THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *L'Institut National Polytechnique de Toulouse*
Discipline ou spécialité : *Génie des Procédés et de l'Environnement*

Présentée et soutenue par *Ilyes ZAHI*
Le *23 janvier 2009*

Modélisation multi-échelles des mécanismes de nucléation/croissance lors de la synthèse de nanoplots de silicium par LPCVD pour les nouvelles générations de mémoires non volatiles

JURY

M. Gérard VIGNOLES	*Président du Jury*
M. Alain DOLLET	*Rapporteur*
M. Alain PASTUREL	*Rapporteur*
M. Philippe BLAISE	*Examinateur*
M. Alain ESTEVE	*Co-directeur de thèse*
Mme Brigitte CAUSSAT	*Directeur de thèse*
M. Pierre MUR	*Membre Invité*
M. Hugues Vergnes	*Membre Invité*

Ecole doctorale : *Mécanique, Energétique, Génie Civil, Procédés (MEGEP)*
Unité de recherche : *Laboratoire de Génie Chimique (LGC), Toulouse*
Directeur(s) de Thèse : *Brigitte CAUSSAT, Alain ESTEVE*

Remerciements

Ma thèse terminée, il est temps de remercier tous ceux qui ont pu m'aidé. Et oui, une thèse ne se fait pas seul ! Et ces personnes là sont nombreuses…

Tout d'abord, je tiens à remercier Gérard Vignoles de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma thèse, d'avoir apporté des commentaires utiles au sujet de recherche et d'avoir plaisanté sur les « nanofours » du pot de thèse…

Alain Dollet et Alain Pasturel, les deux rapporteurs, je tiens à vous témoigner de ma gratitude, chacun pour votre lecture, analyse et corrections du manuscrit, en empiétant même sur les vacances de Noël

Merci à Alain Dollet d'avoir commencé la communication avant la soutenance, ce qui m'a permis une meilleure préparation et pour ses commentaires très appréciables lors du jury.

Alain Pasturel a su apporter son recul scientifique lors du débat final, ce qui est toutefois indispensable à la bonne critique du travail.

Ce travail de thèse a pu se réalisé grâce au partenariat de trois laboratoires de recherche, le CEA-LETI de Grenoble, le LAAS et le LGC de Toulouse. Je vais donc remercier les personnes que j'ai côtoyées dans ces laboratoires de manière distincte.

Ainsi, à Grenoble, je commence par remercier mes deux encadrant, Philippe Blaise et Pierre Mur. Merci à eux deux de m'avoir proposé ce sujet de thèse tout en sachant qu'il me manquait de nombreuses compétences.

Pour les quelques mois passé à Grenoble, merci de m'avoir accueilli et intégrer dans votre laboratoire où j'ai pu avancer très rapidement sur le travail malgré le début de la rédaction du manuscrit… De manière assez large, merci aux personnels du CEA pour m'avoir aidé de près ou de loin !

Cette période très dense m'a pu être adoucie grâce aux nombreux matchs de Foot, avec les copains du LNDE, bien évidemment mais deux vieux amis qui font la paire Vince et Emilie mais aussi Younes, Fabien, Benoît, Stéphane, Marc, Franz, Julien, Guillaume, Sébastien … En plus des Foot, il y avait nos fameuses « soirées plumes » du lundi, merci encore à la paire, à mon ancienne colocataire Anne-Claire et à Bernard. Ah oui, en parlant de colocataire, merci à Alexandra ! Et à mes hôtes d'arrivée, la fameuse paire Vince et Emilie !

Merci à Grenoble pour ses montagnes, dommage que l'on était mi-avril quand je suis arrivé, heureusement, il y a eu la montée en ligue 1 !

Retour à Toulouse, allons à Rangueil, là-bas, je tiens à remercier mes deux encadrant, mon co-directeur de thèse Alain Estève et Mehdi Djafari-Rouhani. Votre grande positivité m'a toujours donné le sentiment que nos questions pouvaient toutes être répondues ! Tout au long de ces trois années, vous avez toujours su faire avancer le projet, apporter des contributions majeures et faire la critique sans cesse constructive du travail. Vous m'avez également très bien intégré dans votre équipe assez hétérogène… aux côtés de Georges Landa (il n'est pas grec…), Marie, Cédric, Arun, Anne (de super compagnie aux USA, le voyage était un peu plus normand…), Guillaume… et à tous les autres du labo

Toujours au LAAS, merci aux footballers de ces trois années, ceux des entrainements, ceux de notre très belle équipe, qui est la preuve que des scientifiques peuvent aussi se servir de leur pieds… pas vrai Laurent (le capitaine), Ix (le goal venu crié du Mexique, allezzz laas !!), Samuel, Fabien, Stéphane, les Mathieu, Hung, Eric, Sofiane, Arnaud, Nicolas, JB,

Guillhem, Cédric, Fabrice (le buteur)… et à mes compères du LGC venu apporter la touche africaine ou plutôt ivoirienne, Huberson, Soualo (connu sous le nom de Ouatt, le meilleur joueur tout simplement !) et Alain (un peu plus monégasque qu'africain…).

Maintenant, place aux personnes du LGC, où j'ai effectué la majorité du travail. Je souhaite remercier mon directeur de thèse Brigitte Caussat et mon encadrant Hugues Vergnes.

Brigitte m'a formé tout au long de ces trois années à la recherche scientifique tout en me permettant de travailler dans un cadre idéal et catalyseur de réussite. De plus, ce qui n'est pas toujours évident pour un enseignant-chercheur, Brigitte a été entièrement disponible pour répondre à nos nombreuses interrogations et faire constamment avancer le projet.

Quant à Hugues, je garderai l'image de lui, comme celle de celui qui a initié et forgé mon esprit de jeune chercheur. En effet, il m'a apporté énormément tant d'un point de vue scientifique que relationnel. Hugues fut pendant ces trois années la partie interrogative de la conscience que l'on cache dans son esprit pour prendre des raccourcis. Ainsi, il était pour moi l'instrument révélateur du « oui, mais, du non ou plus souvent quoi ? Recommence… ». Sa manière de réfléchir a permis de soulever les questions substantielles de la thèse, auxquelles il fallait biensûr toujours répondre sans se défiler. Surpris moi-même, j'ai adopté son mode de travail et mis en premier plan cette partie de la conscience qui est la plupart du temps synonyme de réussite et de fierté. En même temps que le gain de la thèse, Hugues m'a permis de gagner ce que tout jeune homme rêve d'acquérir et ce que j'avais grand besoin de posséder, la maturité qui j'espère m'apportera satisfaction pour ma carrière, scientifique je l'espère également.

Ensuite, merci à l'ensemble des doctorants, stagiaires, post-doctorant et personnels du LGC pour toute cette période de bonheur.

Alors priorité à mon voisin de bureau, qui est devenu un très bon ami, Abdelkrim, qui a créé une atmosphère toujours chaleureuse tout comme ceux du hall partagé, merci à Mohammed Hadj-Kali, Mohammed Benali, Caro, Phong, Alicia, Micheline, Loïc, Huberson, Nicolas Reuge, Edgar (membre de ma triplette préférée), Laurie (futur créatrice du groupe Métallica Gersois…), Cathy, Maha (qui a transformé le labo en podium de défilé de mode !), Amit, Julien, Mario, Marc…

Puis viennent ceux du bureau GIMD, le bureau de la bouffe… Amélie (Pouplin, juste pour la blague, c'est son vrai nom…), Nicolas Abi-Chebel (le chanteur préféré des dames…), Lynda (la tornade Kabyle qui fait partie des dames), Romain (le barbu), Ouatt (vu précédemment comme le meilleur footballeur de sa génération, mais également l'instigateur de dossier…), Nicolas Estime (crêpeur, nourrisseur du bureau), Nelson (l'accent espagnol), Asif (bodybuilder pakistanais), Baptiste (je ne connais pas sa spécialité)…

Enfin, ceux plus éloignés en distance mais pas forcément en amitié, Adrien, Sofiane, Antonin, Oscar, José-Luiz, Guillermo, Marie, Christine, Danny (toujours là pour toi), Greg, Jean-phi, Norbert, Mirouna (te iubesc), Tanya (ai fundul mick), Mohammed, Marianne (vive les bretons…), Joachim, Abdoulaye, Hicham, Nathalie, Fahima, Zoé (l'amie zozo, ce que j'aime chez elle, c'est son côté alpestre…) à qui je joins Yoan, Alain, Nicolas Aribert, Constant, JS et tous ceux de ce côté du labo que j'ai pu oublier…

Pour finir merci à ma chère et tendre aussi, Félicie, et bien évidemment à toute ma famille qui m'a toujours soutenue et poussée, mon père Lahcène, ma mère Jamila, mes deux petites sœurs adorées, Sarah et Ania, et biensûr le reste de ma grande famille.

A la mémoire de ma tante

Table des matières

Table des matières 4

Notations et constantes 8

Introduction 10

Chapitre I 13

Etat de l'art 13

Les nanoplots de Silicium : intérêts, procédé d'élaboration, ... 13

améliorations possibles ? 13

Partie 1 14

Nanoplots de Silicium : évolution dans les transistors MOS 14

I Intérêt des nanoplots de Silicium 14

I.1- Problèmes liés aux nano composants 14

I.2- Une alternative au MOS conventionnel : le blocage de Coulomb 16

I.3- La mémoire non volatile à nanoplots de silicium 18

II Méthodes d'élaboration des nanoplots de silicium 20

II.1- Méthode de précipitation de silicium en excès 20

II.2- Méthode de synthèse sous forme d'aérosol 21

II.3- Méthode de fabrication lithographique auto assemblée 23

II.4- Le dépôt chimique en phase vapeur 24

II.5- Voie d'élaboration choisie : la LPCVD 26

Partie 2 28

Du substrat à la synthèse de nanoplots 28

III La surface de dépôt : l'oxyde de silicium, SiO_2 28

III.1- Nature du substrat 28

III.2- Prétraitement de surface du substrat SiO_2 28

III.3- Caractérisation des liaisons silanols 30

IV Elaboration de nanoplots de silicium sur SiO_2 par LPCVD 34

IV.1- Techniques de caractérisation et d'observation de nanoplots 34

IV.2- Morphologie des nanoplots 39

IV.3- Influence des conditions opératoires sur les caractéristiques des nanoplots 41

Partie 3 52

La modélisation au service de l'élaboration 52
V Modélisation du dépôt de Si sur SiO_2 52
V.1- Les lois de cinétiques chimiques dans le procédé LPCVD 52
V.1.a- Réactions en phase homogène 52
V.1.b- Réactions en phase hétérogène 56
V.2- Modélisation à l'échelle du procédé d'élaboration 59
V.3- Modélisation à l'échelle atomique 63
VI Conclusion 69
Chapitre II 72
Partie 4 73
Mise en place du modèle à l'échelle atomique 73
I Introduction 73
I.1- La chimie quantique 73
I.2- Modèle de surface et choix de calcul 77
II Méthode de calcul des chemins réactionnels 80
II.1- Minimisation de contrainte de liaison : Comment trouver l'état de transition ? 80
Partie 5 83
Étude du régime de nucléation 83
III Incorporation d'une première molécule 83
III.1- Première dissociation du SiH_2 sur SiO_2 83
III.2- Première dissociation du SiH_4 sur SiO_2 87
III.3- Première désorption de H_2 89
III.4- Étape de désorption de H_2 sur silicium dans la littérature 92
IV Incorporation d'une seconde molécule 98
IV.1- Seconde dissociation du SiH_2 sur SiO_2 98
IV.2- Seconde dissociation du SiH_4 sur SiO_2 100
IV.3- Seconde désorption de H_2 102
V Fin de la nucléation 104
VI Conclusion 106
Chapitre III 109
La stratégie multi-échelles 109
De la chimie quantique à l'échelle du procédé : comment lier les deux échelles ? 109
Partie 6 110
Mise en place du modèle à l'échelle du procédé 110
I Introduction 110
I.1- Mise en œuvre des simulations 110
I.2- Traitement des réactions chimiques 114
II Analyse des résultats de simulation 115
II.1- Temps de mise en régime du réacteur 115

II.2- Profils d'écoulement et de fractions massiques 115
II.3- Les vitesses de dépôt 117
II.4- Intérêt de la DFT pour l'élaboration de nouvelles lois cinétiques 119
Partie 7 121
Stratégie multi-échelles 121
III Théorie du coefficient de collage 121
III.1- Calcul du coefficient de collage 121
III.2- Résultats de coefficient de collage 124
IV Couplage multi-échelles 127
IV.1- Densités de sites de surface 127
IV.2- Schéma cinétique de la nucléation 128
IV.3- Schéma cinétique de la croissance 132
V Conclusion 140
Chapitre IV 142
Simulations et études expérimentales à l'échelle du procédé 142
La simulation un gain pour l'élaboration du dépôt de nanoplots ? 142
Partie 8 143
Analyse et validation du modèle multi-échelles 143
I Le réacteur LPCVD 143
II Dépôts expérimentaux de nanoplots à partir de SiH_4 pur 146
II.1- Dépôts à fortes températures et faibles pressions 146
II.2- Dépôts à faibles températures et fortes pressions 149
III Simulation multi-échelles des dépôts de nanoplots à partir de SiH_4 pur 150
III.1- Choix de simulations 150
III.1.a- Schéma cinétique global 150
III.1.b- Choix du maillage 150
III.2- Simulations des dépôts de nanoplots 152
III.2.a- Simulations de la nucléation et comparaisons avec l'expérience 153
III.2.b- Simulations de la croissance et comparaisons avec l'expérience 155
III.3- Analyse des cinétiques de dépôt 158
III.3.a- Simulations de la cinétique de dépôt de nucléation 158
III.3.b- Simulations de la cinétique de dépôt de croissance 161
III.3.c- Analyse de la cinétique totale de dépôt 164
III.3.d- Analyse et comparaison du modèle multi-échelles avec une cinétique classique durant l'étape de croissance pour le dépôt de nanoplots 172
III.3.e- Comparaison et analyse de la cinétique issue de la DFT avec la cinétique classique pour le dépôt de couches épaisses 177
IV Conclusion : analyse et validation 178
Partie 9 179
Dépôt de couches épaisses : optimisation du procédé 179
I Introduction 179

II Dépôts expérimentaux de couches épaisses et choix cinétiques 180
III Simulations Fluent des dépôts de couches épaisses 183
III.1- Simulations à fortes températures et faibles pressions 183
III.2- Simulations à faibles températures et fortes pressions 188
IV Conclusion : Amélioration du procédé à l'aide de la modélisation 192
Conclusions et perspectives 194
Annexe 199
Annexe A 200
Lois cinétiques homogènes additionnelles 200
1 Mécanisme de Ho et al. 200
2 Mécanisme de Weerts et al. 202
Bibliographie 203

Notations et constantes

Constantes Fondamentales

Constante de Boltzmann	k_B	=	$1{,}38066.10^{-23}$	J/K
Constante de Planck	h	=	$6{,}62618.10^{-34}$	J.s
Charge élémentaire de l'électron	e	=	$1{,}602189.10^{-19}$	C
Permittivité diélectrique vide	ε_0	=	$8{,}854.10^{-12}$	F/m
Constante des gaz parfaits	R	=	8,314472	$m^2.kg.s^{-2}.K^{-1}.mol^{-1}$
Constante d'Avogadro	N_A	=	$6{,}02214179.10^{23}$	mol^{-1}

Constantes de l'oxyde de silicium : SiO_2

Permittivité relative	ε_r	=	4,2	Sans unité

Notations

AFM	Atomic Force Microscopy :	*Microscopie à force atomique*
CI	Configuration Interaction	*Méthode de configuration d'interaction*
CVD	Chemical Vapor Deposition :	*Dépôt chimique en phase vapeur*
DFT	Density Functional Theory :	*Théorie de la fonctionnelle de la densité*
GGA	Generalized Gradient Approximation	*Approximation généralisée de gradient*
HDD	Hard Disk Drive	*Disque Dur*
HRTEM	High Resolution Transmission Electronic Microscopy	*Microscopie électronique à transmission à haute résolution*
LDA	Local Density Approximation	*Approximation locale de la densité*
LPCVD	Low Pressure Chemical Vapor Deposition :	*Dépôt chimique en phase vapeur à faibles pressions*
LSDA	Local Spin Density Approximation	*Approximation locale, incluant le spin, de la densité*
MEB	Microscopie Electronique à Balayage	
REMPI	Resonance-Enhanced MultiPhoton Ionization	*Résonance de molécules ionisées par de multiples photons*
RFID	Radio Frequency IDentification	*Identification par radio fréquence*
STM	Scanning Tunneling Microscopy	*Microscopie tunnel à balayage*
STS	Scanning Tunneling Spectroscopy	*Spectroscopie tunnel à balayage*
TEM	Transmission Electronic Microscopy	*Microscopie électronique en transmission*

TPD	Temperature Programmed Desorption	*Désorption à température programmée*
ZPE	Zero Point Energy	*Energie du point zéro, proche de l'état fondamental*

Introduction

Les progrès contemporains des techniques de l'information et de la communication, en termes d'innovation technologique, dépassent de loin les avancées des autres disciplines scientifiques. Ces progrès sont principalement réalisés sur la brique élémentaire de tous les systèmes électroniques, le transistor. Les prémices du transistor furent initiés entre 1925 et 1930 par Julius E. Lilienfeld qui réalisa les bases du transistor à effet de champ. Cependant, à cette époque c'est la technique du transistor bipolaire qui fut privilégiée, découvert par les scientifiques John Bardeen, Walter Brattain et William Shockley dans les laboratoires Bell en 1947. Les progrès réalisés sur le bipolaire ont permis par la suite le développement du transistor à effet de champ dont les propriétés se sont avérées bien plus intéressantes tant par sa conception que son utilisation. Après l'invention du premier circuit intégré par Jack Kilby en 1958 et la réalisation du premier transistor à effet de champ MOSFET *(Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor)* par John M. Attala et Dawson Kahng en 1960, la course à la miniaturisation des puces électroniques était lancée. Le circuit intégré de Kilby ne contenait que cinq composants dont un seul transistor. Cinquante ans plus tard, aujourd'hui, une puce bien moins encombrante peut intégrer plus d'un milliard de transistors, effectuer une opération élémentaire des millions de fois plus rapidement, consommer plus de 100 000 fois moins de puissance électrique tout en divisant le prix et le poids des machines par quelques millions.

La perpétuelle évolution de la microélectronique a même été planifiée à ses débuts par la célèbre loi de Gordon Moore de 1965, établissant ainsi la stratégie de recherche industrielle de l'ensemble des acteurs de ce domaine. Cependant, après des décennies de réduction des dimensions des transistors, les limites physiques deviennent de plus en plus perceptibles. A l'orée de cette barrière technologique qui se profile, la mécanique quantique apparaît comme une solution permettant de contourner certaines limites physiques et offre la perspective de poursuivre la course effrénée de la désormais nanoélectronique.

Une des solutions envisagées est celle de l'utilisation de petites structures de taille nanométrique composées de silicium, que nous appellerons nanoplots de silicium. Ces structures offrent l'avantage d'être des dispositifs à blocage de Coulomb : grâce à l'effet tunnel des électrons, le courant circulant dans le dispositif peut être contrôlé de manière précise. Les matériaux utilisés dans ces dispositifs présentent le fort intérêt d'être compatibles avec les techniques de fabrication actuelles et notamment le dépôt chimique en phase vapeur ou en anglais Chemical Vapor Deposition (CVD).

De nombreuses recherches ont déjà permis l'élaboration et le fonctionnement de ce type de composants. Une des applications majeures de cette technologie est les mémoires non volatiles. L'utilisation de nanoplots de silicium dans ce type de mémoires permet une

haute densité d'intégration, un abaissement des tensions d'opérations et la possibilité de stocker plus d'informations sur un même composant.

Le fonctionnement de ce type de mémoires est fortement dépendant du procédé et des conditions de synthèse des nanoplots de silicium. La connaissance et la maîtrise de leur élaboration paraissent donc être des facteurs substantiels. Ainsi s'inscrit le contexte de travail de cette thèse. Son objectif principal est la compréhension des mécanismes de dépôt en LPCVD des nanoplots de silicium et plus précisément de leurs étapes de nucléation et de croissance.

Ce manuscrit se compose de quatre chapitres et neuf parties. Les figures et tableaux suivent une numérotation associée aux numéros des parties correspondantes.

