $\text{cm}^2/\text{v.s}$ ne permettant pas d'obtenir un dispositif semiconducteur ayant les ^{hautes} grandes performances désirées (W.E. Spear, G. Willeke, P.G. LeComber, A.G. Fitzgerald, Journal de Physique, C4 (1981) 257).

15 Pour résoudre ces problèmes du procédé de CVD par plasma, le procédé de formation d'un film de silicium polycristallin au moyen du procédé HR-CVD (procédé CVD assisté par radicaux hydrogène) décrit dans la demande de brevet japonais mise à l'Inspection Publique N° 62-241326 a
20 été proposé, mais le diamètre des grains cristallins dans le film immédiatement après formation du film déposé est égal à environ 0,2 μm , ce qui présente une légère amélioration par rapport au procédé de CVD par plasma, et il est nécessaire de fournir de la chaleur ou de l'énergie
25 lumineuse pendant ou après la formation du film afin d'accroître davantage le diamètre des grains (demandes de brevets japonais mises à l'Inspection Publique N° 62-240766, 62-240767, 62-243767).

Dans les films décrits ci-dessus, la technique
30 d'accroissement du diamètre des grains du film de silicium polycristallin de l'art antérieur dépend en grande partie d'un processus comprenant de nombreuses étapes et mis en oeuvre à haute température et, pour fournir les dispositifs semiconducteurs pour lesquels sont requises de hautes
35 performances, tels qu'un dispositif de visualisation

d'images, un dispositif de conversion photo-électrique, etc., largement utilisés sur le marché, il a été désiré d'avoir un procédé de formation d'un film de silicium polycristallin, présentant une bonne cristallinité et un grand diamètre de grains, c'est-à-dire avec peu de défauts, sur un substrat non monocristallin de grande surface, à basse température, dont la mise en oeuvre soit aisée et stable.

Un objectif de la présente invention consiste à obvier aux inconvénients de l'art antérieur, tels qu'ils sont décrits ci-dessus, et de proposer en même temps un procédé nouveau pour la formation d'un film mince semi-conducteur polycristallin, différent du procédé de formation de l'art antérieur.

Un autre objectif de la présente invention consiste à proposer un procédé de formation d'un film mince cristallin qui puisse donner un film mince semiconducteur polycristallin de grand diamètre de grains, ayant un diamètre de grains égal ou supérieur à 1 μm , de manière aisée sur un substrat non monocristallin après dépôt d'un film mince, sans qu'un quelconque traitement soit requis.

Encore un autre objectif de la présente invention consiste à proposer un procédé de formation d'un film mince cristallin qui convienne pour accroître la surface du film et puisse permettre d'améliorer la productivité et de réduire le coût du film aisément, tout en améliorant les caractéristiques et la reproductibilité du film semiconducteur polycristallin formé et l'uniformisation de la qualité du film.

Encore un autre objectif de la présente invention consiste à proposer un procédé de formation d'un film cristallin, consistant à introduire dans un espace de formation de film dans lequel est placé un substrat, une matière gazeuse de départ pour la formation du film cristallin et un agent halogéné gazeux oxydant capable de

réagir chimiquement avec ladite matière de départ pour former le film, ledit substrat ayant une surface constituée d'une matière non monocristalline ayant une distribution de températures prédéterminée.

5 D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention ressortiront de la description détaillée qui va suivre, faite en regard des dessins annexés, sur lesquels :

10 - la figure 1 représente un exemple de l'appareil de formation de film convenable pour la mise en pratique de la présente invention ;

15 - la figure 2A est une illustration d'un exemple de l'appareil de formation de film du procédé pour la formation d'un film, par formation d'un précurseur par réaction chimique entre une matière gazeuse de départ et un agent halogéné gazeux oxydant ;

- la figure 2B est une illustration représentant la forme de la surface d'insufflation d'une buse d'insufflation de gaz ;

20 - la figure 3 est un diagramme représentant la vitesse de dépôt et la qualité du film en fonction de la température du substrat ;

25 - la figure 4 est un diagramme représentant un exemple de la relation entre la température du substrat et le rapport des vitesses de dépôt ;

30 - les figures 5A à 5D sont des diagrammes représentant un exemple du motif de distribution des températures lorsque des films cristallins sont formés seulement dans les régions P_1P_2 , P_3P_4 et P_5P_6 correspondant aux positions désirées, sans provoquer le dépôt d'un film dans d'autres régions.

35 - les figures 6A à 6C sont des diagrammes représentant un exemple du motif de distribution des températures lorsque des films cristallins sont formés seulement dans les régions P_1P_2 , P_3P_4 et P_5P_6 correspondant

aux positions désirées, et des films amorphes sont formés dans d'autres régions.

- les figures 7A à 7C sont des diagrammes représentant un exemple du motif de distribution des températures lorsque la région de formation d'un film cristallin, la région de formation d'un film amorphe et la région où aucun dépôt ne se produit sont formées sur le même substrat.

La Demanderesse a effectué des études approfondies afin de résoudre les différents problèmes décrits ci-dessus de l'art antérieur et, en conséquence, a trouvé que les conditions de formation d'un germe de croissance peuvent être ajustées au stade initial de formation d'un film mince à basse température, et a en outre effectué des études sur les fondements de cette découverte pour mener à bonne fin la présente invention.

Le procédé de la présente invention consiste à introduire une matière gazeuse de départ, pour la préparation d'un film cristallin, et un agent halogéné gazeux oxydant qui subit une réaction chimique avec ladite matière gazeuse de départ dans un espace de formation de film dans lequel un substrat non monocristallin, ayant une distribution des températures maintenue à des valeurs relativement basses, respectivement à travers des conduits d'admission dans l'espace de formation de film, en formant ainsi des germes de croissance cristalline, en ajustant leurs positions et leurs densités de formation et en permettant aux germes de croissance cristalline de se développer pour obtenir un film mince polycristallin ayant des grains de grand diamètre.

Le procédé de formation d'un film amorphe ou cristallin par dépôt sur un substrat existant dans un espace de formation de film en amenant la réaction chimique à se produire par introduction d'une matière gazeuse de départ pour la formation d'un film par dépôt, et d'un agent

halogéné gazeux oxydant ayant la propriété de présenter une action oxydative sur ladite matière de départ, ce qui permet de former plusieurs précurseurs comprenant le précurseur pour la formation du film par dépôt, a été
5 décrit précédemment par la Demanderesse dans la demande de brevet japonais mise à l'Inspection Publique N° 62-96675.

Dans le procédé décrit dans la demande de brevet précitée, puisqu'aucun ajustement de la densité de formation du germe de croissance cristalline sur le
10 substrat non monocristallin n'a été effectué lors du dépôt d'un film cristallin, il était difficile d'obtenir un film cristallin ayant des grains de grand diamètre suivant un arrangement régulier.

La Demanderesse a tenté d'obtenir des films
15 cristallins ayant des grains de grand diamètre par la mise en oeuvre du procédé précité pour la formation d'un film par dépôt, par des expériences répétées.

En résultat, il a été trouvé que, en soumettant la surface du substrat à une distribution de températures,
20 même sur un substrat non monocristallin, la formation d'un germe de croissance cristalline est possible en ajustant la position de formation et/ou la densité de formation.