Le premier chapitre, l'état de l'art sur les nanoplots de silicium, est découpé en trois parties de manière à guider le lecteur depuis la description et l'élaboration de ce type de matériaux jusqu'à la modélisation du procédé de fabrication. Dans la première partie, l'intérêt des nanoplots de silicium et les différentes méthodes d'élaboration sont présentées. Ensuite, dans une seconde partie, le substrat de dépôt choisi dans notre étude, qui influence de manière importante la fabrication des nanoplots et le procédé d'élaboration choisi sont analysés. Enfin, la troisième partie, présente différents types de modélisation existants dans la littérature pouvant mener à l'amélioration des connaissances des mécanismes physico-chimiques régissant le dépôt LPCVD des nanoplots de silicium. Dans cette troisième partie, la nécessité est apparue d'étudier les interactions entre le silane, ses précurseurs gazeux et la surface de dépôt afin d'établir de nouvelles lois cinétiques valides pour les premiers instants du dépôt.

Nous proposons de réaliser cette étude des interactions à l'échelle atomique dans le deuxième chapitre. Tout d'abord, nous allons présenter la base théorique utilisée pour procéder à des calculs de chimie quantique, dans une quatrième partie. Puis, dans la suite de ce deuxième chapitre, nous réalisons l'étude du régime de nucléation. Cette cinquième partie, établit les chemins réactionnels que nous allons privilégier dans la modélisation du dépôt de nanoplots et en particulier, celle des premiers instants.

Le troisième chapitre propose d'abord une présentation de la modélisation à l'échelle du procédé orientée sur le dépôt des nanoplots de silicium ; ceci constitue la sixième partie. Ensuite, dans le but d'utiliser les mécanismes cinétiques déterminés dans le second chapitre, nous réalisons le lien entre les deux échelles. Pour cela, nous allons proposer un modèle multi-échelles original dans la septième partie.

Dans le quatrième et dernier chapitre de ce manuscrit, la modélisation à l'échelle du réacteur industriel sera utilisée. Nous divisons ce quatrième chapitre en deux parties, dans la première, soit la huitième partie, nous allons analyser et valider le modèle multi-échelles proposé au chapitre précédent en le comparant avec des données expérimentales. Puis dans la neuvième partie, nous allons déterminer des directions visant à améliorer le procédé de dépôt de nanoplots en confrontant des données expérimentales à la modélisation de dépôt de couches épaisses. Cette dernière partie préfigure la base de nos perspectives à court terme.

Enfin, en conclusion, nous faisons la critique de notre travail afin d'ouvrir sur des nouvelles perspectives de travail.

Chapitre I

Etat de l’art

Les nanoplots de Silicium : intérêts, procédé d’élaboration, améliorations possibles ?

Partie 1

Nanoplots de Silicium : évolution dans les transistors MOS

I Intérêt des nanoplots de Silicium

I.1- Problèmes liés aux nano composants

Dès 1965, Gordon Moore [1] prédit que le nombre de transistors par unité de surface doublerait tous les ans, puis les progrès techniques ont corrigé cette loi à 18 mois. La course à la miniaturisation des composants repose principalement sur un paramètre, la longueur de grille, L_G (Fig.1.1), qui nous permet par sa réduction d'augmenter à la fois la densité d'intégration et la rapidité des dispositifs.

Cependant, il ne faut pas oublier que la loi de Moore n'est pas une loi physique mais une loi volontariste liée à l'économie de marché. Ainsi la diminution permanente des dimensions caractéristiques d'un transistor, soit principalement L_G, puis celle de l'épaisseur d'oxyde e_{ox}, pour réduire les effets néfastes de la réduction de la longueur de grille, est à l'origine de nombreux problèmes technologiques qui vont accélérer la dégradation des dispositifs MOS. On regroupe ces problèmes sous l'expression d' « effets canal court ».

Pour pallier les « effets canal court », il faut diminuer l'épaisseur d'oxyde de grille afin d'améliorer le contrôle du canal de conduction du courant. Malgré cela, les faibles épaisseurs d'oxyde vont permettre le passage des porteurs par effet tunnel direct. Cet effet d'origine quantique est alors la cause d'un courant de grille indésirable qui est rédhibitoire dans le cas des mémoires. Il existe une solution très prometteuse pour répondre à ce problème, l'utilisation d'isolants à forte permittivité diélectrique relative, high-k en anglais, en remplacement de l'oxyde de silicium [2-4]. Ces différents matériaux, tels que le dioxyde d'hafnium HfO_2, le dioxyde de zirconium ZrO_2, ou encore le dioxyde de titane TiO_2, combinés à une grille métallique permettent de conserver un meilleur contrôle du canal avec des épaisseurs supérieures à celles requises dans le cas du dioxyde de silicium SiO_2. Cependant, la qualité de l'interface entre ces oxydes et le matériau semi-conducteur associé est nettement inférieure à celle existante entre le silicium et son oxyde.

Les « effets canal court » entraînent également des difficultés dans la réalisation des différents dopages et particulièrement à cause de la discrétisation du nombre d'impuretés ionisées, les phénomènes de diffusion de dopants deviennent alors néfastes pour les dispositifs [5,6].

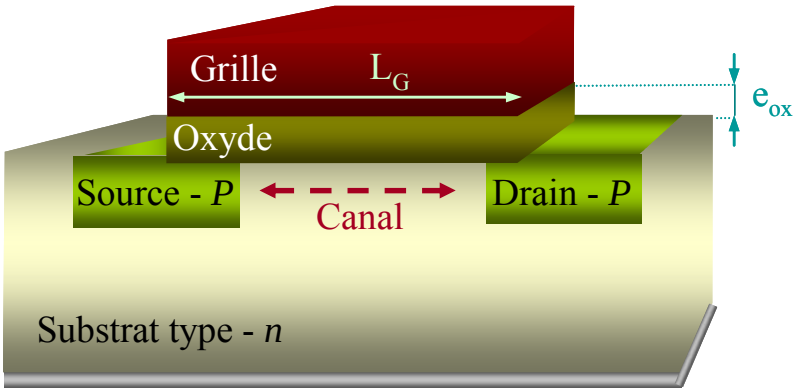


Figure 1.1 : Schéma de principe d'un transistor MOS à enrichissement à canal de trous (pMOS), sur un substrat de silicium dopé N avec deux réservoirs à trous dopés P, la source et le drain. La grille, de longueur L_G, réalisée en silicium polycristallin empilée sur un oxyde de silicium, SiO_2, d'épaisseur e_{ox}, ayant le rôle d'isolant électrique.

De plus, l'augmentation du dopage de canal dans les transistors réduit le puits de potentiel dans lequel circulent les porteurs électriques ce qui entraîne une augmentation de l'écart entre les différents niveaux d'énergie. Le canal de conduction présente alors une quantification des niveaux d'énergie. Ces phénomènes de nature quantique constituent une nouvelle fois un frein technologique à l'utilisation de dispositifs MOS de dimensions ultimes.

La mémoire non volatile FLASH

Présentes dans de nombreuses applications de la vie quotidienne (ordinateur, automobile, portable, appareil photo numérique, lecteur de musique, étiquettes RFID, futurs ticket de métro…), la mémoire FLASH, en vue du remplacement des disques durs (HDD), est devenue incontournable dans les technologies basées sur le stockage d'information. La spécificité de cette mémoire repose sur la possibilité d'écriture et d'effacement de données par l'utilisateur tout en stockant l'information de manière permanente, même en l'absence d'alimentation électrique. L'avantage de ce dispositif sur les disques durs magnétiques est sa taille qui lui permet une intégration sur des puces de très faibles dimensions.

La structure de ce composant est celle d'un transistor MOSFET auquel on ajoute une grille flottante en silicium polycristallin afin de servir d'élément de stockage (Fig.1.2). La programmation et l'effacement des données s'effectuent par charge et décharge des porteurs dans la grille flottante par effet tunnel Fowler-Nordheim ou injection d'électrons "chauds". La lecture de l'information est ensuite réalisée grâce au courant circulant dans le canal.

Tout comme son grand frère, le transistor MOS, la mémoire FLASH subit des améliorations constantes. Les principaux objectifs visés sont l'augmentation de sa densité d'intégration et des vitesses de programmation et de lecture tout en gardant des temps de rétention et une endurance les plus longs possibles. Ces mémoires subissent les mêmes phénomènes quantiques observés sur le MOS et elles sont tout particulièrement affectées par le courant de grille qui est à l'origine de la perte des charges stockées dans la grille flottante c'est-à-dire de l'information. En outre, puisque ces mémoires sont programmées par effet tunnel, de fortes tensions de commande doivent être appliquées sur la grille. Afin de préserver l'intégrité de l'oxyde tunnel soumis aux cycles d'écriture et d'effacement, celui-ci doit être constitué d'une épaisseur égale à au moins 8 nanomètres pour ne pas être détérioré et ne pas créer de chemin de fuite dans l'oxyde qui serait synonyme d'endommagement irrémédiable du composant.

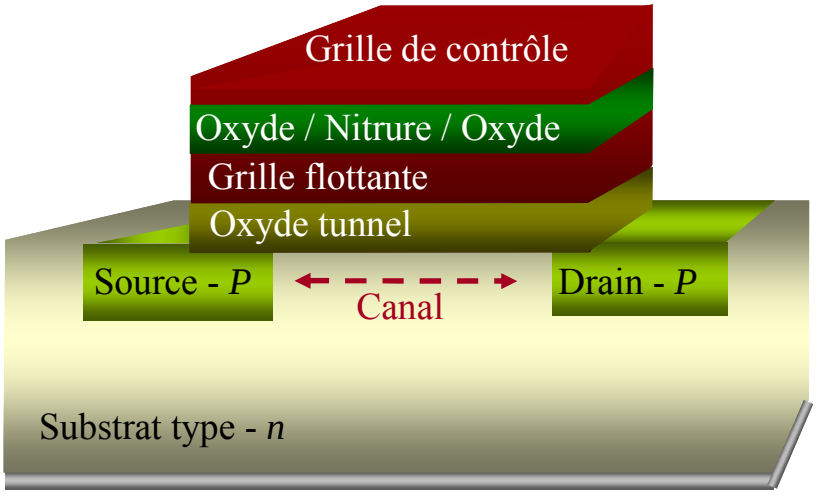


Figure 1.2 : Schéma de principe de la cellule de stockage d'une mémoire FLASH classique.

Le contexte actuel de la nanoélectronique impose des contraintes économiques qui conduisent au terme du développement de la technologie MOS telle que réalisée jusqu'à ces dernières années. Il apparaît clairement aujourd'hui la nécessité d'inventer de nouveaux concepts et de profiter des phénomènes quantiques qui apparaissent à l'échelle nanométrique afin de développer de nouveaux composants. Dans le prochain paragraphe, nous verrons que les nanoplots de silicium constituent une des nouvelles voies préfigurant l'avenir de la nanoélectronique grâce à des phénomènes quantiques incluant le blocage de Coulomb.

I.2- Une alternative au MOS conventionnel : le blocage de Coulomb

L'utilisation du phénomène de blocage de Coulomb dans la technologie MOS est apparue il y a une dizaine d'années [7]. Mais ce phénomène issu de la quantification de la charge a été observé dès le début du siècle, en 1913 ; R.A. Milikan l'observât au cours de l'une de ses expériences avec des gouttelettes d'huile chargées qui tombaient entre les armatures d'un condensateur. Puis en 1951, C.J. Gorter donna une explication plus approfondie de ce phénomène qu'il observa sur des films métalliques très fins que l'on peut apparenter à des îlots métalliques entourés d'isolant électrique [8].

Parmi les alternatives au transistor MOS classique, la propriété quantique de la charge électrique offre des perspectives très avantageuses grâce au transport individuel des électrons et donc la possibilité de contrôler très précisément la charge électrique stockée.

Etudions succinctement le blocage de Coulomb sur une structure composée d'un îlot métallique enfoui dans un isolant électrique et entourée de deux électrodes métalliques sur la Fig.1.3.

Lorsque l'on applique une tension V aux bornes de cette structure, on peut par effet tunnel charger l'îlot métallique électron par électron. Chaque électron entrant dans l'îlot apporte une énergie électrostatique E_C. Ainsi l'énergie interne du dispositif ne peut progresser que par sauts proportionnels à cette quantité d'énergie en fonction de la tension appliquée.

$E_C = \frac{e^2}{2C_{îlot}}$, où e représente la charge électrostatique d'un électron et $C_{îlot}$ représente la capacité électrostatique de l'îlot.

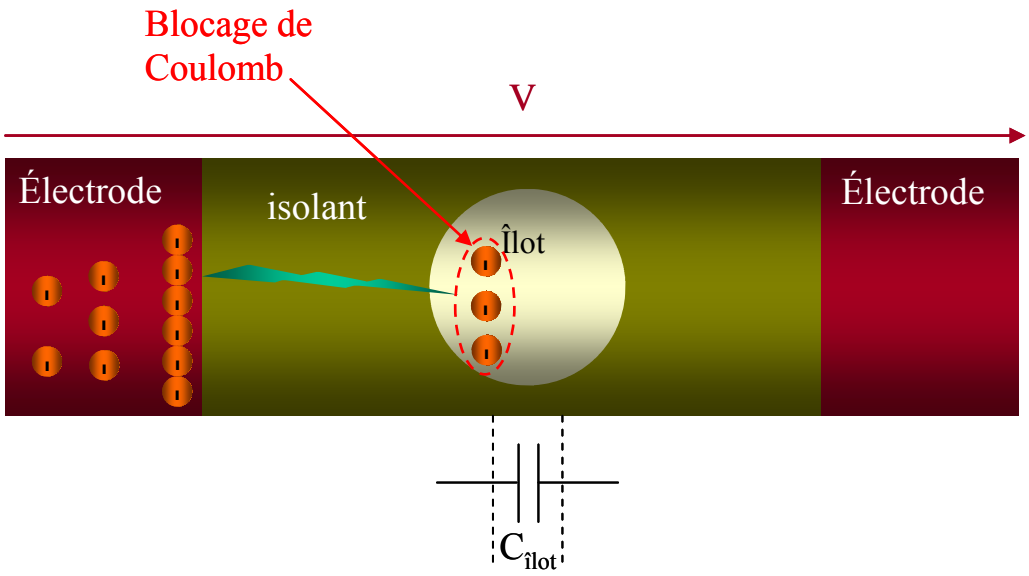


Figure 1.3 : Schéma de principe du blocage de Coulomb dans un îlot métallique.

La tension appliquée donne un pic de courant associé aux passages d'électrons et en fonction de la valeur appliquée on peut observer le phénomène de blocage de charge dans l'îlot métallique, c'est-à-dire qu'entre deux seuils de tension, la charge ne traversera pas tous le dispositif d'électrode à électrode mais elle sera stockée dans l'îlot. Dans l'optique de sauvegarder de manière permanente et de manière précise la charge dans l'îlot, l'épaisseur de l'isolant et la taille de l'îlot sont des caractéristiques clés du dispositif.

Dans ce mécanisme quantique, il faut que l'énergie électrostatique transférée soit supérieure aux fluctuations thermiques que l'on peut observer à la température d'utilisation du dispositif. Sinon, ces fluctuations peuvent être responsables d'un courant tunnel indésirable par transfert de charges, auquel cas l'utilisateur perdrait alors le contrôle du processus de chargement et de déchargement. Ces phases pourraient alors intervenir de manière aléatoire selon les fluctuations thermiques subies par le dispositif. Cette contrainte impose alors la condition suivante :

$$E_C = \frac{e^2}{2C_{îlot}} \rangle\rangle \; k_B T \qquad (1.1)$$

Où k_B représente la constante de Boltzmann et T la température d'utilisation du dispositif ; leur produit correspond à l'intervalle d'énergie thermique.

La relation (1.1) à température ambiante, 300 K, impose alors à la capacité électrostatique de l'îlot la condition suivante :

$$C_{îlot} \langle\langle \; 1 \; aF \qquad (1.2)$$

Où aF représente l'atto-Farad, soit 10^{-18} F.

Ensuite, si nous considérons l'îlot équivalent à l'armature d'un condensateur plan de surface S, isolée de l'électrode par un oxyde de silicium de permittivité relative ε_r et d'épaisseur e_{ox}, nous avons la relation suivante :

$$C_{îlot} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 S}{e_{ox}} \qquad (1.3)$$

Enfin selon la forme de l'îlot et l'épaisseur de l'isolant, on peut déterminer une condition sur la taille de l'îlot afin de satisfaire la relation (1.2). Ce mécanisme peut également s'appliquer

sur un îlot de silicium, appelé nanoplot, enfoui dans un oxyde de silicium, son isolant électrique. Prenons l'exemple d'un oxyde de silicium d'épaisseur 5 nm ; les relations (1.2) et (1.3) impliquent que l'îlot doit avoir un rayon inférieur à 6 nm s'il a la forme d'une sphère et 8 nm s'il a la forme d'un hémisphère.

Ces informations sont cruciales dans l'objectif d'une application aux mémoires non volatiles à nanoplots de silicium dont nous allons examiner les caractéristiques dans le prochain paragraphe.

I.3- La mémoire non volatile à nanoplots de silicium

Dès 1996, il a été montré [7] que l'on pouvait supplanter l'habituelle grille flottante composée de silicium poly-cristallin, Fig.1.2, par une grille flottante à base de nanoplots de silicium séparés les uns des autres par un isolant électrique déposé in-situ, Fig.1.4 et Fig.1.5.

Le mode de fonctionnement de ces mémoires à nanoplots est alors le même que celui des mémoires FLASH classiques. Les phases de chargement et de déchargement en porteurs

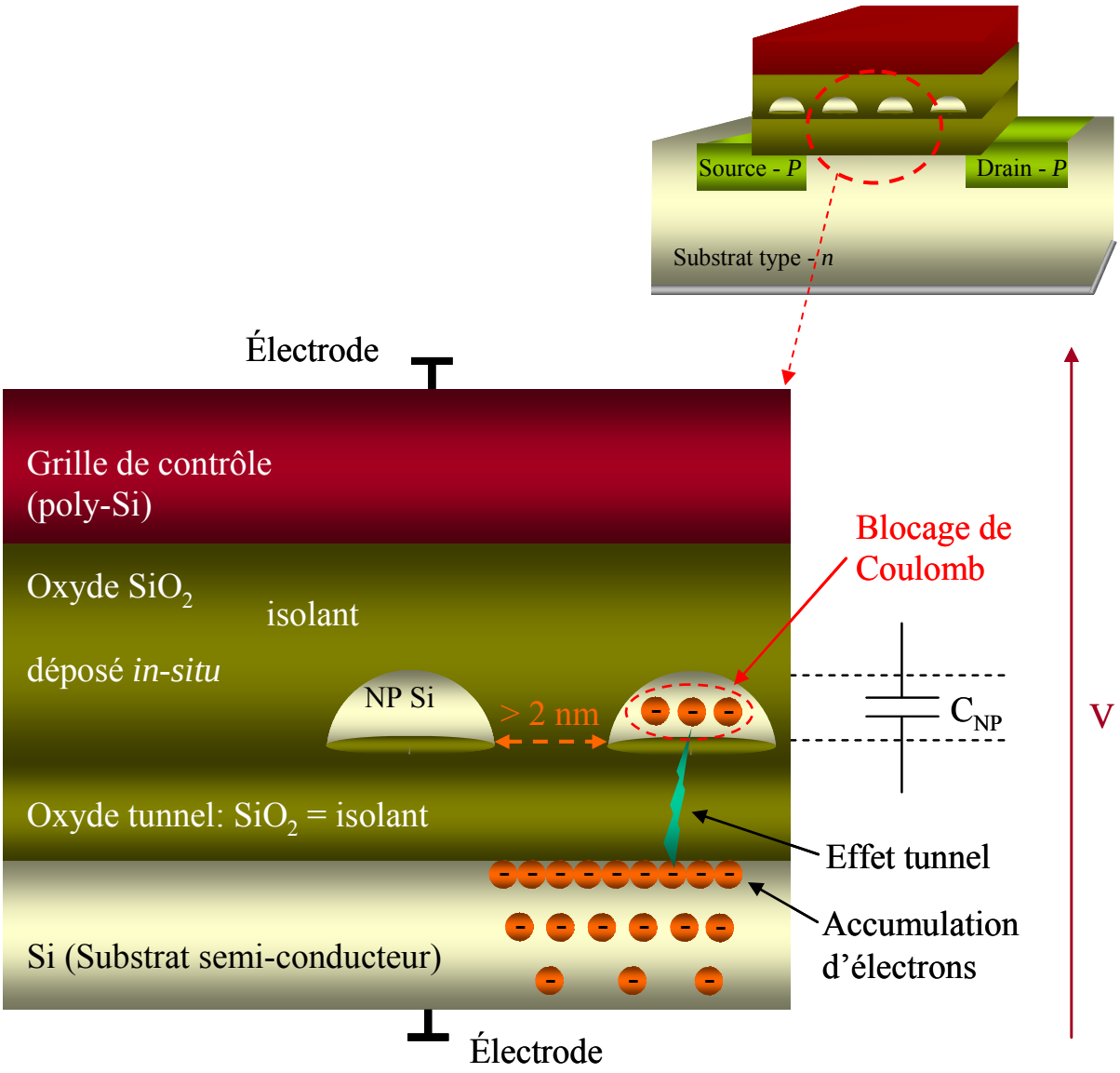


Figure 1.4 : Schéma de principe d'une mémoire non volatile à grille flottante composée de nanoplots de silicium.

sont contrôlées par la tension appliquée sur la grille de contrôle. Proportionnellement à la quantité de porteurs électriques présents dans la totalité des nanoplots, on observe un décalage sur la tension de seuil du dispositif. Avec une grille flottante conventionnelle, le mode de fonctionnement de ces mémoires induit deux états logiques possibles selon deux tensions de seuils possibles. Un intérêt majeur des nanoplots réside alors dans la possibilité de moduler la quantité d'électrons stockés sur plus de deux niveaux logiques et ainsi d'augmenter la quantité d'information stockée dans un circuit intégré. Cet avantage contribue à augmenter l'une des caractéristiques les plus recherchées en nanoélectronique, l'intégration des composants. Mais la fiabilité de ce type de dispositif est primordiale et ici aussi les nanoplots prouvent leur intérêt. En effet, avec une grille flottante composée d'une couche continue de silicium poly-cristallin, un seul défaut dans l'oxyde tunnel peut constituer un chemin de perte de toute l'information, alors qu'avec l'utilisation de plots discrets isolés les uns des autres, ce même défaut entraînera le déchargement d'un seul plot de silicium. La répartition des électrons dans un grand nombre de nanoplots, de l'ordre de la centaine par composant, est alors une solution pour pallier à cet éventuel problème technologique. L'intégration des composants nécessite également la réduction de l'épaisseur de l'oxyde tunnel. Cependant dans le cas des mémoires non volatiles, les fabricants se retrouvent confrontés à un dilemme technologique. En effet, cet oxyde doit être ici suffisamment épais pour résister aux cycles répétés d'écriture et d'effacement du composant. Encore une fois les nanoplots de silicium sont intéressants, puisque la discrétisation de la charge stockée permet d'envisager des épaisseurs d'oxyde tunnel inférieures à celles habituelles, voisines de 10 nm, grâce notamment à l'abaissement des tensions opératoires. Dès 1996, Tiwari *et al.*, ont montré un fonctionnement possible de ce type de composant avec une épaisseur d'oxyde de 1,6 nm [7]. De même, les nanoplots doivent être espacés entre eux d'une épaisseur au moins égale à 2 nm. Aux vues de ces caractéristiques, un bon fonctionnement de ce type de composant nécessite des nanoplots de 2,5 à 5 nm de rayon avec des densités optimales voisines de 5.10^{11} à 2.10^{12} plots/cm^2 [7].

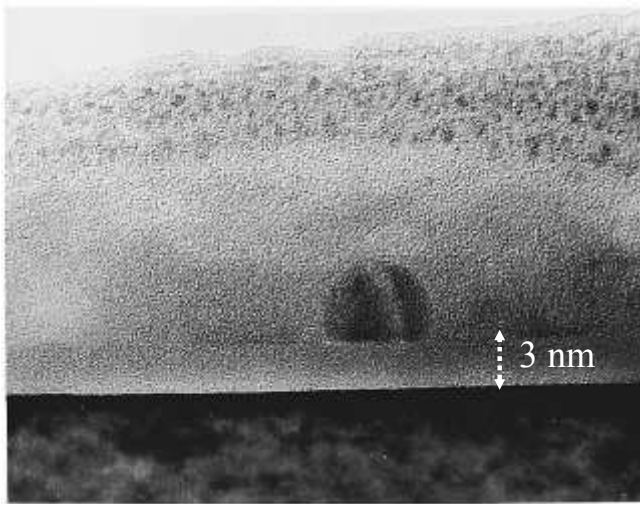


Figure 1.5 : Vue TEM (de l'anglais Transmission Electronic Microscopy), microscope électronique à transmission, d'un nanoplot de silicium enterré dans de l'oxyde de silicium, lui-même déposé sur un substrat de silicium. L'oxyde tunnel est épais de 3 nm [7].

Dans cette première section nous venons de voir quels sont les intérêts des nanoplots de silicium et les caractéristiques, densités et rayons, qui doivent être visées. A présent, nous allons nous intéresser aux différents procédés qui permettent de les fabriquer.

II Méthodes d'élaboration des nanoplots de silicium

Le fonctionnement de nouveaux composants électroniques à base de nanoplots de silicium nécessite une bonne maîtrise technologique de leur élaboration. En effet, le contrôle de la densité et de la taille de ces plots est un paramètre essentiel pour la fiabilité du dispositif. Cependant, les techniques actuelles de lithographie et de gravure ne permettent pas un assemblage contrôlé de plots de quelques nanomètres de rayon. Etant donné le nombre important d'étapes nécessaires à la réalisation de circuits intégrés, il est indispensable que chaque phase de la fabrication soit effectuée par l'intermédiaire d'équipements compatibles avec ceux de l'industrie de la microélectronique. Dans ce paragraphe, nous allons analyser quelles sont les technologies permettant d'élaborer des nanoplots de silicium. Nous focaliserons tout particulièrement notre attention sur le procédé de dépôt CVD, qui est la technique la plus prometteuse pour l'élaboration de nanoplots de silicium et un procédé très courant dans l'industrie de la microélectronique [9].

II.1- Méthode de précipitation de silicium en excès

La précipitation de silicium en excès correspond à la formation d'un cristal de silicium dans un alliage de composition différente. Pour les nanoplots, cette méthode consiste à former des nanoplots de silicium isolés les uns des autres au sein d'un oxyde de silicium enrichi en silicium, soit de composition SiO_x où x est inférieur à 2.

La démixtion du silicium au sein de ce sous-oxyde, SiO_x, est ensuite réalisée par un recuit thermique qui conduit à la réaction de décomposition thermique (1).

$$SiO_x \rightarrow (1-\frac{x}{2})Si + \frac{x}{2}SiO_2 \qquad (1)$$

Ces recuits thermiques sont effectués à haute température, autour de 1000°C, et sur de longues durées, Fig.1.6. Cependant, de fortes températures sur de longues périodes ne présentent pas d'intérêt économique pour la réalisation d'une telle étape. De plus, la démixtion crée des sous-oxydes aux propriétés électriques mal connues autour des plots de silicium ; cela constitue un fort désavantage dans le cas de composants de la nanoélectronique. Cette technique ne permet pas non plus de contrôler de manière précise la morphologie et la disposition volumique des nanoplots de silicium, voir la Fig.1.6. Toutes ces spécificités génèrent des non homogénéités dans l'élaboration du matériau, ce qui serait rédhibitoire à l'utilisation du composant. Malgré les avantages procurés par la simplicité de la technique et la compatibilité des équipements avec ceux de l'industrie de la microélectronique (CVD, recuit thermique), cette méthode ne présente pas d'intérêt suffisant pour une utilisation industrielle.

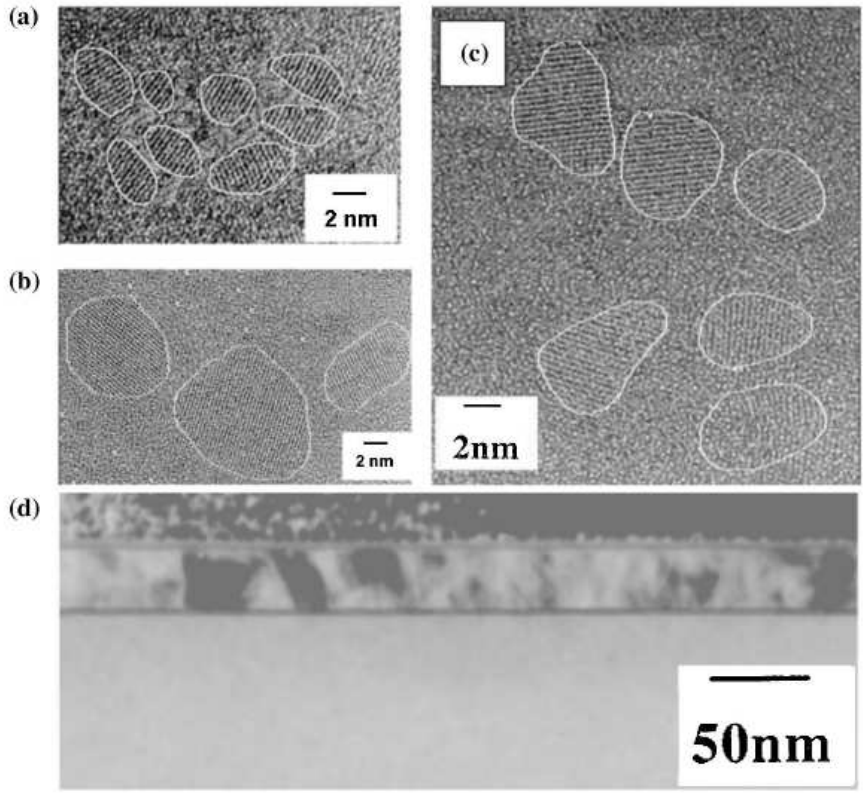
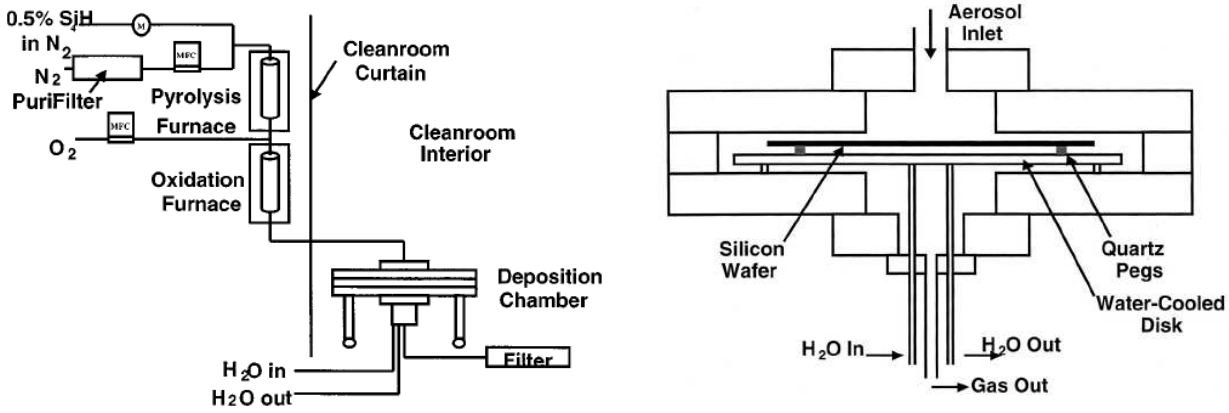


Figure 1.6 : Vue en coupe microscopique HRTEM (de l'anglais High Resolution TEM), TEM à haute résolution, d'échantillons SiO_x de différentes compositions x et ayant subi des recuits thermiques d'une heure sous azote à différentes températures. (a) x = 1,1 et T = 900°C, (b) x = 1,3 et T = 900°C, (c) x = 1,1 et T = 1100°C et (d) x = 1,3 et T = 1100°C. Les formes blanches sont dessinées pour guider l'œil humain [10].

II.2- Méthode de synthèse sous forme d'aérosol

Cette méthode de synthèse permet l'élaboration de nanoplots de silicium en phase homogène par pyrolyse du silane, SiH_4, à haute température, autour de 900°C [11]. Leur taille est contrôlée par la température opératoire, la concentration du silane et le temps de résidence du nanoplot dans le réacteur. Ces nanoplots sont ensuite transférés dans un four d'oxydation, où la température opératoire est de 1050°C. Selon les conditions utilisées dans ce four, les nanoplots sont oxydés sur 1,5 à 2 nm. Enfin, ils terminent leur parcours dans une chambre de dépôt où le haut est à une température de 200°C et à l'intérieur de la chambre, sous le substrat de dépôt, tourne un disque froid à 23°C grâce à un flux continu d'eau, Fig.1.7. Le dépôt sur le wafer peut donc se faire par thermophorèse, c'est-à-dire, par diffusion thermique des particules. Le principal avantage de cette technique est la dissociation des étapes de formation des nanoplots et de leur dépôt sur le substrat. Il est donc possible de contrôler le nombre de nanoplots déposés et ainsi approcher des densités maximales de quelques 10^{12} particules/cm^2 pour un diamètre moyen de 4 nm, Fig.1.8. De plus, cette méthode a été optimisée afin de permettre la génération de nanoplots sphériques avec un diamètre d'au moins 3 nm et sans agglomérer les particules [12]. Les équipements nécessaires, Fig.1.7, sont également compatibles avec ceux de l'industrie de la microélectronique.



(a) (b)

Figure 1.7 : (a) Schéma du réacteur d'élaboration aérosol des nanoplots et de la chambre de dépôt de classe 100 et (b) Schéma grossi de la chambre de dépôt des particules pour un wafer de 200 mm [11].

Notons que les températures opératoires entre 900 et 1000°C représentent un coût thermique élevé. Cette voie d'élaboration n'a pas été retenue pour notre étude.

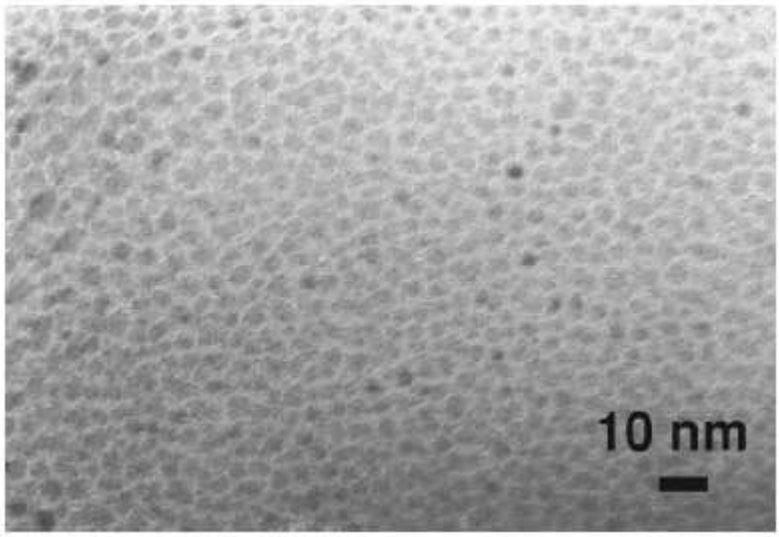


Figure 1.8 : Vue en coupe microscopique TEM d'une grille flottante composée de nanoplots déposés pas voie aérosol. Le diamètre moyen des nano particules est de 4 nm avec un écart type de 1,3 et une densité de 6.10^{12} nanoplots/cm^2 [12].

II.3- Méthode de fabrication lithographique auto assemblée

Cette technique de fabrication est la plus récente, elle est directement issue du besoin d'élaboration de structure de taille nanométrique. Ce procédé utilise des matériaux comme masque de gravure dont l'élaboration est bien maîtrisée, afin de créer des nanoplots dont les dimensions, la densité et l'uniformité sont maîtrisées. Le contrôle de ces caractéristiques dépend des dimensions des molécules du matériau utilisé. Différentes études ont été menées sur ce procédé lithographique en privilégiant différents matériaux comme masque.

En 2003, une équipe de l'industriel IBM a élaborée un procédé dont le masque se compose de polymères, du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) encapsulé dans du polystyrène (PS) [13]. Après gravure chimique, les nanoplots de silicium ont reproduit les dimensions du film de polymère auto-assemblé, soit un diamètre moyen de 20 nm et un espacement centre à centre de 40 nm, impliquant une densité de $6{,}5.10^{10}$ nanoplots par cm^2 [13]. Ces résultats demeurent, malgré le bon fonctionnement du composant réalisé, loin des spécifications requises pour l'élaboration industrielle de mémoires non volatiles.

Une deuxième équipe, l'année suivante, a elle utilisé des îlots de platine (Pt) comme masque lithographique [14]. Le procédé d'élaboration des nanoplots de silicium est représenté sur la Fig.1.9. Successivement, une couche d'oxyde tunnel SiO_x (3 nm), de silicium amorphe (5 nm) et à nouveau d'oxyde SiO_x (3 nm) sont déposées par pulvérisation cathodique magnétron, une technique de dépôt de couche mince utilisant de forts champs électriques et magnétiques, sur un substrat de silicium de direction cristallographique (100), Fig.1.9 (a). Ensuite, les îlots de platine sont déposés également par pulvérisation cathodique magnétron, Fig.1.9 (b) et Fig.1.10 (a). Ces îlots servent alors de masque sur lequel un procédé de gravure ionique réactive est appliqué afin de retirer les matériaux entourant ces îlots, Fig.1.9 (c). Les îlots de platine sont ensuite retirés par l'intermédiaire d'eau régale, un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique. Un oxyde de grille, SiO_x, est déposé par pulvérisation cathodique magnétron sur les couches restantes, Fig.1.9 (d). Enfin, les nanoplots de silicium sont formés par recristallisation de la couche amorphe de silicium par recuit thermique à 1000°C, Fig.1.9 (e).

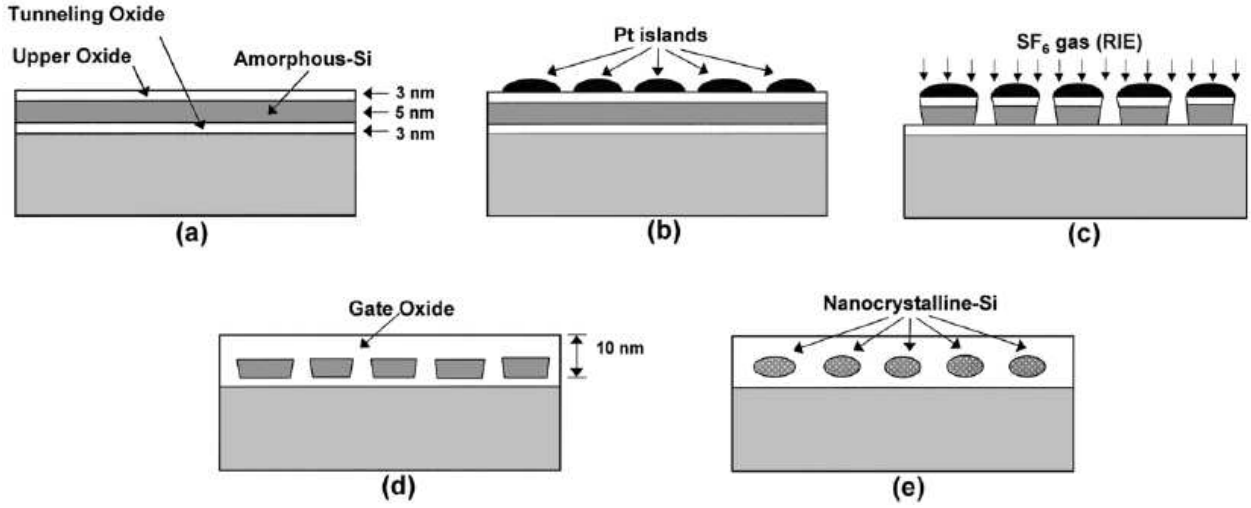
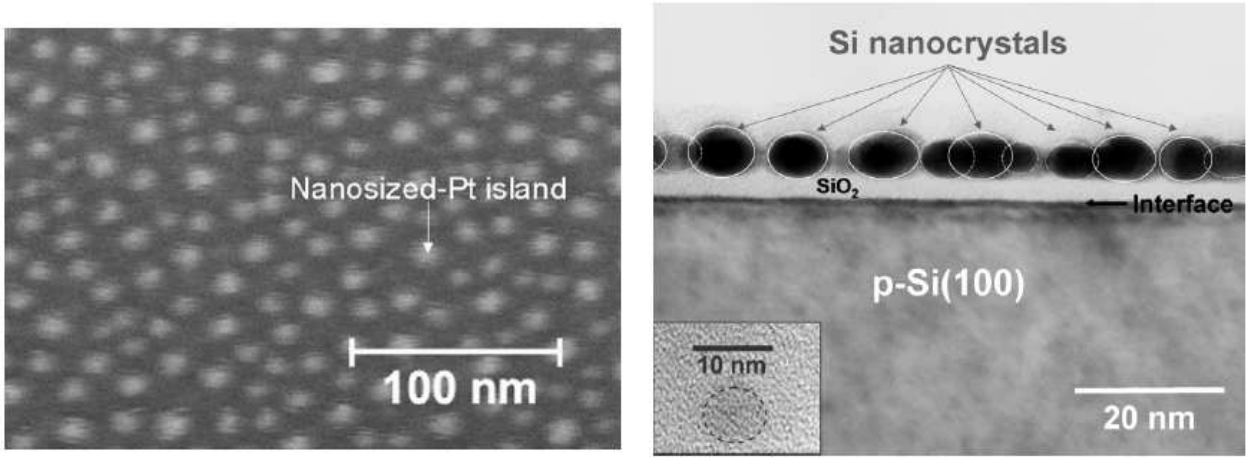


Figure 1.9 : Schéma d'élaboration des nanoplots de silicium : (a) dépôt des couches fines SiO_x / Si amorphe / SiO_x / substrat de Si (100), (b) dépôt des îlots de platine, (c) procédé lithographique de gravure ionique réactive avec l'hexafluorure de soufre SF_6 comme gaz réactif, (d) dépôt de l'oxyde de grille et (e) procédé de recristallisation pour la formation des nanoplots de silicium [14].