En outre, suivant le procédé précité de formation d'un film par dépôt, il est également possible de
25 former la région cristalline fine qui devient le germe de croissance cristalline précité et la région non amorphe simultanément sur le même substrat non monocristallin par un dépôt, et de former également seulement la région cristalline fine qui devient le germe de croissance
30 cristalline précité, de manière diffuse et avec un ajustement de la position sur le substrat non monocristallin.

Conformément au procédé de la présente invention, puisque le germe cristallin fin qui devient le
35 germe de croissance cristalline est formé immédiatement, un

film mince cristallin ayant des grains de grand diamètre peut être obtenu même à basse température, égale ou inférieure à 600°C, avec son cristal fin comme germe. Par exemple, lorsque la région cristalline fine qui devient le germe de croissance précité et la région amorphe sont formées simultanément sur le substrat non monocristallin par un dépôt, en soumettant l'échantillon à un recuit à chaud, le diamètre des grains cristallins des cristaux fins précités peut être accru par transfert de phase de la phase amorphe à la phase cristalline, ce qui permet donc de former des grains cristallins ayant des diamètres de grains permettant une préparation du dispositif avec un ajustement de position. D'autre part, lorsque seules des régions cristallines fines qui deviennent des germes de croissance cristalline sont formées de manière diffuse et avec un ajustement de position sur le substrat non monocristallin, en effectuant une croissance sélective avec les régions cristallines fines précitées comme germes de croissance par une croissance ultérieure en phase gazeuse, des grains cristallins ayant des diamètres permettant de former les dispositifs peuvent être produits avec un ajustement de position.

Dans ce qui suit, les expériences effectuées par la Demanderesse sont décrites en détail.

Dans le procédé de la présente invention pour la formation d'un film par dépôt, la matière gazeuse de départ pour la formation du film par dépôt (appelée ci-après "matière gazeuse de départ (I)") est soumise à une oxydation par contact avec un agent halogéné gazeux oxydant (designé ci-après sous le nom de "agent halogéné oxydant (II)") et peut être choisie convenablement de la manière requise suivant le type, les caractéristiques, l'utilisation du film déposé désiré.

Dans le procédé de la présente invention, la matière gazeuse de départ (I) et l'agent halogéné oxydant

(II) précités peuvent être gazeux lorsqu'ils sont introduits, et peuvent être gazeux, liquides ou solides à l'état normal. Lorsque la matière gazeuse de départ (I) ou l'agent halogéné oxydant (II) est liquide ou solide à l'état normal, la matière gazeuse de départ (I) ou l'agent halogéné oxydant (II) peut être introduit à l'état gazeux dans l'espace de formation de film, tout en effectuant un barbotage au moyen d'un gaz servant de véhicule, tel que Ar, He, N₂, H₂, etc., si nécessaire par chauffage, ce qui permet de former une couche adsorbée sur le substrat, et l'autre matière peut être introduite ultérieurement à l'état gazeux.

Dans ce cas, la pression d'introduction de la matière gazeuse de départ (I) ou de l'agent halogéné oxydant (II) précité est fixée par régulation de la pression de vapeur du courant du gaz servant de véhicule ou bien de la pression de vapeur de la matière gazeuse de départ (I) ou de l'agent halogéné oxydant (II). Lorsque la matière gazeuse de départ (I) ou l'agent halogéné oxydant (II) est gazeux à l'état normal, il peut être également introduit, si nécessaire, en le diluant avec un gaz servant de véhicule, tel que Ar, He, N₂, H₂.

Comme matière gazeuse de départ (I) à utiliser dans le procédé de la présente invention pour le dépôt d'un film de silicium, appartenant au Groupe IV du Tableau Périodique, des silanes à chaîne droite et à chaîne ramifiée, des silanes cycliques peuvent être incorporés comme composés efficaces.

Plus précisément, il est possible d'incorporer des composés de formule Si_nH_{2n+2} (n=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8) comme silanes à chaîne droite, des composés de formule Si_nH₃SiH(SiH₃)SiH₃SiH₃ comme silanes à chaîne ramifiée et des composés de formule Si_nH_{2n} (n=3, 4, 5, 6) comme silanes cycliques.

Bien entendu, ces composés à base de silicium

peuvent être utilisés non seulement séparément, mais également en mélange de deux ou plus de deux types.

L'agent halogéné oxydant (II) à utiliser dans le procédé de la présente invention possède la propriété
5 d'une action oxydante efficace seulement en le portant à l'état gazeux au cours de l'introduction dans un espace de formation de film et en le mettant en même temps en contact avec la matière gazeuse de départ pour la formation du film par dépôt, et peut comprendre des agents halogénés gazeux
10 tels que F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , ClF comme gaz efficaces.

Ces agents halogénés oxydants sont gazeux et sont introduits dans l'espace réactionnel conjointement avec le gaz de la matière de départ pour la formation d'un film par dépôt, de la manière décrite ci-dessus, avec le
15 débit et la pression d'alimentation désirés, pour être mélangés et soumis à une collision avec la matière de départ, ce qui provoque le contact chimique pour soumettre la matière de départ à une action d'oxydation et former de manière efficace plusieurs types de précurseurs, comprenant
20 le précurseur à l'état excité. Au moins l'un des précurseurs, entre le précurseur à l'état excité et les autres précurseurs formés, joue le rôle de source d'alimentation du constituant du film formé par dépôt.

Le précurseur formé est décomposé ou réagit
25 pour se transformer en un autre précurseur à l'état excité ou en un précurseur sous un autre état excité, ou bien entre en contact sous sa forme initiale avec la surface du substrat disposée dans l'espace de formation de film, si nécessaire en libérant de l'énergie, ce qui permet de
30 préparer par dépôt un film ayant une structure de réseau tridimensionnel.

Une fois excité à un certain niveau d'énergie excitée, le précurseur à l'état excité précité subit une transition d'énergie à un niveau d'énergie inférieur. En
35 variante, il devrait être de préférence à un niveau

d'énergie qui accompagne l'émission dans le procédé de transformation en une autre substance chimique. Le procédé de la présente invention pour la formation d'un film par dépôt, avec la présence de ces précurseurs accompagnée
5 d'une émission pour une transition d'énergie, par formation des précurseurs activés, peut être mis en oeuvre avec une plus grande efficacité et une plus grande économie d'énergie, ce qui permet de former par dépôt un film uniforme sur la totalité de la surface du film et qui
10 possède de meilleures caractéristiques physiques.

Dans la présente invention, de sorte que le procédé de formation d'un film par dépôt puisse être mis en oeuvre uniformément pour former un film de grande qualité ayant les caractéristiques physiques désirées, les types et
15 l'association de la matière de départ et de l'agent halogéné oxydant, les rapports de mélange de ces matières, la pression au cours du mélange, le débit, la pression à l'intérieur de l'espace de formation de film, les débits des gaz, les températures de formation de film (température
20 du substrat et température de l'atmosphère) sont choisis convenablement comme facteurs de formation de film. Ces facteurs de formation de film sont liés fondamentalement les uns aux autres et ne doivent pas être déterminés individuellement, mais doivent être déterminés respective-
25 ment en rapport les uns avec les autres. Dans la présente invention, le rapport quantitatif de la matière gazeuse de départ pour la formation d'un film par dépôt à l'agent halogéné gazeux oxydant à introduire dans l'espace réactionnel est déterminé convenablement de la manière
30 requise en rapport avec les facteurs de formation de film concernés, parmi les facteurs de formation de film précités, mais doit être compris convenablement dans l'intervalle de 1/100 à 100/1, de préférence de 1/50 à 50/1, sur la base des matières introduites.