Dans cette étude, les îlots de platine sont uniformément disposés avec un diamètre moyen de 11 nm et une densité de $6{,}5.10^{11}$ îlots par cm^2 Fig.1.10 (a), soit des caractéristiques intéressantes pour une application aux mémoires non volatiles puisque que les nanoplots de silicium sont alors élaborés avec des dimensions et une densité proche des caractéristiques visées, Fig.1.10 (b) [14].



(a) (b)

Figure 1.10 : (a) Vue de dessus au microscope électronique à balayage (MEB) des îlots de platine déposés sur le substrat et (b) vue en coupe microscopique TEM de nanoplots de silicium, l'image insérée au bas représente une vue en coupe microscopique HRTEM à plus haute résolution d'un nanoplot de silicium [14].

Cette méthode d'élaboration par auto-assemblage est très prometteuse puisque qu'elle utilise des équipements lithographiques de la microélectronique, mais demeure encore aux prémices de son développement. Le diamètre des nanoplots élaborés par cette technique est pour l'instant trop important pour une application industrielle.

II.4- Le dépôt chimique en phase vapeur

Le dépôt chimique en phase vapeur ou CVD (en anglais Chemical Vapor Deposition) permet la synthèse d'un matériau solide grâce à des réactions chimiques sur le substrat, appelées réactions hétérogènes, à partir d'espèces gazeuses introduites dans le réacteur qui peuvent subir en parallèle des réactions chimiques dans la phase vapeur, appelées réactions homogènes.

Ce dépôt se déroule au sein d'un réacteur dans lequel on introduit un mélange de composés gazeux parmi lesquels les précurseurs du matériau à déposer, dans notre étude du silane, SiH_4, pour déposer du silicium. Ces composés, après transport de matière et parfois réactions homogènes, peuvent alors réagir sur les substrats disposés dans l'enceinte du réacteur et s'y déposer. Il est alors indispensable de choisir des conditions opératoires judicieuses afin de contrôler l'élaboration du dépôt solide et évacuer hors de l'enceinte les résidus gazeux. Les principales étapes en jeu lors d'un dépôt chimique en phase vapeur sont présentées sur le schéma de la Fig.1.11.

Selon la voie utilisée pour apporter l'énergie nécessaire à l'activation des réactions chimiques, on distingue deux principaux types de dépôt CVD, thermique ou plasma. Une troisième technique d'activation permet également un dépôt CVD, le laser, mais celle-ci est moins utilisée.

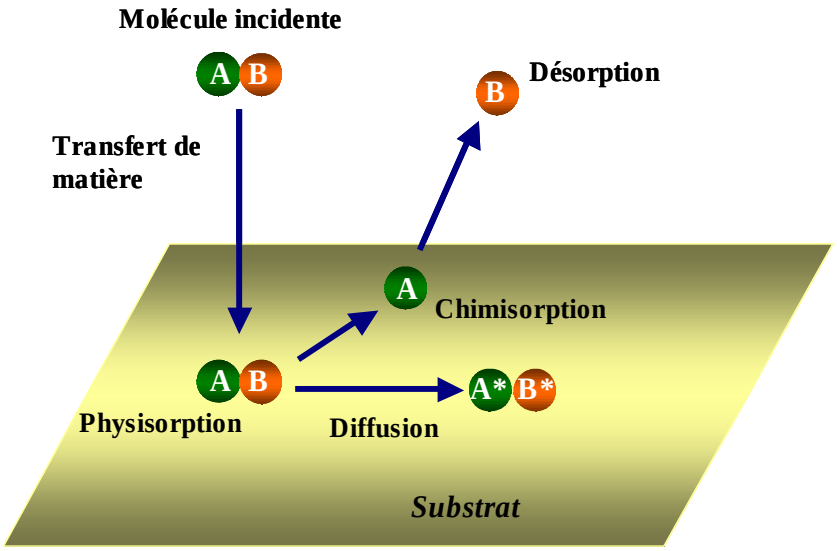


Figure 1.11 : Schéma des principales étapes se produisant lors d'un dépôt CVD.

Par activation thermique :

La CVD thermique est la méthode la plus ancienne et le terme CVD sous-entend implicitement CVD thermique [15]. L'énergie nécessaire pour l'activation des réactions chimiques est apportée par la température. Deux types de réacteur ont été développés, à murs froids ou à murs chauds. Dans le cas des réacteurs à murs froids, seul le substrat est chauffé afin de générer le dépôt seulement sur le substrat. Cependant, ce type de réacteur ne permet pas un bon contrôle de la température. Dans le cas des réacteurs à murs chauds, l'ensemble de l'enceinte réactionnelle est chauffé. Cette technologie permet un contrôle très précis de la température, mais présente le désavantage d'engendrer un dépôt sur toutes les parois, ce qui requiert alors un nettoyage périodique du réacteur.

La gamme de pression opératoire utilisée constitue ensuite un critère pour différencier les types de réacteurs thermiques. Les technologies les plus couramment utilisées sont les réacteurs à basse pression, soit du mTorr au Torr, ou LPCVD (pour Low Pressure CVD), à pression atmosphérique ou APCVD (pour Atmospheric Pressure CVD) ou encore à très faible pression, inférieure au mTorr, ou UHVCVD (pour Ultra High Vacuum CVD). De plus, il existe d'autres types de CVD thermique telles que la CVD par chauffage rapide, RTCVD (pour Rapid Thermal CVD) qui permet un faible budget thermique, ou encore la CVD à filament chaud, HWCVD (pour Hot Wire CVD) qui permet un contrôle distinct de la température de décomposition du gaz précurseur et de la température du substrat. On recense également la CVD à partir d'éléments organométalliques OMCVD (pour Organo Metallic CVD) utilisée dans des applications différentes de celles envisagées ici.

Chaque application devra trouver les conditions opératoires les plus judicieuses pour réaliser le dépôt souhaité.

Par activation plasma :

La CVD assistée par plasma présente l'intérêt majeur de pouvoir être appliquée à basse température, entre 100 et 200°C. L'énergie nécessaire pour permettre aux précurseurs gazeux de réagir en phase homogène est apportée par une décharge d'électrons qui entrent en collision avec les molécules du gaz. Cette technique de dépôt conduit à la formation de nanoplots de silicium amorphe intéressants plus particulièrement pour des applications optoélectronique ou photovoltaïque [16,17].

Par activation laser :

L'activation laser peut-être effectuée selon deux mécanismes, thermique et photolyse. Pour la voie thermique, le dépôt est obtenu par l'énergie thermique issue du contact entre le laser et le substrat. Dans la CVD photolyse, les réactions chimiques sont induites par l'action de photons, qui ont l'énergie nécessaire pour casser les liaisons chimiques des précurseurs gazeux. Ici aussi, l'élaboration de nanoplots de silicium est favorable à des applications optoélectronique ou photovoltaïque [18-20].

II.5- Voie d'élaboration choisie : la LPCVD

Parmi toutes les techniques d'élaboration présentées dans cette section, la technique de CVD par activation thermique à faible pression (LPCVD) présente de nombreux avantages ; elle est simple, très compatible avec les équipements actuels de la microélectronique et nécessite un faible budget thermique [21]. De plus, la maîtrise de la morphologie des nanoplots est primordiale, le réacteur LPCVD à murs chauds, voir la Fig.1.12, se prête tout particulièrement à un contrôle optimum de la température et de la pression opératoire, paramètres clés pour le contrôle de la densité et de la taille des nanoplots de silicium [22,23].

Le réacteur utilisé au CEA/LETI est de type tubulaire, très courant dans l'industrie de la microélectronique. Ce type de réacteur est constitué d'un tube en quartz cylindrique disposé verticalement (cf. Fig.1.12) ou horizontalement, dont les dimensions sont données dans le dernier chapitre (partie 8). Les extrémités du réacteur sont fermées par des portes en acier inoxydable dont les joints d'étanchéité sont refroidis à l'eau. Dans le cas d'un réacteur vertical, jusqu'à 170 plaques de 8 pouces, soit environ 200 mm de diamètre, sont disposées en série perpendiculairement au flux gazeux pour être traitées simultanément. L'un des principaux problèmes de ce type de réacteur est l'épuisement des gaz réactifs le long de la charge. Il existe alors différentes solutions pour pallier à ce problème. L'injection de gaz répartie le long du réacteur permet par exemple d'éviter l'épuisement des réactifs. Le fait de créer un gradient de température le long de la charge permet également de compenser la chute de concentration des réactifs en augmentant la vitesse de dépôt. Dans notre étude, nous privilégierons la deuxième solution, qui sera présentée dans le dernier chapitre. Enfin, dans la zone inter-plaques, les transferts de matière sont purement diffusifs et les vitesses d'écoulement gazeux très faibles.

En microélectronique, la technique LPCVD à partir de silane est principalement utilisée pour l'élaboration de couches polycristallines continues de silicium. En 1996, Nakajima *et al.* [21] ont les premiers montré que lors des premiers instants de croissance de ce type de film sur SiO_2, des îlots de taille nanométrique sont formés. Différents travaux ont été réalisés visant à l'amélioration de ces connaissances [21-30]. Lors des premiers dépôts de nanoplots par LPCVD, il a été observé que les densités obtenues étaient trop faibles. Les études de Miyazaki *et al.* et de Baron *et al.*, [22,23], ont alors mis en évidence que la nature du substrat a une très forte influence sur ce paramètre. Diverses solutions ont alors été envisagées pour augmenter la densité des nanoplots de silicium tout en ayant une croissance uniforme. Certaines équipes ont réalisé des dépôts sur différents types d'oxydes ou ont traité chimiquement l'oxyde de silicium afin de comparer les influences du substrat sur le dépôt [23,25]. D'autres recherches ont complété ces travaux en étudiant l'influence des conditions opératoires [24,26-28,30] ou celle des gaz précurseurs [29].

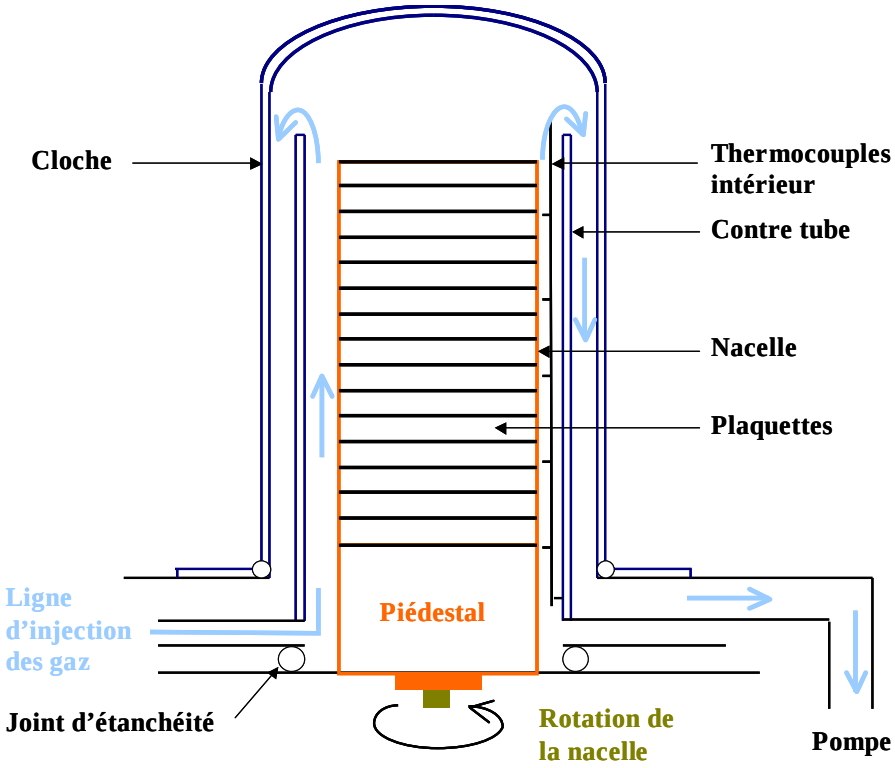


Figure 1.12 : Schéma du réacteur tubulaire à murs chauds LPCVD du CEA/LETI.

Il ressort de ces études que l'utilisation d'oxydes autres que celui du silicium ne présente pas d'avantages suffisants, notamment à cause de l'interface entre l'oxyde et les nanoplots qui est de meilleure qualité dans le cas du silicium et de l'oxyde de silicium. Les différents travaux ont donc privilégié le dépôt de nanoplots sur SiO_2. Cependant, il apparaît que des traitements chimiques appliqués de manière judicieuse à l'oxyde de silicium permettent l'obtention de densités de nanoplots plus importantes.

Nous avons donc focalisé notre étude du dépôt de nanoplots de silicium par LPCVD thermique à partir de silane sur l'oxyde de silicium SiO_2 et nous nous sommes appliqués à étudier plus en détails les mécanismes régissant la formation de ces nanoplots, c'est-à-dire la nucléation des premiers agrégats de silicium. Pour cela, il nous a fallu faire l'état de l'art des connaissances sur la structure chimique du substrat SiO_2 et tout particulièrement de sa surface. Cette problématique va être explorée plus en détails dans la prochaine section.

Partie 2

Du substrat à la synthèse de nanoplots

III La surface de dépôt : l'oxyde de silicium, SiO_2

III.1- Nature du substrat

L'élaboration de nanoplots de silicium par LPCVD sur des substrats tels que le nitrure de silicium Si_3N_4 ou un sous-oxyde de silicium nitruré SiO_xN_y [23], ou encore l'alumine Al_2O_3 [31], a été étudiée. Il ressort de ces travaux que les substrats Si_3N_4 et Al_2O_3 permettent l'augmentation de la densité de plots déposés. Au LGC, nous donnons l'explication suivante : la différence d'électronégativité entre l'oxygène (3,5) et l'azote (3) génère une densité en électrons près des sites Si_3N_4 plus forte que près des sites SiO_2. Ainsi la surface du Si_3N_4 est plus réactive, ce qui engendre une nucléation plus rapide, d'où la différence de densité de nanoplots observées. Pour expliquer ces résultats, Baron *et al.* [23] ont trouvé des énergies d'activation de nucléation et de croissance de 3,85 eV sur SiO_2, 3,37 eV sur SiO_xN_y et 2,83 eV sur Si_3N_4 par extrapolation des vitesses de dépôt en fonction de la température. Mazen *et al.* [31] ont expliqué la forte cinétique de nucléation sur Al_2O_3 par la présence à sa surface de groupements très réactifs, les groupements hydroxyles (OH).

Néanmoins, les substrats Al_2O_3, et Si_3N_4 possèdent une densité importante de défauts cristallins pouvant jouer le rôle de pièges électriques. Ils ont ainsi une qualité structurale inférieure au SiO_2 thermique ce qui génèrerait une diminution très forte de la fiabilité pour les mémoires non volatiles à nanoplots. Il est donc nécessaire d'élaborer les nanoplots de silicium sur SiO_2 thermique.

Plusieurs équipes ont étudié l'influence de prétraitements chimiques sur la surface SiO_2 [22,23,25], qui notamment augmentent le nombre de groupement hydroxyles (OH) dont les études indiquent qu'ils favorisent la nucléation des nanoplots.

III.2- Prétraitement de surface du substrat SiO_2

Lors d'observations expérimentales, Miyazaki *et al.* [22] puis Baron *et al.* [32], ont observé qu'une surface d'oxyde de silicium ayant subi un prétraitement chimique au HF (acide fluorhydrique) permet d'augmenter la densité de nanoplots déposés. Baron *et al.* ont relevé des densités de nanoplots déposés par LPCVD pour des mêmes conditions opératoires égales à $1{,}2.10^{12}$ nanoplots/cm² dans le cas d'un substrat ayant subi un prétraitement chimique

et 4.10^{11} nanoplots/cm² sur un substrat n'en ayant pas subi [32]. Dans ces études, les prétraitements chimiques visaient à augmenter la densité de sites de surface Si-OH sur le substrat. Des travaux confirmant l'influence bénéfique des groupements hydroxyles (OH) sur la nucléation des nanoplots, ont été retrouvés dans de nombreuses autres études [22,24-27,30,31,35,49]. Il est donc primordial de connaître la structure surfacique du SiO_2 pour comprendre les mécanismes de dépôt de nanoplots.

La surface d'oxyde de silicium est composée de groupements siloxanes, Si-O-Si, et de groupements hydroxyles, Si-OH, appelés également silanols puisque le groupement hydroxyle est associé à un atome de silicium [33]. Les groupements siloxanes sont majoritaires quand le substrat est sorti du four d'oxydation.

Une étude a été réalisée sur l'influence de la réactivité des sites siloxanes [25]. La diminution de la température d'oxydation du substrat permet l'augmentation de la contrainte physique de la structure du substrat, qui se traduit par une diminution de l'angle des liaisons Si-O-Si et donc une diminution de l'énergie de ces liaisons qui deviennent alors plus faciles à casser. Ainsi, Mazen *et al.* sont parvenus à augmenter la réactivité des sites siloxanes et donc la nucléation en diminuant la température d'oxydation [25].

Cependant, l'amélioration de la réactivité de la surface est bien plus significative quand la surface est davantage recouverte de sites silanols. Pour avoir une surface présentant une forte densité de liaisons silanols on doit la traiter. Très rapidement, on a observé qu'un nettoyage à l'acide fluorhydrique, HF, voir la Fig.2.1, ou avec de l'acide persulfurique, H_2SO_5, appelé acide Caro, ou alors d'autres mélanges acides sur l'oxyde de silicium permet de graver quelques nanomètres de couche et de laisser une surface fortement hydroxylée [22,34]. Le nettoyage HF est la méthode qui présente le plus d'avantages [35].