35 En ce qui concerne la pression au cours du

mélange lors de l'introduction dans l'espace réactionnel, celle-ci doit être de préférence élevée pour accroître le contact chimique entre la matière gazeuse de départ et l'agent halogéné gazeux oxydant de la manière précitée, en termes de probabilité, mais il est mieux de la déterminer convenablement, de la manière requise, eu égard à la réactivité. En ce qui concerne la pression au cours du mélange, de la manière précitée, qui est déterminée de la manière décrite ci-dessus, cette pression doit être portée de préférence portée à une valeur comprise dans l'intervalle de 1×10^{-6} MPa à 1 MPa, notamment de 1×10^{-5} MPa à 0,3 MPa.

La pression à l'intérieur de l'espace réactionnel, c'est-à-dire la pression à l'intérieur de l'espace sur la surface duquel vient en contact le gaz destiné à former le film, est ajustée convenablement de la manière requise de sorte que le précurseur (E) à l'état excité formé à l'intérieur de l'espace réactionnel et, dans certains cas, le précurseur (D) dérivé dudit précurseur (E) puissent participer efficacement à la formation d'un film.

La pression interne dans l'espace de formation de film, lorsque l'espace de formation de film est en continuité avec l'espace réactionnel, peut être réglée en ajoutant des systèmes tels qu'un système différentiel de mise sous vide ou bien en utilisant un appareil de mise sous vide à grande échelle pour la matière gazeuse de départ et l'agent halogéné gazeux oxydant, en rapport avec les pressions d'introduction et les débits.

En variante, lorsque la conductance au niveau de la portion de connexion entre l'espace réactionnel et l'espace de formation de film est faible, la pression dans l'espace de formation de film peut être réglée en plaçant un appareil approprié de mise sous vide dans l'espace de formation de film et en réglant le degré de mise sous vide dudit appareil.

De même, lorsque l'espace réactionnel et l'espace de formation de film constituent un seul et même espace, et lorsque l'espace réactionnel et l'espace de formation de film diffèrent seulement spatialement, une
5 mise sous vide différentielle peut être effectuée, ou bien un appareil de mise sous vide à grande échelle ayant une capacité suffisante de mise sous vide peut être installé de la manière décrite ci-dessus.

De la manière décrite ci-dessus, la pression à
10 l'intérieur de l'espace de formation de film est déterminée en rapport avec les pressions d'introduction de la matière gazeuse de départ et de l'agent halogéné gazeux oxydant, mais est avantageusement comprise dans l'intervalle de 0,13 Pa à 13 332 Pa, de préférence de 1,33 Pa à 4000 Pa,
15 notamment de 6,6 Pa à 1333 Pa..

La matière non monocristalline constituant la surface du substrat comprend, par exemple, une matière amorphe telle que SiO_2 , SiN , Al_2O_2 , etc., et une matière polycristalline.

20 En ce qui concerne les régions d'écoulement des gaz, il est nécessaire qu'elles soient conçues en rapport avec la disposition géométrique des orifices d'introduction des gaz et des orifices de sortie des gaz des substrats, de sorte que, au cours de l'introduction de la matière de
25 départ et de l'agent halogéné oxydant précités dans l'espace réactionnel, ces substances puissent être mélangées uniformément et efficacement pour former le précurseur (E) précité de manière efficace, et qu'une formation de film puisse être également effectuée de
30 manière adéquate sans perturbation.

Dans le cas de la présente invention, la distance entre le substrat et l'orifice de sortie du gaz du conduit d'introduction de gaz peut être déterminée pour
parvenir à la valeur adéquate en fonction du type de film à
35 former par dépôt et de ses caractéristiques désirées, du

débit du gaz, de l'enceinte de mise sous vide, de la pression interne, etc., mais peut être comprise avantageusement dans l'intervalle de plusieurs millimètres à 20 cm, de préférence de 5 mm à 15 cm, pour mettre efficacement en contact le précurseur précité avec le substrat.

[Expériences]

Dans le procédé de formation de film par dépôt, décrit ci-dessus, pour examiner l'influence de la température du substrat sur la formation du film, une formation de film a été effectuée en utilisant l'appareil représenté sur la figure 2, en faisant varier la température du substrat. Dans l'appareil représenté sur la figure 2A, le gaz de départ pour la formation de film et l'agent halogéné oxydant sont introduits respectivement à travers les conduits d'introduction de gaz 23 et 24 dans le tube réactionnel 1 constitué de quartz qui joue le rôle à la fois d'espace réactionnel et d'espace de formation de film, à travers la buse d'insufflation 22.

La figure 2B représente la forme de la buse d'insufflation 2 au niveau de la surface d'insufflation, et le gaz de départ pour la formation de film et l'agent halogéné oxydant sont insufflés respectivement à travers les trous d'insufflation A et B qui sont disposés alternativement de manière radiale. Il en résulte qu'il se produit un mélange uniforme des gaz ainsi qu'une réaction chimique uniforme en phase gazeuse, ce qui donne des précurseurs uniformes, avec pour résultat la production d'un film uniforme sur le substrat 25.

Le substrat 25 est placé sur un support de substrat 26 situé à une position opposée à celle de la buse d'insufflation 22.

La température du substrat est régulée par un dispositif de chauffage 29 noyé dans le support de substrat 26.

La distance entre le substrat 25 et la buse 22

peut être modifiée en déplaçant les pièces respectives.

Sur la figure, le numéro de référence 28 désigne une enceinte pour la fixation du tube réactionnel 21 et du support de substrat 26, qui est connectée à l'enceinte de mise sous vide par l'intermédiaire d'une soupape de mise sous vide 30. Le numéro de référence 31 désigne un manomètre pour la mesure des pressions dans l'espace réactionnel et l'espace de formation de film, qui est monté sur l'enceinte sous vide 28.

10 En fixant à 70 mm la distance entre le support de substrat 26 et le conduit d'insufflation de gaz 22, du SiH_4 gazeux a été introduit à travers le conduit d'introduction de gaz 23, respectivement à des débits de 15 cm^3/min , 20 cm^3/min et 30 cm^3/min (conditions normales).
15

La pression à l'intérieur de l'enceinte a été maintenue à 26,6 Pa en ajustant le degré de mise sous vide de l'appareil de mise sous vide. Par le conduit d'introduction de gaz 4, du F_2 gazeux dilué avec du He gazeux à 10 % a été introduit à 300 cm^3/min (conditions normales).
20

On a fait varier la température du substrat de la température ambiante (25°C) à 500°C pour effectuer le dépôt pendant 30 minutes. D'après l'épaisseur du film obtenu, la vitesse de dépôt a été déterminée. De même, l'évaluation du film a été effectuée par analyse au moyen d'un faisceau d'électrons pour savoir si le film était un film amorphe ou un film cristallin.
25

La vitesse de dépôt, comme le montre la figure 3, dans des conditions de débit constant de SiH_4 , ne dépend pas de la température du substrat à une température égale ou inférieure à une certaine valeur, mais est pratiquement constante. Cela montre que les précurseurs participant au dépôt sont formés par réaction à l'intérieur de la phase gazeuse et ne sont pas modifiés suivant la température du substrat ; tandis que, si la température est
30
35

élevée, après une légère réduction de la vitesse de dépôt, la vitesse de dépôt tombe brutalement à zéro, ce qui interrompt la formation d'un film par dépôt. Si la température du substrat peut être accrue davantage, aucun
5 film n'est déposé.