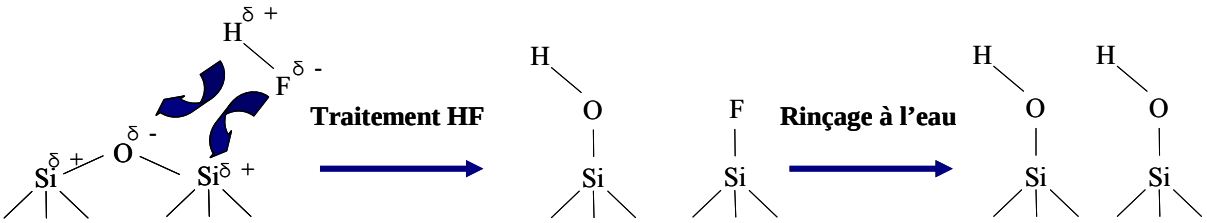
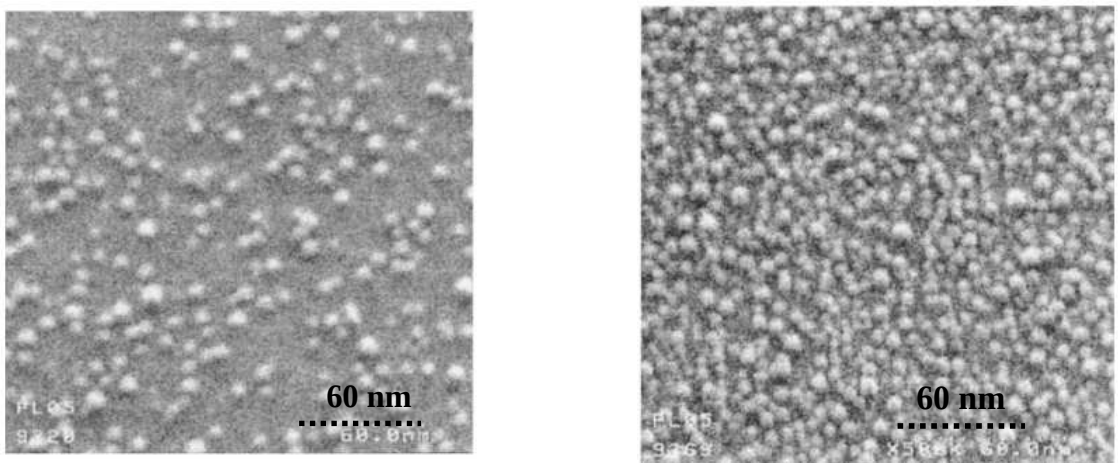


Figure 2.1 : Schéma d'un prétraitement au HF sur un site siloxane de surface et rinçage à l'eau pour éliminer les atomes de fluor qui ont intégré la surface du substrat [35].

La différence de réactivité entre les sites silanols et les sites siloxanes peut trouver son explication dans la différence d'énergie de liaison existant entre la liaison O-H, 103.5 kcal/mol, et la liaison Si-O, 193.5 kcal/mol. Cette différence indique que la liaison O-H sera cassée plus facilement que la liaison Si-O [25]. On peut également s'interroger sur la différence d'interaction électrostatique entre le principal précurseur gazeux *a priori* responsable du dépôt de nanoplots, le silane SiH_4 dans notre étude, et les sites de surface. En effet, les valeurs d'électronégativité sur l'échelle de Pauling sont respectivement de 2,1, 1,8 et 3,5 pour l'hydrogène, le silicium et l'oxygène, ce qui implique une interaction répulsive pour $Si^{\delta+}$-$O^{\delta-}$-$Si^{\delta+}$ avec le silane et une interaction attractive pour $O^{\delta-}$-$H^{\delta+}$ avec le silane [25].

Pour obtenir de fortes densités de nanoplots sur la surface SiO_2, voir la Fig.2.2, il est donc judicieux d'augmenter le nombre de sites hydroxyles, grâce à un traitement HF par exemple [25]. Ensuite, si un recuit thermique est réalisé sur le substrat traité, on peut modifier la densité de sites silanols présents à la surface : plus cette température est élevée et moins de sites silanols seront présents à la surface. Ainsi, sur la Fig.2.2 (a), on observe qu'après un recuit à 1000°C, la densité de nanoplots est trois fois moins élevée que celle obtenue sur une surface sans recuit dont la température de dépôt est environ de 600°C, Fig.2.2 (b) [25].



(a) (b)

Figure 2.2 : Vue en coupe microscopique MEB de nanoplots de silicium déposés dans les mêmes conditions sur, (a) une surface de SiO_2 ayant subi un traitement HF et un recuit à 1000°C, densité de 4.10^{11} plots/cm^2 et (b) une surface de SiO_2 ayant subi un traitement HF sans recuit thermique, densité de $1{,}2.10^{12}$ plots/cm^2 [25].

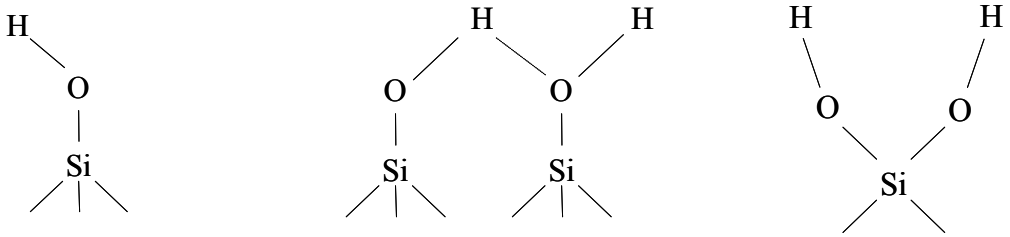
Dans la prochaine section, nous allons voir qu'il existe différents types de liaisons silanols présentes à la surface d'un substrat en oxyde de silicium.

III.3- Caractérisation des liaisons silanols

La découverte des groupements silanol à la surface du SiO_2 par Kiselev [36] en 1936 a conduit à de nombreuses études relatives à la quantification du nombre de groupements et à la caractérisation des différents types de sites hydroxyles. Dans l'ouvrage de Vansant *et al.* [33], un important travail bibliographique a été réalisé sur la caractérisation de l'oxyde de silicium. Ce document recense entre autres les principales études menées sur la détermination du nombre de sites silanol de surface. Pour ces études, différentes voies ont été explorées, qui vont de méthodes physiques ou chimiques jusqu'aux calculs théoriques.

Le calcul théorique, de nature géométrique, souvent cité est celui de De Boer *et al.* [37] ; leur étude fournit une densité de sites silanols de 4,55 OH/nm^2 en considérant une surface plane (111) d'une structure β-cristobalite octaédrique souvent apparentée à celle du dioxyde de silicium, qui est en réalité amorphe. Peri et Hensley [38] ont trouvé la même valeur en utilisant un plan cristallin (100) de cristobalite.

Trois types de liaisons silanols ont été identifiés, le silanol isolé, le vicinal (appelé aussi ponté) et le géminé comme représenté sur la Fig.2.3 :



(a) (b) (c)

Figure 2.3 : Schéma des différents types de sites silanols, (a) silanol isolé, (b) silanol vicinal (ou ponté) et (c) silanol géminé [33].

Les premières discussions sur l'existence des groupes silanols géminés sont assez ambiguës selon le type de caractérisation. En effet, pour les études utilisant la technique de spectroscopie infrarouge, avec transformée de Fourier, l'interprétation des résultats fut contradictoire selon les équipes Van Cauwelaert *et al.* [39], Morrow et Cody [40] et Hoffmann et Knözinger [41]. Cette technique est basée sur l'adsorption d'un rayonnement infrarouge (entre 400 et 4000 cm^{-1}) par le matériau et permet l'analyse de la structure chimique de l'échantillon en considérant l'énergie de vibration des liaisons chimiques qui subissent le rayonnement. Cependant, lors d'études utilisant la technique de résonance magnétique nucléaire sur le silicium par Sindorf et Maciel [42], l'existence de groupes hydroxyles géminés a pu être confirmée. Notons que cette technique appliquée à l'hydrogène ne permet pas de différencier un groupe hydroxyle géminé d'un groupe hydroxyle isolé.

A la surface de l'oxyde de silicium, les liaisons silanols peuvent subir des réactions de déshydratation et de déshydroxylation correspondant respectivement à la perte d'eau physisorbée et à la condensation d'un groupe hydroxyle pour former un pont siloxane avec l'augmentation de la température, Fig.2.4.

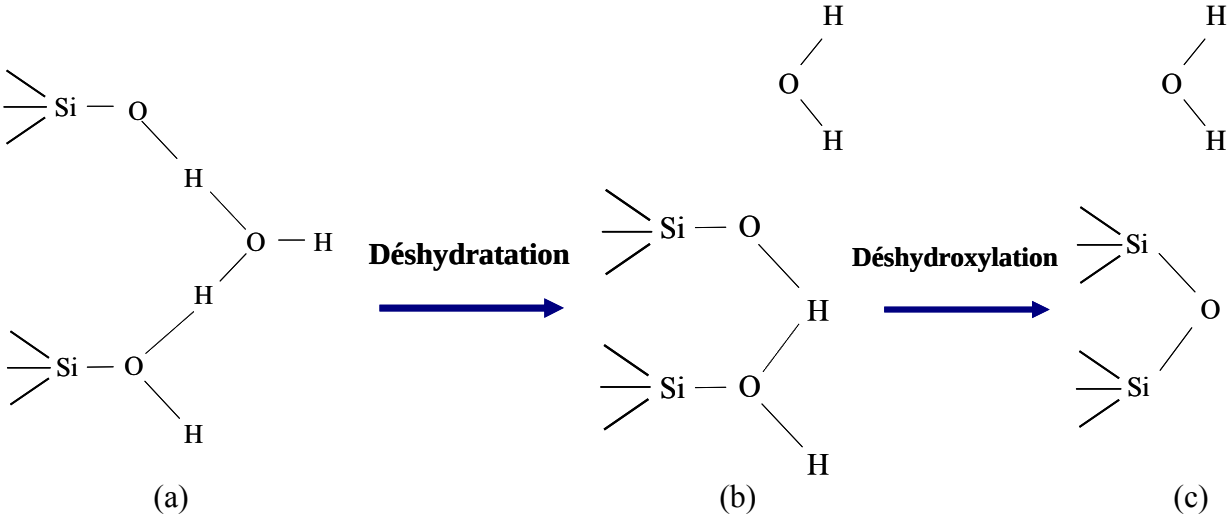


Figure 2.4 : Schéma des réactions de déshydratation et de déshydroxylation, (a) deux sites de surface silanols isolés où une molécule d'eau s'est physisorbée, (b) site silanol vicinal, issu de la désorption de la molécule d'eau du site (a) et (c) site de surface siloxane, où une molécule d'eau désorbe du site (b) [33].

D'après les résultats reportés dans l'ouvrage de Vansant *et al.*, à partir de 120°C, on observe une désorption totale des molécules d'eau physisorbées et quelques groupes de silanols se déshydroxylent également conduisant alors à la création de sites siloxane. Dans l'intervalle de température 200 à 400°C, il apparaît que ce sont principalement les liaisons hydroxyles pontées qui se condensent rapidement alors qu'au-delà de 400°C, ce sont les liaisons hydroxyles isolées qui se condensent mais de manière plus lente, car il faut pour cela une certaine mobilité des protons pour permettre la libération des molécules d'eau [33]. Nous pouvons remarquer, que dans notre étude, les dépôts CVD sont réalisés à des températures supérieures ou égales à 500°C ; les réactions de déshydratation seront donc toutes achevées et les sites silanols subiront de nombreuses réactions de déshydroxylation.

Une surface complètement hydroxylée d'oxyde de silicium contient 4,6 OH/nm², Fig.2.5. Après un traitement thermique à 400°C sous vide, ce nombre décroît rapidement jusqu'à atteindre la valeur de 2,3 OH/nm², Fig.2.5. De 100 à 600°C, la condensation des groupes silanols vicinaux (pontés) donne naissance à des liaisons silanols isolées ou géminées et des liaisons siloxanes ; ainsi la concentration de silanols libres (isolés et géminés) et

siloxanes augmente alors que la concentration de groupes silanols vicinaux diminue rapidement. Un mécanisme simple de condensation est représenté sur la Fig.2.6.

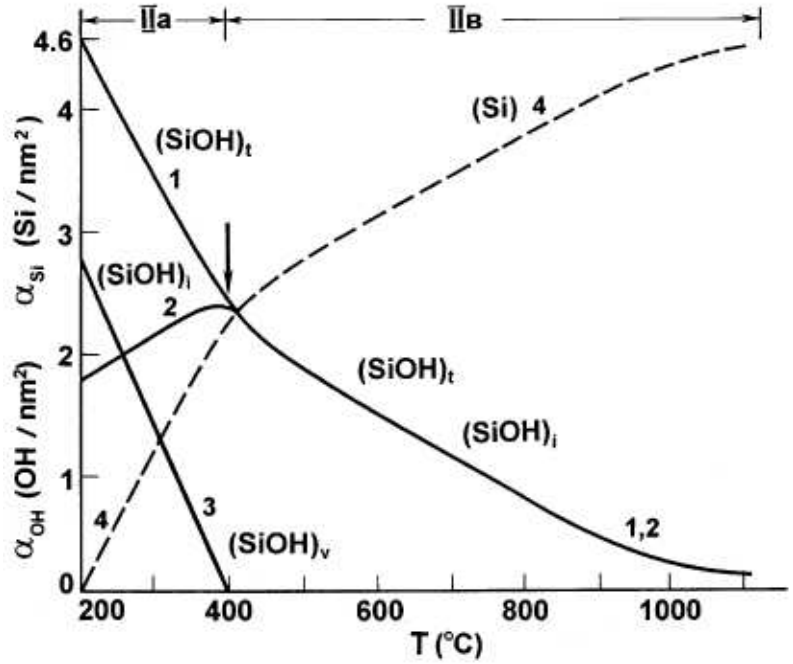


Figure 2.5 : Evolution des différents groupes de surface du substrat SiO_2 en fonction de la température de prétraitement sous vide (modèle de Zhuravlev) : courbe 1, concentration moyenne des sites silanols totaux $(SiOH)_t$; courbe 2, concentration moyenne des sites silanols isolés $(SiOH)_i$; courbe 3, concentration moyenne des sites silanols vicinaux $(SiOH)_v$; courbe 4, concentration moyenne des atomes de silicium de surface composant les sites siloxane (libres de sites OH). La flèche indique le résultat obtenu par les techniques combinées d'échange de deutérium et de spectroscopie infrarouge [45].

Au-delà de 600°C, la surface d'oxyde est principalement recouverte de liaisons silanols isolés, géminés et de ponts siloxanes. Il faut des températures supérieures à 1200°C pour qu'il n'y ait plus aucune liaison silanol à la surface [43].

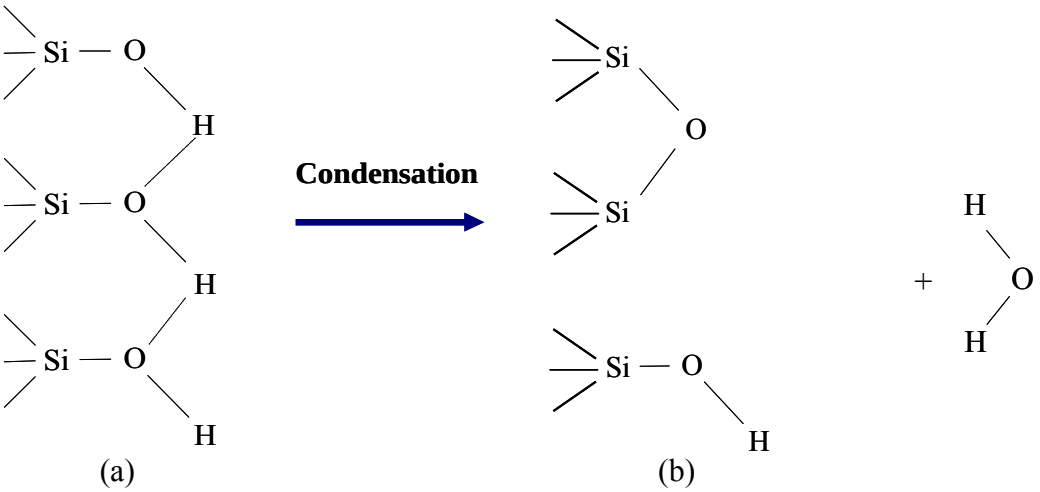


Figure 2.6 : Schéma d'une réaction de condensation de groupements silanols vicinaux, (a) silanols vicinaux et (b) produits de la réaction de condensation, une liaison siloxane, une liaison silanol isolé et une molécule d'eau s'évaporant [33].

Vansant *et al.* ont combiné les résultats obtenus par toutes ces études et ont établi une évolution de la densité des liaisons hydroxyles, isolés, vicinaux, géminés et totaux en fonction de la température. Nous reportons ces résultats sur le tableau 2.1 [33].

Température (°C)	Total (OH/nm²)	Isolé (OH/nm²)	Ponté (OH/nm²)	Géminé (OH/nm²)
200	4,6	1,15	2,85	0,6
300	3,55	1,65	1,4	0,5
400	2,35	2,05	0	0,3
500	1,8	1,55	0	0,25
600	1,5	1,3	0	0,2
700	1,15	0,9	0	0,25
800	0,7	0,6	0	0,1

Tableau 2.1 : Evolution des densités des différents groupes silanols sur SiO_2 complètement hydroxylé en fonction du traitement thermique réalisé sous vide [33].

Notons que dans la thèse de Mazen, grâce à des mesures par HMDS, hexaméthyldisilazane $(CH_3)_3$-Si-NH-Si-$(CH_3)_3$), le nombre de sites OH sur SiO_2 thermique a été évalué à 1,7 sites/nm^2, à 600°C [35]. En fait, le HMDS est une molécule carbonée qui se décompose sur la surface d'oxyde de silicium en donnant un groupement triméthylsylil (TMS, Si-$(CH_3)_3$) dont l'intérêt majeur est qu'il se chimisorbe exclusivement sur les groupements silanol de surface, Si-OH [33]. Ainsi, la quantification du produit TMS de la réaction entre le HMDS et les sites OH peut fournir le nombre de sites OH de surface. Cependant, à cause de l'encombrement stérique du HMDS, cette technique de mesure permet l'obtention d'une densité maximum de 2,5 sites/nm^2 [33]. Notons que cette méthode de mesure prend en compte les différents types d'espèces hydroxyles. Le nombre est alors en accord avec les résultats de [33] puisqu'ils ont trouvé 1,3 sites OH/nm^2 isolés et 0,2 sites OH/nm^2 géminés. Or un site géminé contient deux sites Si-OH, ce qui équivaut à avoir en tout 1,7 sites OH/nm^2. Cependant, dans notre étude, par simplicité, nous négligeons l'existence des sites Si-OH géminés. Nous avons considéré que le substrat est recouvert de sites isolés et de sites siloxanes pour des températures comprises entre 500 et 620°C.

Dans la prochaine section, nous allons analyser les études expérimentales de dépôts LPCVD de nanoplots de silicium sur SiO_2.

IV Elaboration de nanoplots de silicium sur SiO_2 par LPCVD

Lors de l'élaboration de nanoplots de silicium par LPCVD, l'enjeu majeur est la maîtrise et l'optimisation de leur densité et de leur taille toujours avec des objectifs d'uniformité et de reproductibilité sur l'ensemble des "wafers" présents dans le réacteur de dépôt. La densité et la taille sont contrôlées par les paramètres opératoires et par la nature du substrat et donc par la manière dont celui-ci a été élaboré. Nous allons présenter une analyse bibliographique de travaux réalisés sur l'élaboration de nanoplots de silicium dans un réacteur LPCVD à murs chauds. Mais pour débuter cette section, nous allons dans un premier temps recenser brièvement les techniques de caractérisation et d'observation des dépôts de nanoplots de silicium afin de comprendre les divers résultats présentés dans les différentes études.

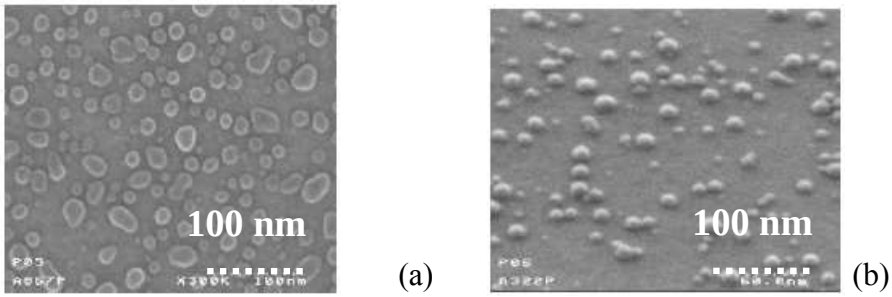
IV.1- Techniques de caractérisation et d'observation de nanoplots

De taille nanométrique, les nanoplots de silicium, sont des matériaux tout de même visualisables par les techniques actuelles de caractérisation. Leurs dimensions, de l'ordre de quelques dizaines de couches atomiques, exigent cependant des résolutions et des sensibilités capables de traiter de faibles dimensions. Dans ce paragraphe, nous allons recenser les différentes techniques en mettant en avant leurs avantages et leurs limitations.

La microscopie électronique à balayage à effet de champ : MEB FEG

Cette technique permet par l'envoi d'électrons sur l'échantillon à caractériser la rétrodiffusion d'électrons secondaires provenant d'atomes de l'échantillon. Ainsi l'analyse de ces électrons secondaires permet la reconstruction de l'image de l'échantillon. Au préalable, il faut nettoyer sa surface afin d'enlever les éventuels contaminants, ce qui permet également de réduire les effets de chargement électrique des nanoplots lors de la mesure. Ce nettoyage peut être effectué grâce à un plasma d'oxygène O_2.

La principale limitation de cette technique est sa résolution, elle est au maximum de 0,6 nm dans le cas de métaux. Cependant, vu le faible contraste entre le silicium et son oxyde, SiO_2, il est difficile de reconstruire des images de nanoplots dont le diamètre est inférieur à 2 nm [35]. Le MEB FEG peut-être utilisé pour le comptage de nanoplots et ainsi pour la détermination de leur densité. En vue de dessus, le contraste ne permet pas une visualisation parfaite des nanoplots. Pour améliorer la qualité des images, les échantillons sont alors inclinés et analysés sous un angle permettant un contraste plus net, voir la Fig.2.7 (b).



(a) (b)

Figure 2.7 : Vue au MEB FEG de nanoplots de silicium : (a) en vue plane et (b) vue inclinée de 40° [35].

La microscopie électronique en transmission : TEM (de l'anglais Transmission Electronic Microscopy)

Des électrons sont envoyés sur l'échantillon à analyser, mais ici avec une plus grande énergie que dans le cas du MEB FEG afin d'être transmis à travers l'échantillon. Leurs interactions avec les électrons des atomes de l'échantillon sont traitées afin de reconstruire une image. La grande différence avec le MEB FEG est qu'ici l'échantillon subit de nombreux traitements mécaniques et/ou chimiques afin de créer de très fines lames d'épaisseurs comprises entre 10 nm et 5 µm, voir l'exemple de la Fig.2.8.

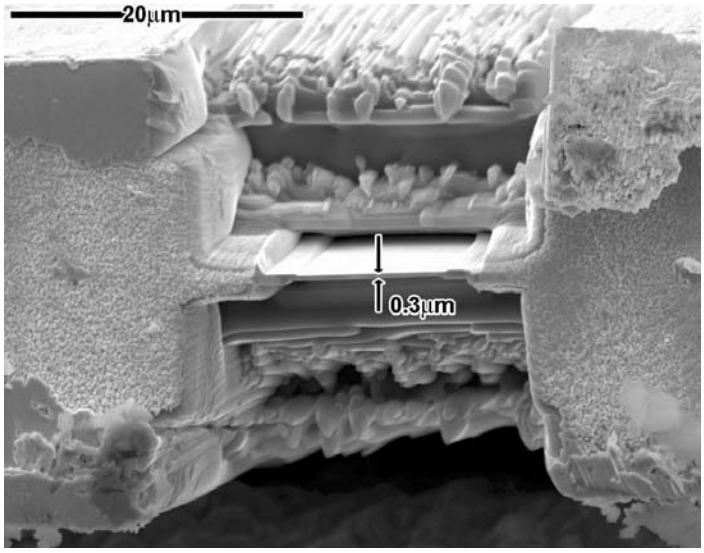


Figure 2.8 : Vue au MEB d'un échantillon de 300 nm (0,3 µm) d'épaisseur au sein d'un dispositif classique semi-conducteur préparé pour une analyse TEM avec une sonde ionique focalisée ayant pour rôle l'abrasion de différentes couches du composant au dessus et en dessous de l'échantillon à analyser [46].

Les nanoplots, peuvent être amorphes, cristallins ou alors avoir une orientation cristallographique inadéquate pour une observation au TEM. Il convient alors selon les différents cas d'utiliser des contrastes différents grâce à la dé-focalisation de la lentille située après l'échantillon à analyser. A partir d'une méthode dite à récupération de phase qui utilise les relations liant plusieurs images focales et des traitements numériques de ces images à base de transformée de Fourier, il est alors possible d'obtenir les dimensions des nanoplots, leur densité ainsi que leur espacement mutuel [47].

Par exemple, à partir de la série de trois images prises pour différentes dé-focalisations observables sur la Fig.2.9, une image de phase dont le contraste est proportionnel à l'épaisseur locale de l'échantillon peut-être construite [48]. Cette image de phase, Fig.2.10, donne alors directement la densité, la taille et l'espacement mutuel des nanoplots [48]. La densité de nanoplots sur cette image de phase est de 2.10^{12} plots/cm^2 et le diamètre moyen est de 5,2 nm ± 1,5 nm. La mesure de la taille des nanoplots a été comparée avec la technique d'ellipsométrie spectroscopique qui permet indirectement l'acquisition de cette donnée plus simplement ; le diamètre des nanoplots a été trouvé légèrement supérieur à cette mesure [48].

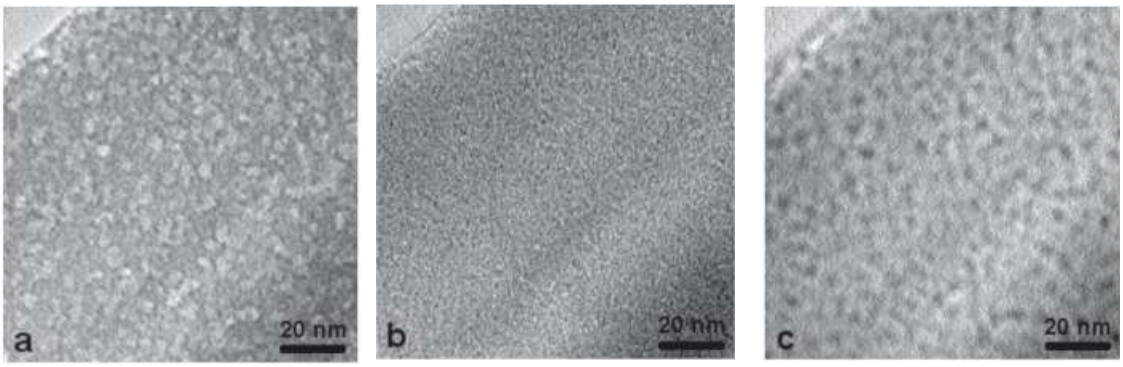


Figure 2.9 : Images microscopiques planes TEM d'une même zone de dépôt de nanoplots de silicium vue selon différentes dé-focalisations Δ, (a) Δ de - 625 nm (b) Δ de 0 nm et (c) Δ de + 625 nm [48].

Sur la Fig.2.9, on peut noter le changement de contraste et de la taille des éléments y figurant lorsque la dé-focalisation change. Les taches noires ou blanches ne peuvent pas être interprétées directement comme des nanoplots. Pour représenter les nanoplots, la méthode de récupération de phase permet une meilleure visualisation, voir la Fig.2.10. Cette méthode offre également la possibilité de création d'images 3D de nanoplots de silicium, voir l'image de la Fig.2.10 (b) [48].

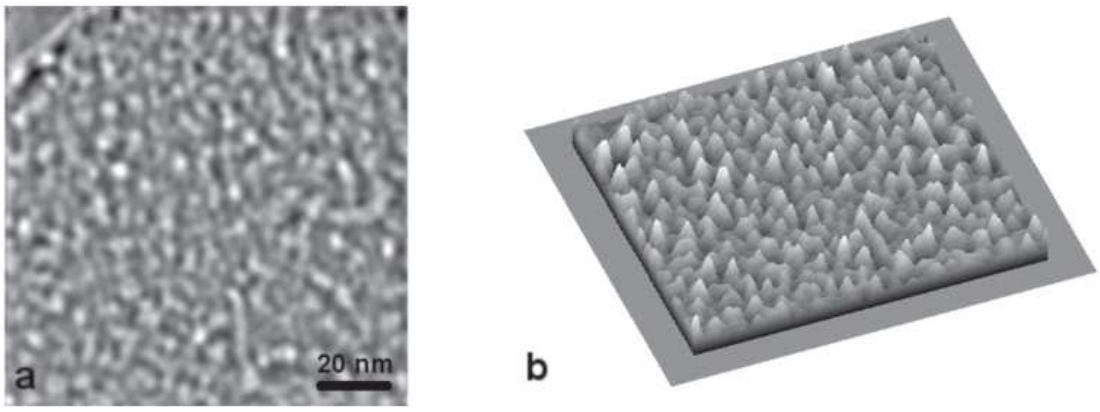


Figure 2.10 : Images de phase correspondant à la zone imagée sur la série d'images de la Fig.2.9 (a) en vue plane et (b) représentation de l'image en 3D [48].

La forme et l'état cristallin des nanoplots sont cependant difficiles à observer par ces deux méthodes de caractérisations MEB FEG et TEM. En effet, la morphologie en coupe et le caractère cristallin ou amorphe des nanoplots de silicium n'est pas visible sur les différentes images proposées par ces méthodes. Il convient alors d'utiliser une méthode présentant une résolution optique plus importante. La technique TEM à haute résolution, ou HRTEM, propose une telle possibilité.

La microscopie électronique en transmission à haute résolution : HRTEM (de l'anglais High Resolution TEM)

La microscopie TEM à haute résolution permet une analyse morphologique, une mesure précise de l'épaisseur des couches observées, la possibilité de visualiser les plans atomiques des matériaux cristallins et ainsi une observation des possibles défauts cristallins.

Cependant, cette méthode permet l'observation d'un nombre limité de nanoplots, voir l'exemple de la Fig.2.11 ou encore ceux des Fig.1.6 et 1.10.

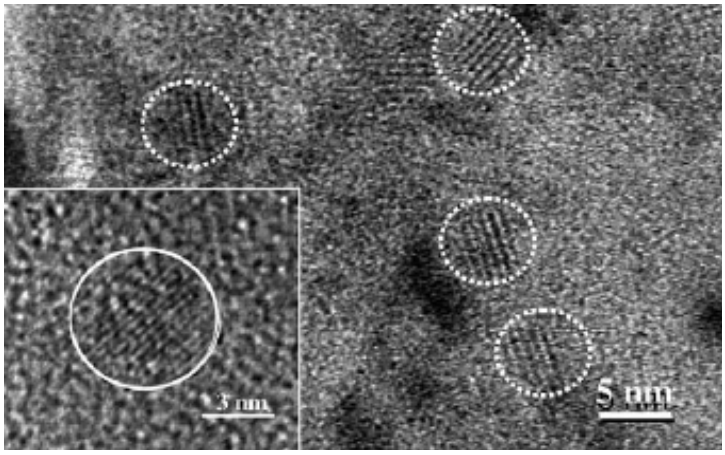


Figure 2.11 : Vue plane microscopique TEM de nanoplots de silicium, l'image insérée en bas à gauche représente une vue en coupe microscopique HRTEM à plus haute résolution d'un nanoplot de rayon de 3,1 nm sur lequel les plans (111) du silicium sont clairement observables [35].

La microscopie à force atomique : AFM (de l'anglais Atomic Force Microscopy)

La microscopie à force atomique peut être utilisée pour visualiser la morphologie des nanoplots. Grâce à sa forte résolution selon la perpendiculaire à la surface de l'échantillon analysé, il est alors possible de visualiser des nanoplots dont la hauteur est inférieure à 1 nm [35]. Cependant, la résolution latérale de cette technique est assez limitée à cause du rayon de courbure de la pointe, qui est de l'ordre de 15 à 25 nm, soit une longueur supérieure aux diamètres moyens des nanoplots. Cette problématique est représentée sur le schéma de la Fig.2.12.

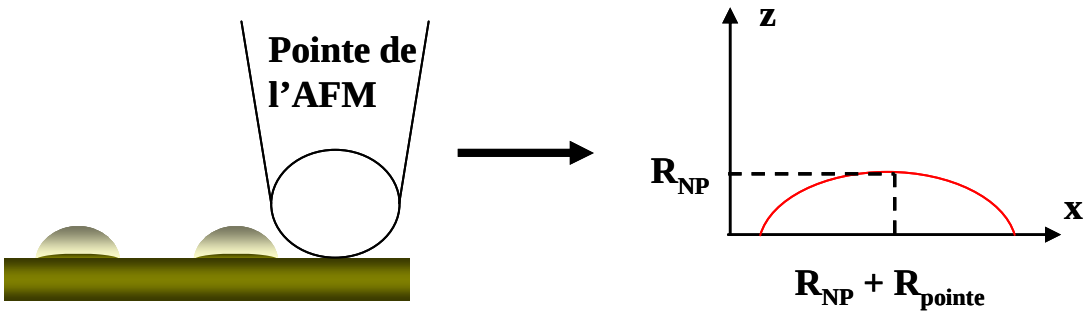


Figure 2.12 : Schéma d'un échantillon à analyser avec une pointe d'un AFM [35].

Ainsi, cette méthode fournit des dimensions latérales supérieures à la réalité dans le cas de nanoplots. Sur le schéma de la Fig.2.12, il apparaît également que pour de fortes densités, c'est-à-dire lorsque l'espacement entre plusieurs nanoplots est plus petit, la pointe de l'AFM peut-être gênée par sa taille pour mesurer cet espacement. Ceci peut alors conduire à une mesure sous-estimée de la hauteur des nanoplots. Sur une image AFM, on peut identifier ce problème par la visualisation de nanoplots virtuellement en contact lorsque le régime de coalescence n'est pas atteint.

La Fig.2.13 présente deux images AFM de nanoplots, l'une avec une faible densité de plots, 2.10^{11} plots/cm^2, Fig. 2.13 (a) et l'autre de forte densité, $1{,}9.10^{12}$ plots/cm^2, Fig.2.13 (b) [29]. Les auteurs ont mesuré par ellipsométrie spectroscopique pour ces deux dépôts des épaisseurs équivalentes assez proches de 2 nm Fig.2.13 (a) et de 1,4 nm Fig.2.13 (b). Cependant, on remarque sur la Fig.2.13 (a) que les nanoplots semblent avoir des dimensions bien plus importantes que celles de la Fig.2.13 (b). Dans leur étude, il n'a pas été précisé si la pointe AFM pouvait constituer un problème pour la caractérisation de la hauteur des nanoplots lorsque la densité de nanoplots est aussi forte que $1{,}9.10^{12}$ plots/cm^2. De plus, pour une densité aussi faible que 2.10^{11} plots/cm^2, la surestimation de la dimension latérale semble apparaître sur l'image de la Fig.2.13 (a).

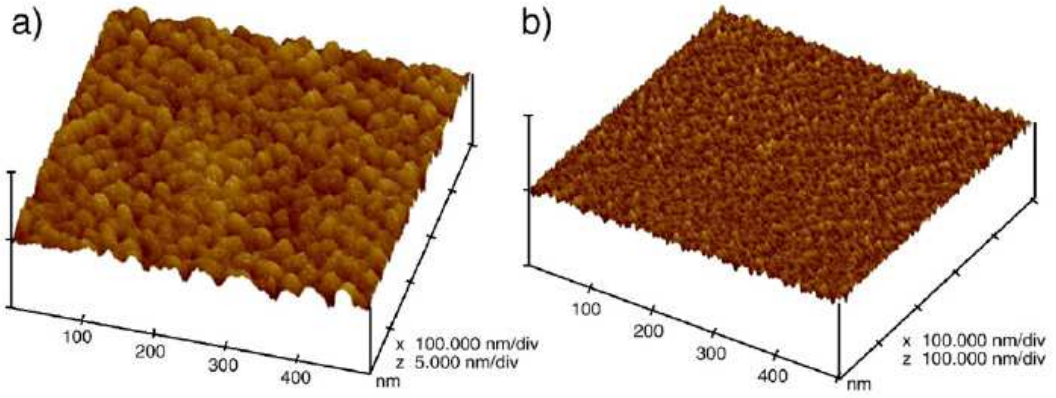


Figure 2.13 : Vues AFM de nanoplots de silicium déposés sur SiO_2 à 325°C pendant 10 minutes, (a) à partir de Si_2H_6, à 7,5 Torr de pression totale et (b) à partir de Si_3H_8, à 0,75 Torr de pression totale [29].

Malgré ces limites, d'autres auteurs confirment que la technique AFM permet une mesure précise de la densité et de la hauteur des nanoplots dans le cas de densités faibles et moyennes, soit inférieures à 6.10^{11} plots/cm^2 [35].

Cependant, il existe un autre moyen fiable et plus simple d'utilisation, pour obtenir la taille moyenne des nanoplots de silicium, la méthode d'ellipsométrie spectroscopique combinée au MEB FEG.

L'ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie spectroscopique est une méthode de caractérisation très utilisée en microélectronique pour mesurer l'épaisseur de couches minces. C'est une méthode d'analyse sans contact et non destructive qui repose sur la mesure du changement de polarisation d'une onde incidente envoyée sur l'échantillon à analyser puis réfléchie et réfractée par cet échantillon. Ainsi, à partir du déphasage entre les ondes émises et du rapport entre leurs amplitudes, il est possible de déterminer l'épaisseur du matériau analysé. Cette technique permet également de mesurer l'épaisseur de multicouches ; elle peut-être alors utilisée pour la

caractérisation de nanoplots de silicium. En effet, dans le cas de nanoplots, l'empilement de couches se compose d'un substrat de silicium, d'une couche d'oxyde thermique SiO_2 dont les indices et les épaisseurs sont connus et enfin de nanoplots modélisés par une couche de silicium amorphe ou polycristallin, selon les cas envisagés, et de vide.

Dans le cas de nanoplots de diamètres supérieurs à 1 nm, cette méthode est fiable à ± 2 % ; cependant, pour des diamètres inférieurs, cette fiabilité diminue à ± 10 % [49]. Cette méthode de caractérisation s'avère donc complémentaire des techniques de visualisation microscopique MEB FEG, TEM, HRTEM voire AFM. En effet, la combinaison de ces techniques offre la possibilité de déterminer la taille des nanoplots de silicium. En fait, la mesure par ellipsométrie permet de déterminer une épaisseur équivalente de silicium déposée. Ainsi, grâce à la connaissance de la densité de nanoplots obtenue par comptage au MEB FEG et en établissant une hypothèse sur leur forme, hémisphérique ou sphérique, selon les dépôts, il est alors possible de calculer leur diamètre moyen.

Nous venons de voir que la détermination de la taille moyenne des nanoplots, par analyse MEB FEG et ellipsométrie, requiert la connaissance de leur forme. La morphologie des nanoplots amène à certaines interrogations qui font l'objet du paragraphe suivant.

IV.2- Morphologie des nanoplots

Les images TEM ou HRTEM caractérisent idéalement la morphologie des nanoplots de silicium et permettent de mesurer leur taille grâce à une très bonne résolution optique. Ainsi, cette technique de visualisation permet grâce aux vues en coupe transversale de connaître la forme des nanoplots. Sur la Fig.2.14, nous observons sur l'image HRTEM en coupe transversale un nanoplot de forme hémisphérique [34]. Nicotra *et al.* ont également observé des nanoplots de forme hémisphérique en combinant à l'imagerie TEM un outil de spectroscopie à énergie filtrée [50]. Pour les dépôts LPCVD à partir de silane pur sur un substrat de SiO_2, les différentes études réalisées par TEM ont généralement abouti à la conclusion que les nanoplots sont de forme hémisphérique [21,22,34,35,50,51].

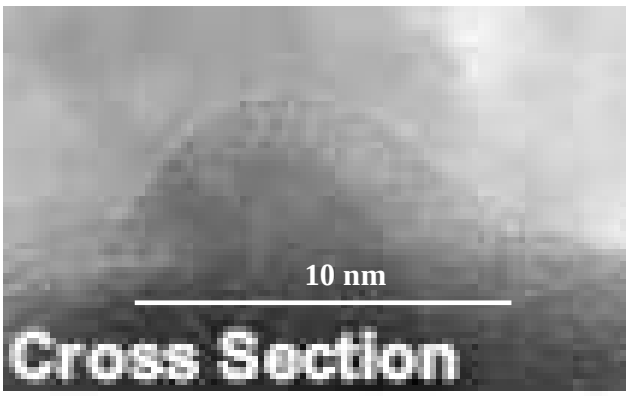


Figure 2.14 : Vue HRTEM en coupe transversale d'un nanoplot de forme hémisphérique déposé sur SiO_2 [34].