Le phénomène d'annulation de la vitesse de dépôt se produit à une température plus basse lorsque le rapport du débit de SiH_4 au débit de F_2 diminue. Lorsque les qualités des films déposés respectivement ont été
10 évaluées par diffraction d'un faisceau d'électrons, sur la figure 3, la qualité du film désignée par la marque O s'est révélé correspondre à un film amorphe présentant seulement un motif en halo, tandis que la qualité du film désignée par la marque ● s'est révélé correspondant à un
15 film cristallin dans lequel un motif annulaire a pu être observé. De même, dans le film cristallin, une mesure de diffraction des rayons X a été effectuée et le diamètre des grains cristallins a été mesuré à partir de la largeur de bande effective du motif de diffraction. En résultat, dans
20 le film formé à un débit de SiH_4 égal à $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ (conditions normales), le diamètre s'est révélé être égal à 30 nm lorsque la température du substrat était égale à 400°C et à 60 nm lorsque la température du substrat était égale à 420°C . De même, dans d'autres conditions de débit
25 de SiH_4 , il s'est révélé être compris dans l'intervalle de 30 nm à 60 nm, indiquant ainsi la tendance du diamètre des grains à devenir plus grand dans les échantillons lorsque la température du substrat est plus élevée, dans la plage de températures capable de donner un film cristallin, dans
30 les films déposés dans des conditions de mêmes débits de SiH_4 .

En résultat des expériences décrites ci-dessus, il a été trouvé que les phénomènes de dépôt de film amorphe, de dépôt de film cristallin et d'absence de dépôt
35 de film peuvent être observés en régulant la température du

substrat, à un rapport constant du débit de SiH_4 au débit de F_2 .

Comme le montre la figure 3, la température du substrat à laquelle un film cristallin peut être obtenu est une température égale ou supérieure à une valeur à laquelle la vitesse de dépôt commence à diminuer brutalement, et se trouve dans une certaine plage de températures. Dans la forme de réalisation de la présente invention, cette plage de températures est d'environ 50°C à 70°C .

En conséquence, pour la séparation des régions dans lesquelles un film amorphe et un film cristallin sont déposés et la séparation de la région où un film cristallin est déposé de la région où aucun film n'est déposé, il est possible d'amener la température du substrat à avoir une distribution correspondant à la description ci-dessous.

Cela signifie que, dans le cas de la séparation des régions où un film amorphe et un film cristallin sont déposés, il est possible de choisir une distribution de températures de manière à entourer la température du substrat à laquelle la vitesse de dépôt commence à être réduite brutalement. Dans la forme de réalisation de la présente invention, il est souhaitable que la plage de distribution de températures soit de 50°C à 70°C .

D'autre part, dans le cas de la séparation de la région où un film cristallin est déposé de la région où aucun film n'est déposé, il est possible de choisir une distribution de températures de la plage précitée qui soit supérieure à la température du substrat à laquelle la vitesse de dépôt commence à être réduite brutalement. Dans la forme de réalisation de la présente invention, il est préférable que la plage de distribution de températures soit de 50°C à 70°C .

En outre, dans le cas de la séparation de la région où un film amorphe et un film cristallin sont déposés de la région où aucun film n'est déposé, il est

possible de faire coïncider la région de température du substrat inférieure à la température du substrat à laquelle la vitesse de dépôt commence à être réduite brutalement et la région où un film amorphe est déposé, il est possible de
5 faire coïncider la région de température du substrat à laquelle la vitesse de dépôt commence à être réduite brutalement ou supérieure et inférieure à la température du substrat à laquelle la vitesse de dépôt devient nulle, et il est possible de faire coïncider la région de la
10 température du substrat où la vitesse de dépôt devient nulle ou plus élevée et la région où aucun film n'est déposé.

Un exemple de distribution des températures de la surface du substrat pour la formation d'un film
15 cristallin à une position désirée sur le substrat est décrit à présent. La distribution de températures précitée dans la présente invention n'est pas limitée au seul exemple mentionné ci-dessous.

Tout d'abord, la figure 4 représente un exemple
20 de la relation entre la température du substrat et le rapport des vitesses de dépôt. Dans ce cas, le rapport des vitesses de dépôt est présenté en valeur relative à la vitesse maximale de dépôt au cours de la formation de film dans des conditions constantes, sauf en ce qui concerne la
25 température du substrat. Sur la figure 4, T_1 est la limite inférieure de la température de surface du substrat à laquelle un film cristallin peut être obtenu dans des conditions constantes, sauf en ce qui concerne la température du substrat, et T_2 est la limite supérieure de la
30 température du substrat à laquelle un film cristallin peut être obtenu dans des conditions constantes, sauf en ce qui concerne la température du substrat.

Pour la formation d'un film cristallin à une position désirée, comme le montre également la figure 4,
35 seule la position désirée peut être portée à la température

du substrat, qui est égale ou supérieure à T_1 et égale ou inférieure à T_2 .

Les figures 5A à 5D présentent un exemple du motif de distribution des températures lorsque des films cristallins sont formés seulement au niveau des régions correspondant aux positions désirées P_1P_2 , P_3P_4 et P_5P_6 , sans provoquer le dépôt d'un film dans d'autres régions.

Dans ce cas, les régions désirées peuvent être portées aux températures de surface du substrat allant de T_1 à T_2 , les autres régions étant portées à la température du substrat supérieure à T_2 .

Les figures 6A à 6C montrent ensuite un exemple du motif de distribution des températures lorsque des films cristallins sont formés seulement au niveau des régions correspondant aux positions désirées P_1P_2 , P_3P_4 et P_5P_6 et des films amorphes sont formés dans d'autres régions.

Dans ce cas, les régions désirées peuvent être portées à la température du substrat comprise dans l'intervalle de T_1 à T_2 , et les autres régions peuvent être portées à la température du substrat inférieure à T_1 .

Les figures 7A à 7C montrent ensuite un exemple du motif de distribution des températures lorsque la région pour la formation d'un film cristallin, la région pour la formation d'un film amorphe et la région où aucun dépôt ne se produit sont formées sur le même substrat.

Dans le cas de la distribution des températures représentée sur la figure 7A, des films cristallins peuvent être formés au niveau des régions correspondant aux positions désirées P_3P_4 et P_5P_6 , un film amorphe peut être formé au niveau des régions P_1P_2 et P_4P_5 et aucun film ne se dépose dans d'autres régions.

Dans le cas de la distribution des températures présentée sur les figures 7B et 7C, des films cristallins peuvent être formés au niveau des régions correspondant aux positions désirées P_1P_2 , P_3P_4 et P_5P_6 , un film amorphe peut

être formé au niveau de la région P_4P_5 et aucun film ne se dépose dans d'autres régions.

La région pour la formation d'un film cristallin doit avoir une longueur maximale comprise avantageusement dans l'intervalle de 50 nm à 1 mm, de préférence de 100 nm à 100 μm .

Si la dimension est inférieure à cet intervalle, la régulation de température désirée peut être effectuée avec difficulté tandis que, si elle excède cet intervalle, un film cristallin avec un grand diamètre de grains peut être obtenu avec difficulté.

Pour la formation d'un film cristallin de grand diamètre de grains sur un substrat tout en supprimant une variation du diamètre des grains, il est souhaitable de produire les régions pour la formation de films cristallins à des intervalles égaux. Dans ce cas, la distance peut être comprise avantageusement dans l'intervalle de 1 μm à 10 mm, de préférence de 10 μm à 1 mm.

De même, aux mêmes fins, la distribution des températures de surface du substrat peut également être amenée à avoir la variation périodique avec l'intervalle précité sous forme d'un cycle.

La région de formation d'un film cristallin peut être produite à l'état dispersé sur la totalité de la surface du substrat, ou bien sur une partie du substrat.

La forme de réalisation de la présente invention a été décrite en ce qui concerne les conditions dans le système $\text{SiH}_4\text{-F}_2\text{-He}$, mais les valeurs de la plage de températures du substrat dans la forme de réalisation décrite ci-dessus varient suivant le type de film à former, les gaz de départ utilisés, la pression, les débits, etc., et les conditions de distribution de la température du substrat dans la présente invention ne sont pas limitées aux seuls exemples décrits ci-dessus.

Il est estimé que ce phénomène peut être

attribué au fait que la quantité d'espèce ionique active F en phase gazeuse ou sur la surface du film déposé est accrue lorsque la température s'élève, ce qui fait que l'attaque du film déposé avec des espèces ioniques actives F commence à avoir une influence sur le dépôt.

Lorsque la température du substrat est basse, le taux d'espèces ioniques actives F est faible et, en conséquence, l'effet de l'attaque est presque négligeable. Lorsque l'effet de l'attaque apparaît lorsque la température du substrat devient plus élevée, l'attaque commence à avoir un effet sur les liaisons, avec une liaison plus faible au niveau des films déposés. De même, des précurseurs y sont pulvérisés pour former des liaisons avec les films déposés. En conséquence, il reste des liaisons avec un enchaînement plus résistant, ce qui provoque le dépôt de films cristallins. En outre, il est estimé que, si on élève la température du substrat, l'effet d'attaque est encore renforcé, ce qui renforce le processus d'attaque, l'attaque surmontant de ce fait le dépôt de tous les films jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dépôt de film.

La figure 1 représente un exemple de l'appareil optimal pour le procédé de formation de film de la présente invention.

L'enceinte 1 de formation de film qui joue à la fois le rôle d'espace réactionnel et d'espace de formation de film est équipée intérieurement de deux buses d'insufflation de gaz ayant la même structure que la buse sur la figure 2. Les deux buses d'insufflation de gaz sont disposées de sorte que le chauffage du substrat avec une lampe IR ou par irradiation avec un laser, de la manière décrite ci-dessous, ne puisse être entravé. Comme pour la buse d'insufflation de gaz représentée sur la figure 2, le gaz de départ pour la formation de film et le gaz halogéné oxydant sont introduits respectivement à travers les deux conduits distincts d'introduction de gaz. A la position

opposée aux deux buses 2 d'insufflation de gaz se trouve un substrat 3 sur un support de substrat 5. A l'intérieur du support de substrat 5 est mise en circulation de l'eau à température constante de manière à refroidir le support de substrat 5. La température au niveau du substrat est contrôlée par un thermocouple 4 placé sur le substrat. Le chauffage de la région désirée sur la surface du substrat est effectué, par exemple, par un miroir réfléchissant 8 à surface concave et une lentille convexe 9 au moyens d'une lampe infrarouge, d'un laser, par irradiation avec un faisceau d'électrons, etc., situés à l'extérieur de l'enceinte de mise sous vide 1, ce qui permet d'effectuer une irradiation uniforme par rayons IR sur le substrat. En résultat, la surface du substrat est chauffée uniformément.

Le filtre-écran 10 est un filtre permettant de réaliser, par exemple, une distribution périodique de températures à la position désirée sur la surface du substrat, ce filtre comprenant des agents d'absorption des rayons UV ayant, par exemple, des distributions de concentrations différant périodiquement dispersées sur la surface du substrat, et il se forme un motif fort et faible de lumière IR jusqu'à ce que la lumière IR passe à travers ledit filtre. Le motif fort et faible de lumière IR est apte à être focalisé sur le substrat par la lentille convexe 9. En résultat, il se produit une distribution de températures sur le substrat 3.

L'élément 6 est une fenêtre pour l'introduction de la lumière IR. Les gaz à l'intérieur de l'enceinte sont déchargés à travers l'appareil de mise sous vide (pompe de suralimentation Mecab), et la pression à l'intérieur de l'enceinte 1 est maintenue constante. L'élément 13 est une soupape de mise sous vide connectant l'enceinte 1 à l'appareil de mise sous vide. La pression à l'intérieur de l'enceinte 1 est contrôlée par l'indicateur de vide 11 et l'appareil de mesure de pression 12 et, si nécessaire, la pression à l'intérieur de l'enceinte 1 est maintenue

constante en ajustant l'ouverture de la soupape 13 et le nombre de rotations de la pompe de suralimentation Mecab.

Le procédé de la présente invention est décrit en détail par la formation d'un film mince de silicium polycristallin désiré au moyen de l'appareil représenté sur les dessins, mais la présente invention n'est limitée en aucune manière par ces exemples.

Exemple 1

Au moyen de l'appareil représenté sur la figure 1, un film de silicium polycristallin a été déposé et le film a été évalué. Comme substrat, un substrat en verre 7059 produit par Corning a été utilisé et placé sur le support de substrat 5. La température sur la surface du substrat a été ajustée à 450°C en associant le chauffage avec l'appareil de chauffage à IR 7 et le refroidissement avec de l'eau à température constante. De même, une région à basse température, correspondant à une région ponctuelle ayant un diamètre de 2 μm , a été produite à des intervalles de 200 μm au moyen du filtre-écran 10. Il est possible de considérer que la température de cette région est inférieure d'environ 50°C, comme permet de l'estimer la dose de lumière IR envoyée sur cette région.

Une fois l'enceinte de mise sous vide 1 portée intérieurement à un vide suffisant, dans cette étape, au moyen d'une pompe turbo-moléculaire, ce vide correspondant à une pression égale ou inférieure à 666×10^{-8} Pa, du F_2 gazeux dilué avec du He gazeux à 10 % a été passé à travers le conduit d'introduction de gaz 15, à 300 cm^3/min (conditions normales). Pour le nettoyage de la surface du substrat par attaque avec le F_2 gazeux, cette étape a été maintenue pendant 30 minutes. Puis du SiH_4 gazeux a été passé à travers le conduit d'introduction de gaz 14 à 30 cm^3/min (conditions normales). A ce moment, la pression à l'intérieur de l'enceinte de mise sous vide était égale à 26,6 Pa.

Après un repos dans cette étape pendant 2 minutes, l'introduction de la totalité des gaz a été arrêtée, l'irradiation avec une lampe UV a été interrompue et, après un refroidissement suffisant du substrat, 5 l'échantillon a été sorti de l'enceinte. Lorsque l'échantillon prélevé a été observé au moyen d'un microscope électronique à transmission, aucun film déposé n'a pu être observé dans la plupart des régions, mais de petits grains de cristaux, avec des diamètres de grains d'environ 60 nm, 10 ont pu être observés de manière périodique à des intervalles de 200 μm . Lorsqu'une image de diffraction a été prise, la plupart des cristaux se sont révélés être des monocristaux orientés dans la direction [111].