Cependant, d'autres formes de nanoplots, Fig.2.15, ont également été observées dans la littérature [29,35]. Nous attribuons ces variations de formes aux différents substrats et conditions opératoires utilisées pour l'élaboration des nanoplots. En effet, Sur la Fig.2.15 (a), les auteurs ont observé en vue en coupe transversale des nanoplots de forme sphérique [35].

Cette observation a été faite pour un dépôt effectué sur un substrat de Si_3N_4, sur lequel l'interface entre les nanoplots de silicium est différente de celle existante avec le SiO_2 ; cependant aucune explication n'est donnée quant à cette différence. De plus, après le dépôt, les nanoplots ont été encapsulés dans une couche de SiO_2 ; ici aussi l'impact de cette étape n'est pas connu. Plus récemment, Brunets *et al.* ont observé par HRTEM des nanoplots déposés sur SiO_2 à partir de disilane, Si_2H_6, de forme ovale, Fig.2.15 (b) [29].

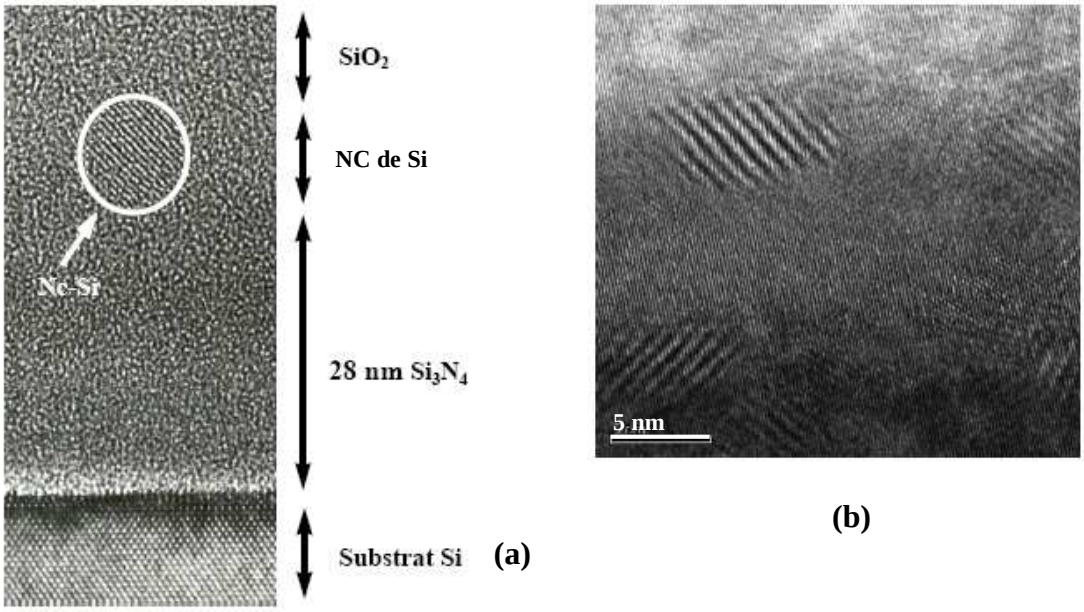


Figure 2.15 : Vues HRTEM en coupe transversale de nanoplots de silicium (a) de forme sphérique pour un dépôt sur un substrat de Si_3N_4 et encapsulé dans du SiO_2 [35] et (b) de forme ovale pour un dépôt à partir de disilane [29].

La morphologie des nanoplots ainsi que leur arrangement cristallographique dépendent du type de procédé et des conditions opératoires utilisées. On observe sur les vues planes en TEM qui ont été faites à partir de ces études que les nanoplots sont cristallisés [21,22,29,34,35,50,51], voir les Fig.2.11 et 2.15. Cette caractéristique diffère selon les études et il est difficile de savoir quelle étape de l'élaboration joue sur l'état cristallographique des nanoplots. Pour les dépôts de silicium, il est connu dans la littérature que les recuits thermiques favorisent la formation de structures cristallines. Or, dans ces études, nous observons que les nanoplots sont souvent encapsulés dans une couche d'oxyde. Il est donc possible que la réalisation de l'oxyde, qui se fait à forte température, modifie la structure des nanoplots.

Dans notre étude, nous retiendrons la forme hémisphérique des nanoplots. Nous verrons dans le troisième chapitre que la morphologie des nanoplots a beaucoup d'importance, en particulier pour modéliser la phase de croissance.

Nous allons à présent recenser les différentes conditions opératoires utilisées pour l'élaboration de nanoplots par LPCVD et analyser leur influence sur les caractéristiques majeures des dépôts.

IV.3- Influence des conditions opératoires sur les caractéristiques des nanoplots

Deux des principaux paramètres influant sur le comportement électrique des nanoplots de silicium, la densité et la taille, varient beaucoup d'une étude à une autre puisqu'ils sont dépendants des conditions opératoires choisies. Parmi ces conditions, on recense principalement la température, la pression, la nature et le débit du flux gazeux, la nature du substrat de dépôt et l'utilisation de prétraitements de surface. De plus, contrairement au dépôt de couches polycristallines conventionnelles de silicium, les durées de dépôt de nanoplots sont très courtes, comprises entre 5 et 300 secondes ; ces durées dépendent des conditions opératoires utilisées [21-23,26,27,29,30,34,35,49,52].

Les observations expérimentales réalisées lors de ces études distinguent quatre étapes lors de l'élaboration de nanoplots de silicium.

- Etape 1 : Dans la première étape, après quelques secondes de dépôt, aucun nanoplot n'est observable. Cette étape est communément nommée temps d'incubation, elle correspond à une période où seule la nucléation a lieu formant ainsi de petits nucléi (moins d'un nanomètre de rayon) [53]. Il s'agit en fait de la durée nécessaire pour que les premiers nucléi, stables et observables par les outils de caractérisation actuels, se forment.
- Etape 2 : Dans la deuxième étape, la nucléation et la croissance ont lieu en parallèle, des nucléi croissent pendant que d'autres naissent, ainsi la densité et le rayon des nanoplots augmentent.
- Etape 3 : Lors de la troisième étape, courte période, la croissance des nanoplots domine, la nucléation devient quasiment nulle car les molécules incidentes se dirigent préférentiellement vers les nanoplots en croissance. Dans cette étape, la densité demeure constante alors que la taille des nanoplots augmente.
- Etape 4 : Enfin, la dernière étape correspond à la coalescence des nanoplots de silicium, c'est-à-dire qu'ils se lient les uns aux autres jusqu'à former une couche continue ; la densité des nanoplots diminue rapidement alors que leur taille augmente aussi très vite.

Les durées de dépôt influent directement sur la reproductibilité et l'uniformité du dépôt, plus elles sont longues plus le procédé sera reproductible et uniforme sur l'ensemble du réacteur et sur le rayon des wafers [35,49]. Cependant, l'étape de coalescence ne doit surtout pas être atteinte pour l'application aux mémoires non volatiles. Nous allons à présent nous intéresser à ces différentes conditions qui influent sur les caractéristiques des nanoplots.

Dépôt à partir de SiH_4 pur

Les dépôts LPCVD de nanoplots de silicium sur SiO_2 ont été réalisés principalement à partir de silane pur, SiH_4 [22,23,26,30,34,35,49,51,52]. Ces dépôts ont surtout concerné des gammes en températures comprises entre 540 et 700°C avec des pressions opératoires associées comprises entre 0,02 et 0,2 Torr. En effet, la gamme de pression opératoire ne doit pas excéder une pression critique pour éviter le risque de poudrage dans la phase homogène qui entraînerait une perte d'uniformité du dépôt de nanoplot. Les durées de dépôt pour ces conditions sont comprises entre 5 et 100 secondes selon les cas.

Ces différentes études de dépôts LPCVD sur substrat SiO_2 à partir de silane pur sont regroupées dans le tableau 2.2, dans lequel nous avons recensé les principaux résultats expérimentaux de ces études.

Références	Conditions opératoires de dépôt		Résultats expérimentaux
	Nature du substrat / épaisseur	Températures (°C) Pressions (Torr) Durées (s)	
Miyazaki *et al.* [22]	Traité HF et non / 2,5 nm	560-700 0,02-0,2 60-90	→ NP hémisphériques → ~10^{12} NP/cm^2 sur substrat traité HF et ~10^{11} NP/cm^2 sur substrat non traité
Baron *et al.* [23]	Non traité / 2 nm	570-610 0,035-0,2 *	→ Densité maximum 6,5.10^{11} NP/cm^2 → diamètre moyen ~ 5 nm
Cocheteau *et al.* [30,49]	Traité HF et non traité / 5 nm	500-610 0,035-0,2 7-35 (s)	→ ~10^{12} NP/cm^2 sur substrat traité HF et ~10^{11} NP/cm^2 sur substrat non traité → Diamètre moyen ~ 6-10 nm → Mauvaises uniformité et reproductibilité des dépôts
Nakagawa *et al.* [34]	Traité HF et non traité / 2-10 nm	500-650 0,2 12-60	→ NP hémisphériques → ~10^{11} NP/cm^2 sur substrat traité HF et ~10^{10} NP/cm^2 sur substrat non traité → diamètre moyen ~ 10 sur substrat traité HF et ~ 15 sur substrat non traité
Mazen *et al.* [26,35]	Traité HF et non traité / 7 nm	580-620 0,035-0,2 7-20	→ NP hémisphériques → ~10^{12} NP/cm^2 sur substrat traité HF et ~10^{11} NP/cm^2 sur substrat non traité → Diamètre moyen ~ 6-10 nm
Darma *et al.* [51]	Traité HF / 10 nm	560 0,5 60	→ NP hémisphériques → densité ~ 1,5.10^{11} NP/cm^2
Makihara *et al.* [52]	Traité par un plasma Ar puis de H_2 / 4 nm	540 0,2 *	→ densité ~ 10^{11} NP/cm^2

Tableau 2.2 : Dépôts LPCVD sur SiO_2 à partir de silane pur pour des conditions opératoires conventionnelles de la littérature [22,26,30,34,35,49,51,52]. Le symbole * indique que des données expérimentales ne sont pas données par les auteurs et NP signifie nanoplots.

Dans ces études, la durée de dépôt est certainement le paramètre dont l'influence est la plus visible sur la densité et la taille des nanoplots.

Influence de la durée de dépôt :

Pour Kajikawa et Noda [53], durant la période d'incubation, le dépôt est plus lent que durant la formation d'un film continu et la vitesse de dépôt augmente exponentiellement avec le temps de dépôt. Ceci signifie que le matériau déjà déposé exalte le dépôt comme dans un processus auto catalytique.

Nicotra *et al.* [50], ont analysé la formation de nanoplots de silicium par EFTEM (de l'anglais Energy Filtered TEM). Ils ont montré que l'étape 2 prédomine lors de la formation de nanoplots.

Enfin, ces auteurs ont montré que la densité des nanoplots augmente avec la durée de dépôt jusqu'à une valeur maximale voisine de quelques 10^{12} NP/cm^2.

Influence de la température :

Mazen *et al.* [35] ont montré que pour une pression et une durée de dépôt fixée, la densité de nanoplots varie de manière non linéaire avec la température, Fig.2.15 (a). A l'opposé, la croissance varie linéairement avec la température, comme on peut l'observer sur l'évolution du diamètre des nanoplots, Fig.2.15 (a). De ce fait, plus la température est forte et plus la coalescence survient rapidement.

Par ailleurs, rappelons que la hausse de température tend à augmenter la déshydroxylation du substrat, c'est-à-dire la reformation de ponts siloxanes à partir des liaisons silanols. La diminution du nombre de sites silanols ne peut être que défavorable à la nucléation, il s'agit certainement du phénomène qui entraîne la diminution de la densité sur la Fig.2.15 (a) à partir de 590°C.

Influence de la pression totale ou pression partielle en silane :

L'augmentation de la pression permet à la cinétique de nucléation d'augmenter de manière plus rapide que la cinétique de croissance, Fig.2.15 (b). Ainsi, plus la pression est élevée et plus la densité de nanoplots déposés est forte.

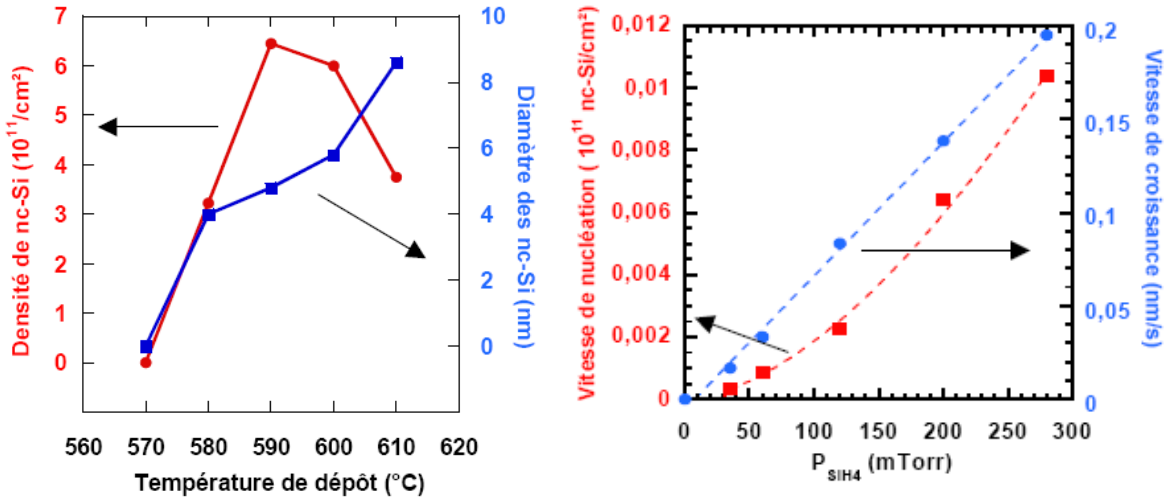


Figure 2.15 : Influence des conditions opératoires sur le dépôt de nanoplots à partir de silane pur, (a) influence de la température de dépôt à la pression de 0,2 Torr fixée et pour un dépôt de 15 s et (b) influence de la pression à température fixée, 600°C et une durée de dépôt ajustée pour obtenir une épaisseur équivalente de 4 nm [35].

Ainsi, l'obtention de forte densité de nanoplots nécessite l'utilisation de fortes pressions [22,30,35,49]. La densité peut être donc contrôlée davantage par ce paramètre opératoire plutôt que par la température comme nous l'observons sur la Fig.2.16.

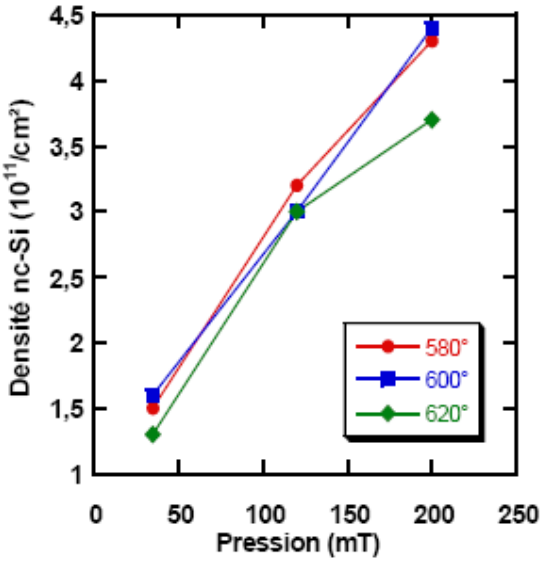


Figure 2.16 : Influence de la pression opératoire sur la densité de nanoplots déposés pour 3 températures différentes, 580, 600 et 620°C et une durée de dépôt ajustée pour obtenir une épaisseur équivalente de 4 nm [35].

Influence du débit d'entrée en silane :

Lorsque le débit en silane diminue, la densité de nanoplots augmente alors que leurs rayons moyens diminuent. Ces évolutions sont plus prononcées au bas du réacteur que vers le haut. En effet, les hétérogénéités augmentent quand le débit diminue, puisque la déplétion du SiH_4 augmente le long du réacteur.

En conséquence, l'augmentation du débit en silane permet d'augmenter l'uniformité tout en contribuant à la diminution de la densité et à l'augmentation du rayon moyen. Les forts débits favorisent la croissance au détriment de la nucléation puisque l'arrivée de molécules SiH_4 au niveau des wafers est exaltée et donc sa vitesse de dépôt est augmentée.

Impact des conditions opératoires sur l'uniformité et la reproductibilité des dépôts :

Cocheteau *et al.*, ont réalisé une étude sur l'uniformité des dépôts dans un réacteur industriel LPCVD tel que décrit sur la Fig.1.12 [30,49]. Leur conclusion est que les faibles durées de dépôts, inférieures à 100 secondes et souvent voisines de 20 secondes, ne permettent pas d'obtenir un dépôt uniforme sur la charge du réacteur et sur le rayon des wafers comme on peut le constater sur la Fig.2.17 issue des travaux de Mazen *et al.* [35] réalisés avec le que celui utilisé par Cocheteau. En plus des courtes durées, Cocheteau *et al.*, indiquent que les faibles flux d'injection de gaz (débit en silane) et les fortes pressions partielles en silane sont également des facteurs défavorisant l'uniformité des dépôts. Les faibles flux gazeux entraînent une augmentation de la densité, de manière prononcée en bas du réacteur, ce qui conduit à la baisse de l'uniformité. Par contre, une augmentation de la pression partielle en silane favorise la densité de nanoplots seulement pour la seconde moitié du réacteur (partie haute) et permet une augmentation du rayon moyen des nanoplots seulement pour la première partie du réacteur (partie basse). Cette évolution implique qu'à l'entrée du réacteur la densité de nanoplots a atteint une valeur maximum et que la matière qui arrive contribue alors au régime de croissance alors que pour la zone haute du réacteur où la déplétion du silane est plus grande, le régime de nucléation n'a pas encore atteint son maximum, ce qui permet alors à la matière qui arrive d'augmenter la nucléation. La même

tendance a été observée dans la zone haute du réacteur lorsque la durée de dépôt est augmentée [30,49].