Exemple 2

15 Après formation d'un film par insufflation de 30 cm^3/min (conditions normales) de SiH_4 , avec 300 cm^3/min (conditions normales) d'un mélange gazeux $\text{F}_2/\text{He}=10\%$ pendant 2 minutes, les conditions de chauffage de la surface du substrat au moyen de la lampe IR ont été 20 modifiées pour parvenir à une température de 400°C et, en même temps, le filtre-écran 10 a été enlevé du trajet de la lampe IR de manière à pouvoir chauffer uniformément la surface du substrat, en suivant par ailleurs le même mode opératoire que dans l'exemple 1.

25 Le dépôt a été effectué en maintenant cette étape pendant une heure. Puis l'introduction du gaz a été arrêtée, le chauffage du substrat a été interrompu pour effectuer un refroidissement suffisant et l'échantillon a été sorti de l'enceinte.

30 Lorsque le film de Si polycristallin formé a été observé au moyen d'un microscope électronique à balayage, il a été trouvé que la croissance de cristaux, ayant des dimensions d'environ 2,5 μm , a eu lieu de manière périodique avec des intervalles de 200 μm dans le film 35 mince cristallin, avec un diamètre moyen des grains

d'environ 60 nm. Le film de Si polycristallin possédait une épaisseur de film de 3 μm .

Lorsqu'une observation au moyen d'un microscope électronique à transmission a été effectuée et le diagramme de diffraction des rayons X a été mesuré, il a été possible de confirmer que le cristal ayant un diamètre de grains d'environ 2,5 μm était un monocristal.

Exemple 3

En portant la température sur le substrat à 350°C, une région de température plus élevée, correspondant à une région ponctuelle ayant un diamètre de 2 μm , a été produite de manière périodique à des intervalles de 200 μm . Il est possible de considérer que la température de cette région est plus élevée d'environ 50°C, ce qui est estimé d'après la dose de IR.

Une formation de film a été effectuée dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1, sauf en ce qui concerne l'utilisation de cette condition de température pendant 2 minutes et, en résultat de l'observation au moyen d'un microscope électronique à transmission, des grains cristallins ayant des diamètres de grains d'environ 80 nm ont été observés à des intervalles de 200 μm dans le film de Si amorphe. L'épaisseur du film mince cristallin obtenu à cet instant était égale à environ 0,12 μm .

Exemple 4

Lorsque le film déposé dans les mêmes conditions que dans l'exemple 3, sauf en ce qui concerne la modification du temps de formation de film qui a été portée à 2 heures, a été évalué de manière similaire, des grains cristallins ayant un diamètre de grains d'environ 1,2 μm , disposés à des intervalles de 200 μm dans le film de Si amorphe, ont été observés. L'épaisseur de ce film était égale à 3,6 μm .

Exemple 5

Dans l'exemple 4, après formation du film,

l'échantillon n'a pas été immédiatement prélevé, mais seule l'introduction de tous les gaz a été arrêtée et, après une mise sous vide suffisante, du H₂ gazeux a été passé à 300 cm³/min (conditions normales) et la dose d'infrarouge de la lampe a été réglée de sorte que la température du substrat atteigne 580°C pour effectuer un recuit pendant 30 heures. Le filtre-écran a été enlevé à ce moment de manière à parvenir à une température uniforme du substrat.

Puis, l'introduction de H₂ gazeux a été arrêtée, le chauffage par la lampe IR a été interrompu et, après un refroidissement suffisant, l'échantillon a été prélevé.

Puis, en résultat de la même évaluation que dans l'exemple 4, des grains cristallins d'environ 2,5 μm ont été observés répartis de manière périodique à des intervalles de 200 μm dans le film mince, dans lequel la phase cristalline fine, avec des diamètres moyens des grains d'environ 6 nm, et la phase amorphe existaient en mélange.

20 Exemple 6

Après formation d'un film pendant 5 minutes dans les conditions mentionnées dans l'exemple 3, l'introduction des gaz a été interrompue et la dose IR fournie par la lampe a été réglée de manière à parvenir à une température de la surface du substrat de 300°C. Le filtre-écran a été enlevé de manière à pouvoir effectuer un chauffage uniforme.

Puis, seul le F₂ gazeux dilué avec He à 10 % a été passé à 50 cm³/min (conditions normales) pendant une minute. Il en est résulté une attaque de la plupart des régions du film amorphe déposé. Lorsque cet échantillon a été prélevé et observé au moyen d'un microscope électronique à transmission, seuls des grains cristallins de diamètre égal à environ 60 nm ont été observés à des intervalles de 200 μm et, par ailleurs, aucune adhérence

n'a pu être observée. La région amorphe a pu être éliminée, sauf en ce qui concerne le maintien des cristaux formés au niveau des portions que l'on désirait conserver.

Exemple 7

5 L'échantillon ayant les régions de Si amorphe
attaquées, avec des cristaux maintenus aux positions que
l'on désirait conserver dans l'exemple 6, a été chauffé de
nouveau à 400°C sans le sortir à l'extérieur. A ce moment,
le filtre-écran 10 a été enlevé de manière à pouvoir
10 effectuer un chauffage uniforme du substrat.

Puis, par introduction de 30 cm³/min (condi-
tions normales) de SiH₄ gazeux et d'un gaz constitué de F₂
dilué avec He à 10 % dans l'espace de formation de film, le
dépôt a été effectué pendant une heure. Puis l'introduction
15 des gaz a été arrêtée, le chauffage du substrat a été
interrompu et, après refroidissement, l'échantillon a été
prélevé. Lorsque l'échantillon a été observé au moyen d'un
microscope électronique à balayage, la croissance de
cristaux, ayant un diamètre de grains d'environ 2,2 μm, a
20 été observée de manière périodique à des intervalles de
200 μm. L'épaisseur de ce film polycristallin était égale à
2,8 μm.

Il va de soi que la présente invention n'a été
décrite qu'à titre explicatif, mais nullement limitatif, et
25 que de nombreuses modifications peuvent y être apportées
sans sortir de son cadre.

RENDICATIONS

1. Procédé de formation d'un film cristallin, caractérisé en ce qu'il consiste à introduire dans un espace de formation de film dans lequel est placé un
5 substrat, une matière gazeuse de départ pour la formation du film cristallin et un agent halogéné gazeux oxydant capable de réagir chimiquement avec ladite matière de départ pour former le film, ledit substrat ayant une surface constituée d'une matière non monocristalline
10 présentant une distribution des températures prédéterminée.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la plage de distribution des températures est de 70°C.

3. Procédé suivant la revendication 1,
15 caractérisé en ce que l'agent halogéné gazeux oxydant est constitué d'au moins un agent choisi entre F₂, Cl₂, Br₂, I₂ et ClF.

4. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le film cristallin est un film de
20 silicium.

5. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la distribution des températures de la surface du substrat est obtenue par irradiation avec au moins une source d'énergie choisie entre la lumière
25 infrarouge, un faisceau laser et un faisceau d'électrons.

FIG. 2A

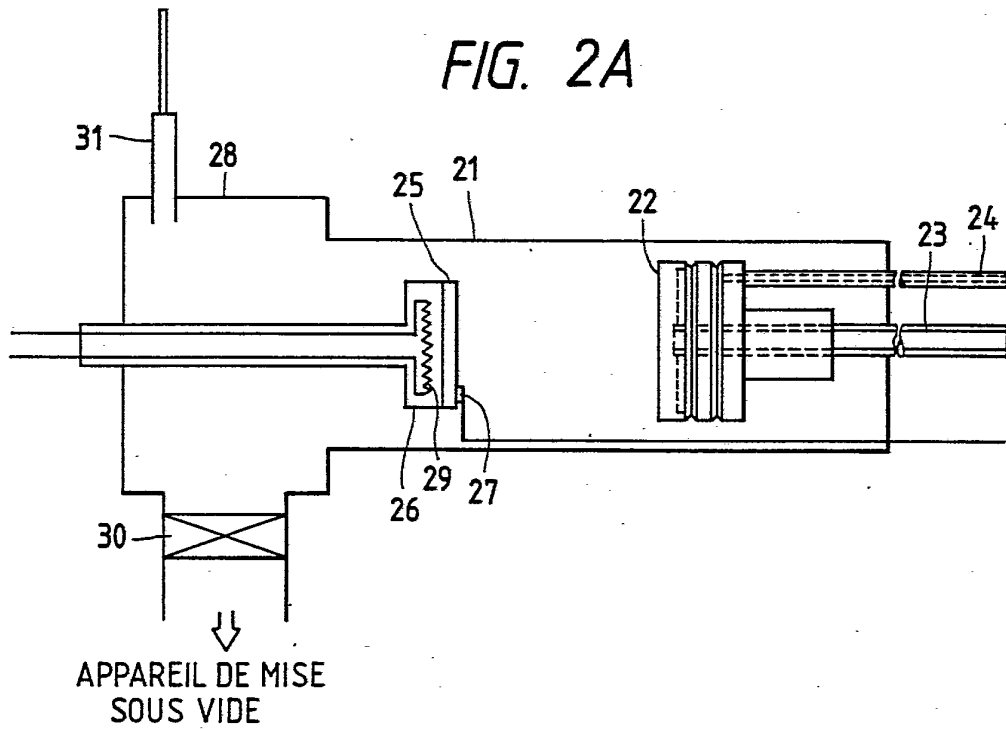
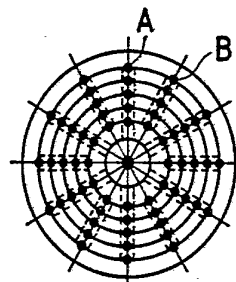
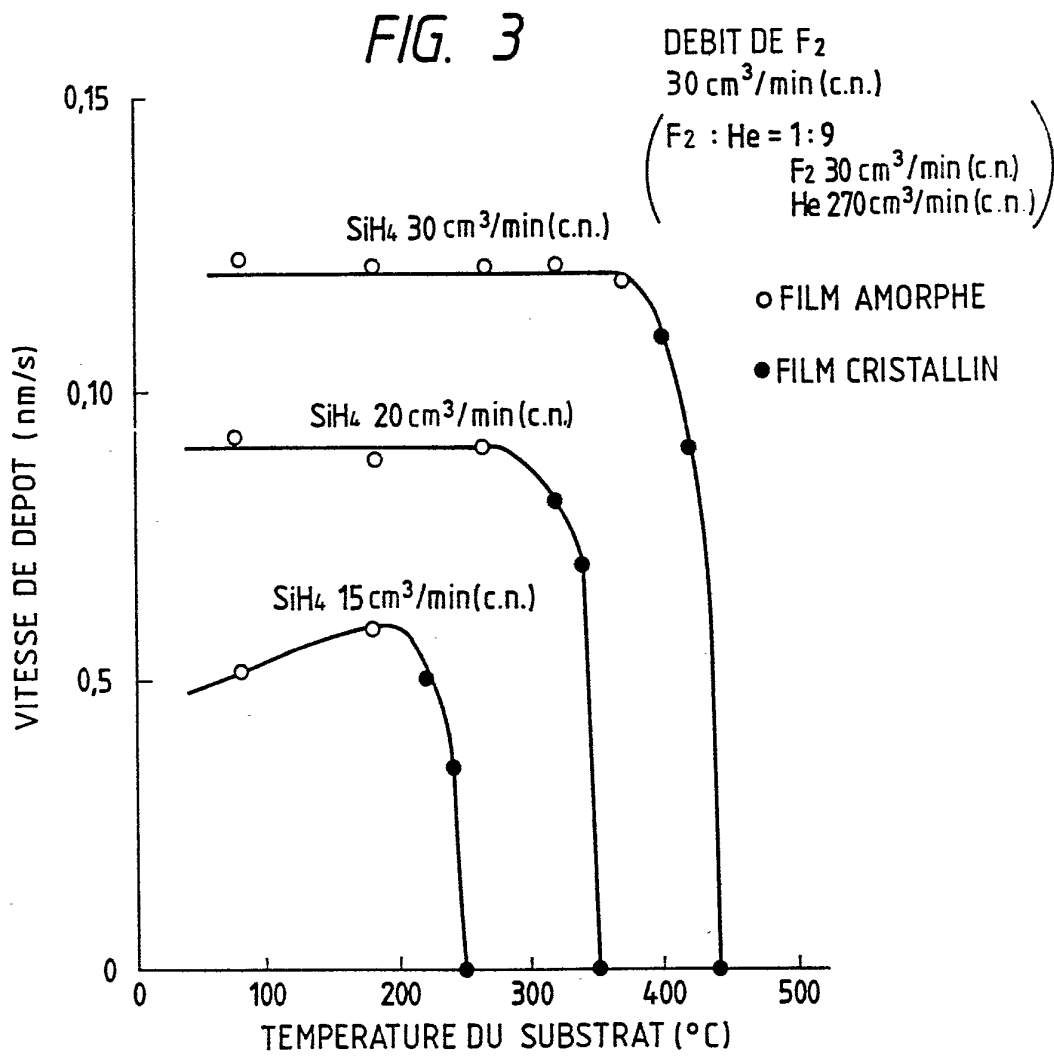


FIG. 2B





4/7

FIG. 4

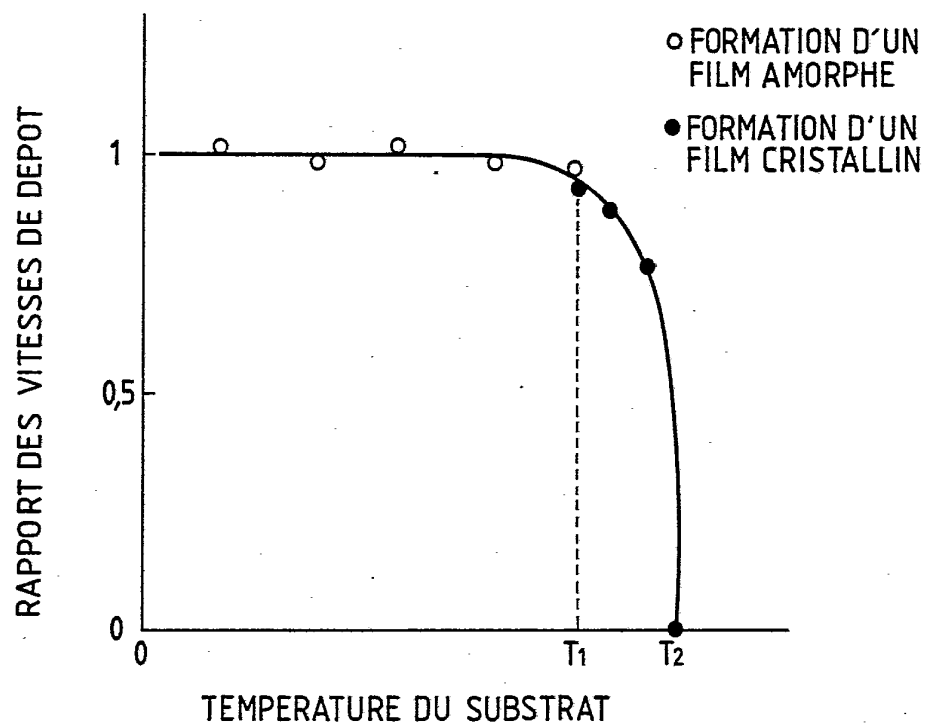


FIG. 5A

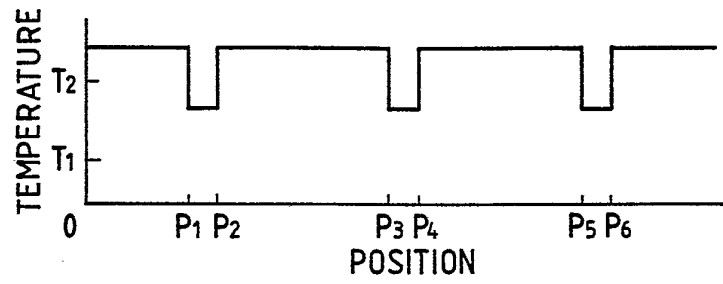


FIG. 5B

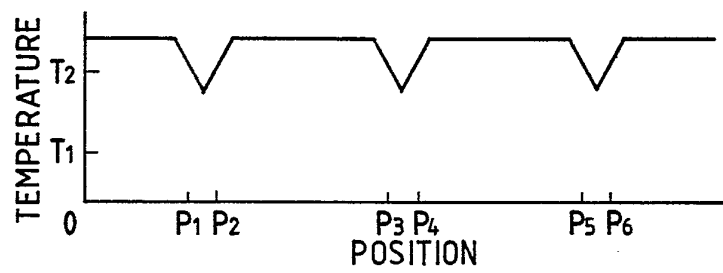


FIG. 5C

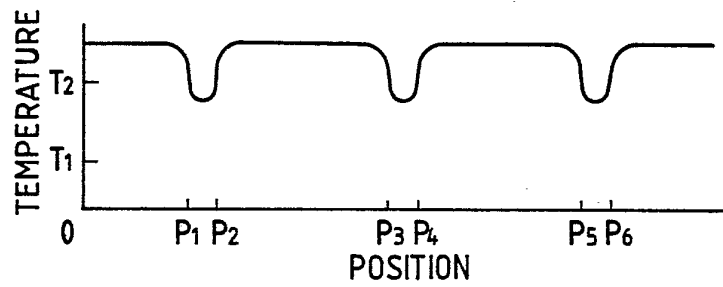


FIG. 5D

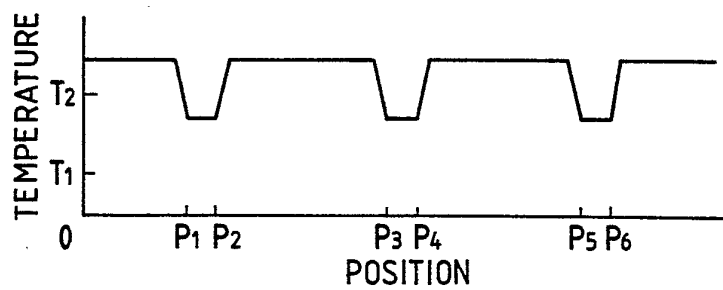


FIG. 6A

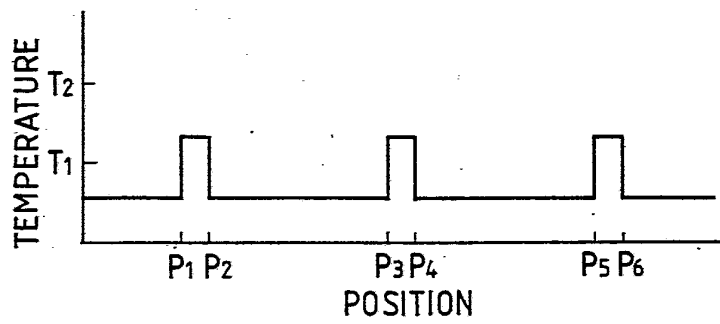


FIG. 6B

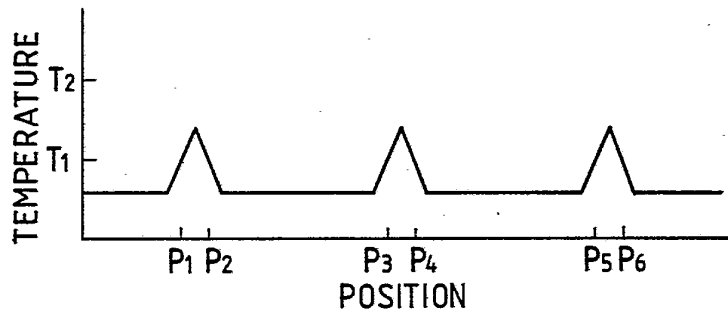


FIG. 6C

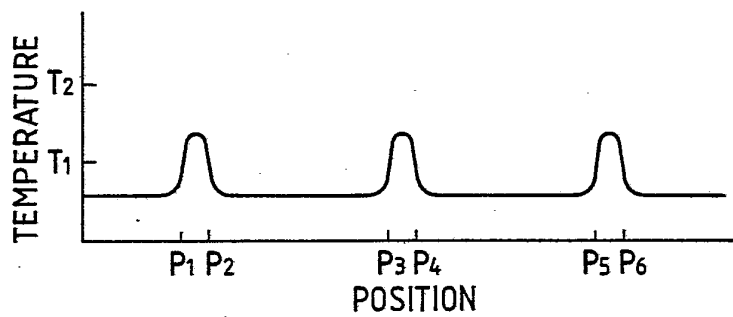


FIG. 7A

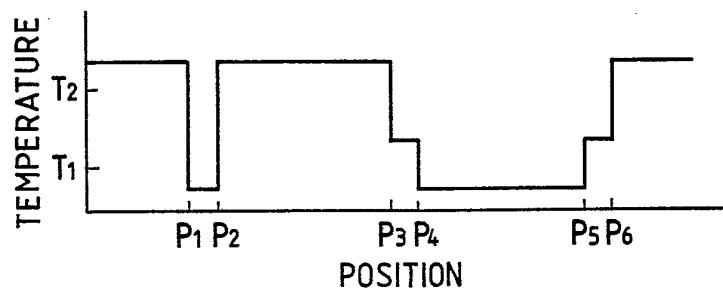


FIG. 7B

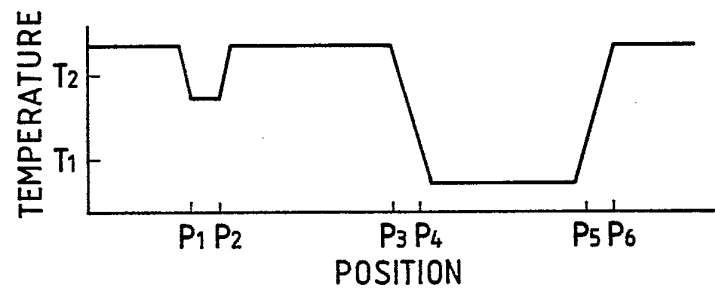


FIG. 7C