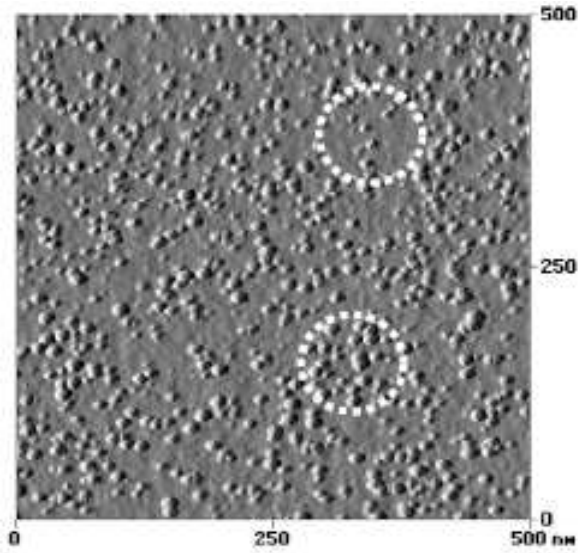


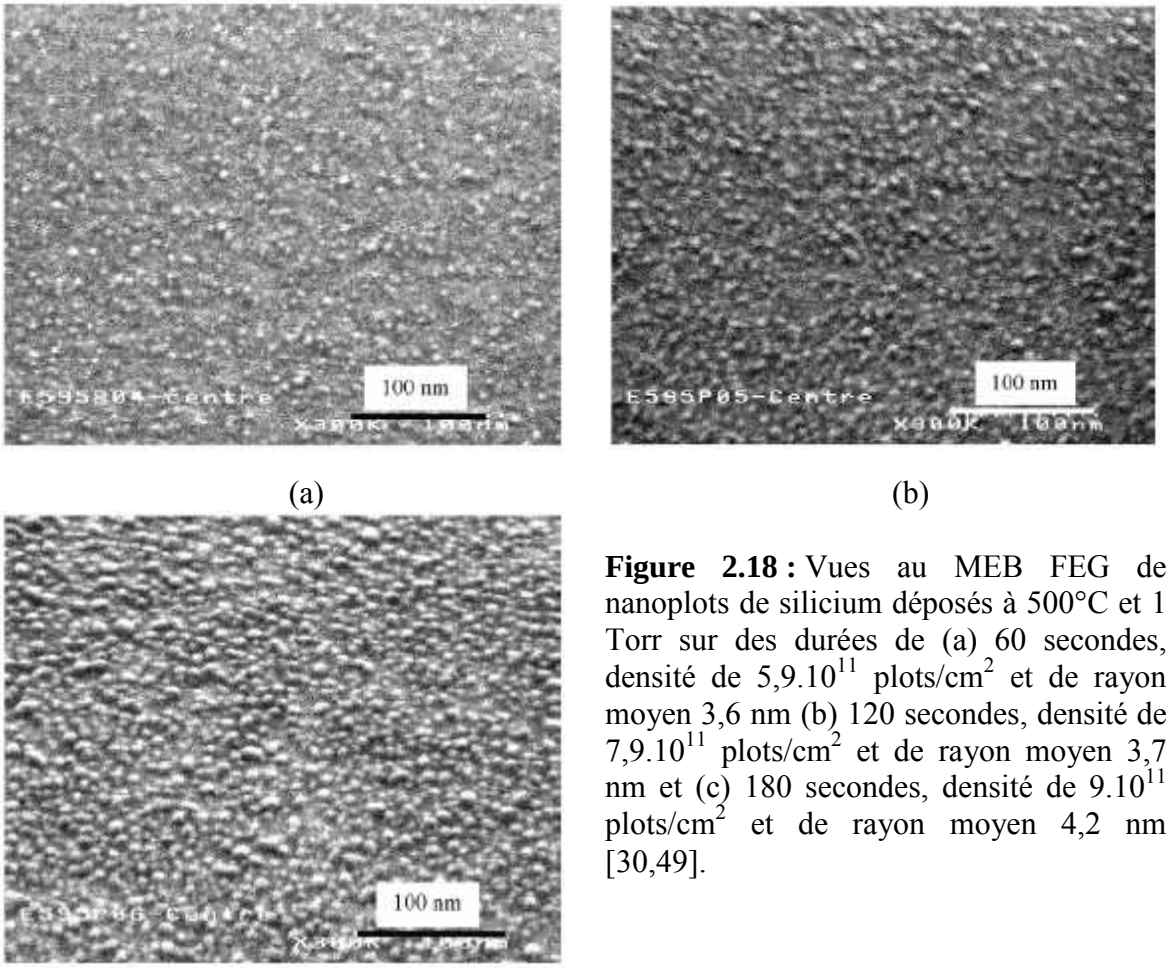
Figure 2.17 : Image AFM de nanoplots de silicium déposés sur SiO_2 sur une courte durée montrant l'inhomogénéité des dépôts, les cercles en pointillés indiquent les zones de fortes et de faibles densités [35].

De plus, avec des durées aussi courtes la reproductibilité des dépôts n'est pas idéale. Pour améliorer les critères indispensables, dans une perspective d'industrialisation, de reproductibilité et d'uniformité des dépôts à partir de silane pur, Cocheteau *et al.* ont alors proposé des conditions opératoires originales, des faibles températures et des fortes pressions, visant à augmenter la durée des dépôts [30,49]. Ces dépôts ont été réalisés pour une gamme de températures comprises entre 500 et 550°C avec des pressions opératoires comprises entre 0,5 et 1 Torr.

Ces conditions originales ont permis sur des substrats prétraités au HF l'obtention de dépôts avec des densités aussi hautes que 9.10^{11} plots/cm^2 pour une température de 500°C et une pression totale de 1 Torr sur une durée de 180 secondes, Fig. 2.18 (c).

Ainsi, avec des durées de dépôts plus longues, grâce à des pressions plus fortes et des températures basses, de l'ordre de 500°C, ces auteurs ont montré que le critère d'uniformité sur charge des dépôts pourrait être amélioré.

Ces conditions originales de dépôt ouvrent la voie vers une optimisation du procédé LPCVD à partir de silane pur pour la fabrication industrielle de nanoplots de silicium. Cependant toutes ces études n'apportent pas d'explications claires sur les mécanismes régissant les étapes de nucléation et de croissance.



(a) (b)

(c)

Figure 2.18 : Vues au MEB FEG de nanoplots de silicium déposés à 500°C et 1 Torr sur des durées de (a) 60 secondes, densité de $5{,}9.10^{11}$ plots/cm^2 et de rayon moyen 3,6 nm (b) 120 secondes, densité de $7{,}9.10^{11}$ plots/cm^2 et de rayon moyen 3,7 nm et (c) 180 secondes, densité de 9.10^{11} plots/cm^2 et de rayon moyen 4,2 nm [30,49].

Dépôt à partir de SiH_4 dilué dans un gaz porteur (He, H_2 ou N_2)

Pour augmenter les durées de dépôt, certaines équipes ont réalisé des dépôts en diluant le silane dans un gaz neutre, l'hydrogène [26], l'azote [49] ou encore l'hélium [21], afin de réduire les vitesses de dépôt.

Dès 1996, Nakajima *et al.* [21], ont réalisé des dépôts allant jusqu'à 90 secondes en utilisant un gaz porteur, de l'hélium dans leur cas. Cependant, pour les conditions qu'ils ont utilisées, soient une température de 620°C et une pression de 0,22 Torr, le temps de dépôt optimum trouvé est de 60 secondes ; au-delà de 75 secondes, ils ont observé que les nanoplots coalescent et à partir de 90 secondes un film continu commence à se former, Fig.2.19.

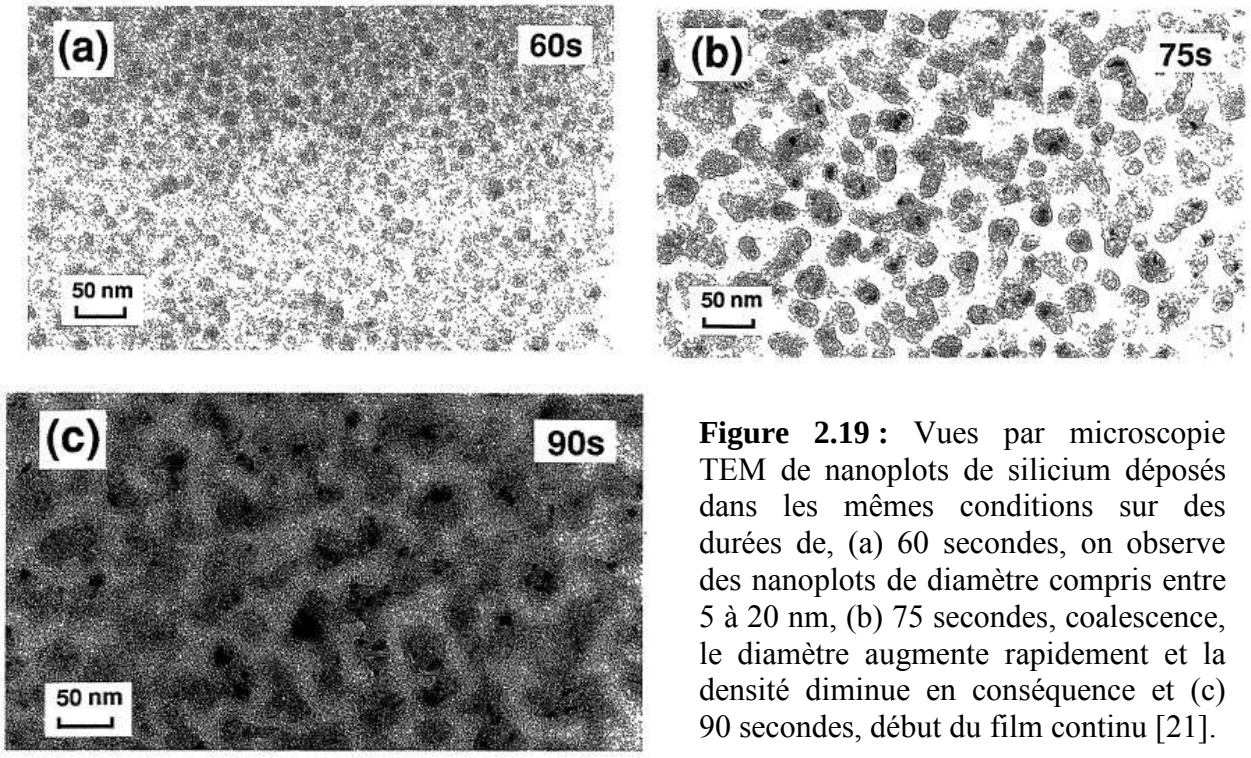
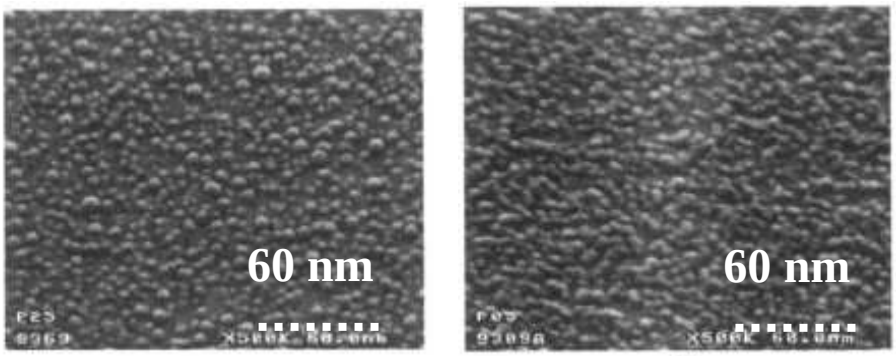


Figure 2.19 : Vues par microscopie TEM de nanoplots de silicium déposés dans les mêmes conditions sur des durées de, (a) 60 secondes, on observe des nanoplots de diamètre compris entre 5 à 20 nm, (b) 75 secondes, coalescence, le diamètre augmente rapidement et la densité diminue en conséquence et (c) 90 secondes, début du film continu [21].

Mazen *et al.* [26], ont quant à eux étudié l'influence d'une dilution du silane avec du dihydrogène, H_2. Ils ont ainsi pu multiplier par six les durées de dépôt par rapport à l'utilisation de silane pur en passant de 7 à 45 secondes de dépôt. Notons également que ces augmentations des durées de dépôt sont directement liées à une diminution de la vitesse de dépôt et se produisent aussi bien sur une surface SiO_2 non traitée que sur une surface SiO_2 traitée avec HF. La morphologie des nanoplots et leur densité restent les mêmes selon dilution ou pas avec du dihydrogène. Ainsi des densités voisines de $1{,}5.10^{12}$ plots/cm^2 ont pu être obtenues, à une température de 600°C et une pression totale de 0,2 Torr, avec ou sans dilution, Fig.2.20.



(a) (b)

Figure 2.20 : Vues MEB de nanoplots de silicium déposés sur des substrats de SiO_2 traités par HF à 600°C et 0,2 Torr (a) en silane pur, 7 secondes de dépôt et (b) avec dilution avec H_2, 45 secondes de dépôt ; dans les deux cas, la densité est proche de $1{,}5.10^{12}$ plots/cm^2 [26].

Ces temps de dépôts plus longs grâce à l'utilisation de H_2 comme gaz porteur permettent ainsi l'amélioration de la reproductibilité des dépôts [26].

L'utilisation d'azote comme gaz porteur [49] permet également d'augmenter les durées de dépôt mais l'étude de son influence sur l'élaboration de nanoplots n'est pas aboutie.

Les différentes conclusions sur l'influence des gaz porteurs ne sont pas clairement données et aucune étude de comparaison sur ces différents gaz n'a été faite. Il apparaît donc ici une problématique à étudier dans la suite de notre travail puisque l'utilisation de gaz porteurs est une voie prometteuse pour l'amélioration de la reproductibilité et de l'uniformité des dépôts de nanoplots.

Dépôt à partir de Si_2H_6 ou de Si_3H_8

Les dépôts LPCVD de nanoplots de silicium sur SiO_2 ont également été réalisés à partir d'autres espèces dérivées du silane telles que le disilane, Si_2H_6, ou le trisilane, Si_3H_8, connu également sous le nom de Silcore® [29].

Pour ces dépôts à partir de Si_2H_6 et de Si_3H_8, une gamme de températures de 300 à 325°C et une gamme de pressions totales comprises entre 0,075 et 7,5 Torr ont été testées. La durée de dépôt utilisée a été de 10 minutes. Cette étude a montré que la densité la plus forte, $1{,}9.10^{12}$ plots/cm^2, était obtenue pour les dépôts à partir de trisilane, Si_3H_8, avec une pression opératoire optimale de 0,75 Torr, voir la Fig.2.13. D'après ces auteurs, cette forte densité est due au fait que la décomposition thermique du trisilane favorise la création d'espèces insaturées telles que le silylène, SiH_2, qui sont très réactives sur les surfaces de dépôt, même celles composées de SiO_2. Cette étude de 2007 paraît très intéressante, puisqu'elle engendre un faible budget thermique et de fortes densités de nanoplots de diamètre moyen de 5,4 nm, ce qui est intéressant pour les nouvelles générations de mémoires non volatiles. Cependant, les exigences industrielles, telles que le coût de ces précurseurs, ne sont pas satisfaites par cette voie d'élaboration.

Dépôt à partir de SiH_4 puis de SiH_2Cl_2 : procédé en deux étapes

Lors d'observations des dépôts de nanoplots à partir de silane pur, par des techniques de caractérisation permettant l'évaluation de leurs tailles, il est apparu que la dispersion en taille est assez importante. En effet, comme la nucléation a lieu *a priori* sur toute la durée du dépôt, celui-ci est constitué aussi bien de nanoplots de petites tailles, nés à la fin du dépôt, que de nanoplots beaucoup plus gros, nés au début du dépôt. Afin de réduire cette dispersion en taille, une solution est de contrôler séparément les mécanismes de nucléation et de croissance.

Dans cette perspective, Mazen *et al.*, ont proposé un procédé en deux étapes en utilisant dans un premier temps du silane, SiH_4, comme gaz précurseur et dans un deuxième temps du dichlorosilane Si_2HCl_2 [27,35,49], voir le schéma de la Fig.2.21.

La première étape engendre surtout des phénomènes de nucléation ; le dépôt est réalisé avec du silane dilué dans du dihydrogène pour augmenter le temps de dépôt jusqu'à 45 secondes. La formation de nanoplots de taille inférieure à 1 nm est alors observée.

La deuxième étape suscite uniquement des phénomènes de croissance des petits nanoplots créés dans la première étape. Du dichlorosilane SiH_2Cl_2 est utilisé comme gaz précurseur à cause de sa sélectivité accrue sur le silicium par rapport au SiO_2. Il est également associé à du dihydrogène pour augmenter le temps de dépôt, jusqu'à 10 minutes. Ainsi en modifiant la durée de cette seconde étape de dépôt, il est possible de contrôler la taille des nanoplots.

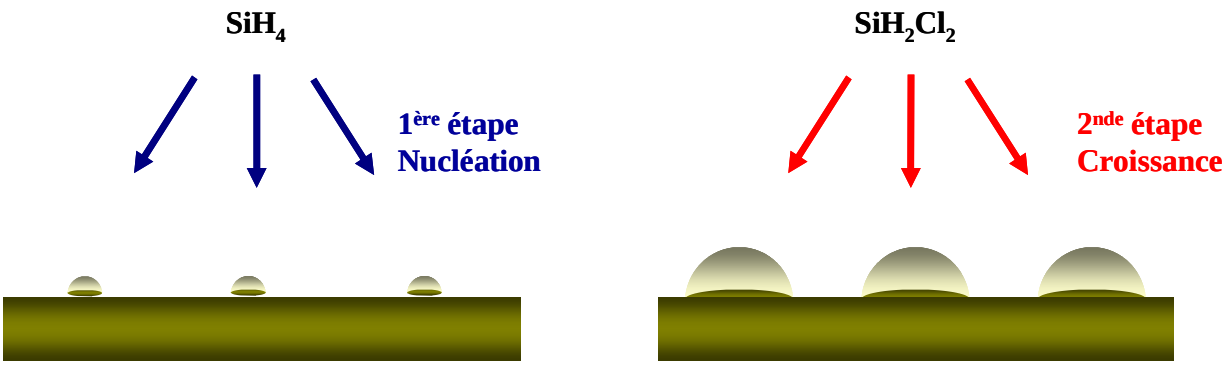


Figure 2.21 : Schéma du procédé en deux étapes.

Ce procédé de dépôt a été étudié pour les deux étapes sur une gamme de température comprise entre 550 et 650°C et pour une pression totale de 20 Torr et une gamme de pressions partielles des deux gaz précurseurs, SiH_4 et SiH_2Cl_2, comprises entre 0,035 et 0,2 Torr.

Le dichlorosilane, pour des pressions totales supérieures ou égales à 20 Torr, se décompose très rapidement en phase homogène suivant la réaction suivante [54] :

$$SiH_2Cl_{2\,(g)} \rightarrow SiCl_{2\,(g)} + H_{2\,(g)} \qquad (1)$$

Où (g) désigne une espèce de la phase homogène. Le chlorure de silicium, $SiCl_2$, contribue majoritairement à la croissance du silicium en s'adsorbant à la surface suivant la réaction de décomposition suivante :

$$SiCl_{2\,(g)} \rightarrow SiCl_{2\,(adsorbé)} \qquad (2)$$
$$SiCl_{2\,(adsorbé)} + H_{2\,(g)} \rightarrow Si_{(solide)} + 2HCl_{(g)} \qquad (3)$$

Pour des pressions totales inférieures à 20 Torr, le mécanisme conduisant au dépôt est le suivant [55] :

$$SiH_2Cl_{2\,(g)} \rightarrow SiHCl_{(g)} + HCl_{(g)} \qquad (4)$$
$$SiHCl_{(g)} \rightarrow SiHCl_{(adsorbé)} \qquad (5)$$
$$SiHCl_{(adsorbé)} \rightarrow Si_{(solide)} + HCl_{(g)} \qquad (6)$$

La sélectivité du dichlorosilane sur le silicium peut être expliquée par la gravure préférentielle du silicium sur les sites de surface du SiO_2 par l'acide chlorhydrique, HCl. Ainsi, la cinétique d'adsorption du dichlorosilane sur le substrat SiO_2 sera très lente. Au contraire, le dichlorosilane par l'intermédiaire du SiHCl ou du $SiCl_2$ selon la pression opératoire se chimisorbe beaucoup plus rapidement sur une surface recouverte d'atomes de silicium. Le régime de nucléation lors de l'usage de ce précurseur est de ce fait très lent.

Avec ce mécanisme de dépôt en deux étapes, on observe beaucoup moins de nanoplots de petites tailles ; ainsi la dispersion en taille est beaucoup plus faible que pour un dépôt simple en une étape. Sur la Fig.2.22, Mazen *et al.* ont réalisé une comparaison de dispersions en taille obtenues pour un procédé simple et un procédé en deux étapes. Le procédé simple, en silane dilué avec H_2, a été réalisé avec une pression partielle en silane de 0,06 Torr, une température de 600°C et une durée de dépôt de 180 secondes, Fig. 2.22 (a). Le procédé en deux étapes a été réalisé avec pour première étape un dépôt en silane dilué avec H_2, une pression partielle du silane de 0,2 Torr, une température de 600°C pendant 10 secondes et en deuxième étape, un dépôt en dichlorosilane dilué avec H_2, une pression partielle de 0,06 Torr,

une température de 650°C pendant 10 minutes, Fig.2.22 (b). Cette comparaison montre bien que le procédé en deux étapes engendre une dispersion en taille plus réduite. Cependant, ce procédé a été mis en œuvre dans un réacteur RPCVD (Reduced Pressure CVD), réacteur CVD à pression réduite, monoplaque et à parois froides qui ne permet une fabrication industrielle des nanoplots. Cocheteau *et al.*, ont alors étudié ce procédé dans un réacteur LPCVD contenant 170 plaques à traiter, mais ils ne sont pas parvenus à reproduire les résultats de Mazen *et al.* [49]. Dans leur étude, Cocheteau *et al.* n'ont pas pu utiliser de gaz porteur lors des dépôts. Il est probable que le fait de ne pas utiliser de dihydrogène comme gaz porteur et son impact sur la durée de dépôt peuvent expliquer cette différence de résultats. Malgré le fort intérêt apporté par ce procédé, il apparaît que des études supplémentaires restent à faire pour optimiser l'utilisation du dichlorosilane lors de la deuxième étape, principalement pour son utilisation dans un réacteur industriel à parois chaudes LPCVD.

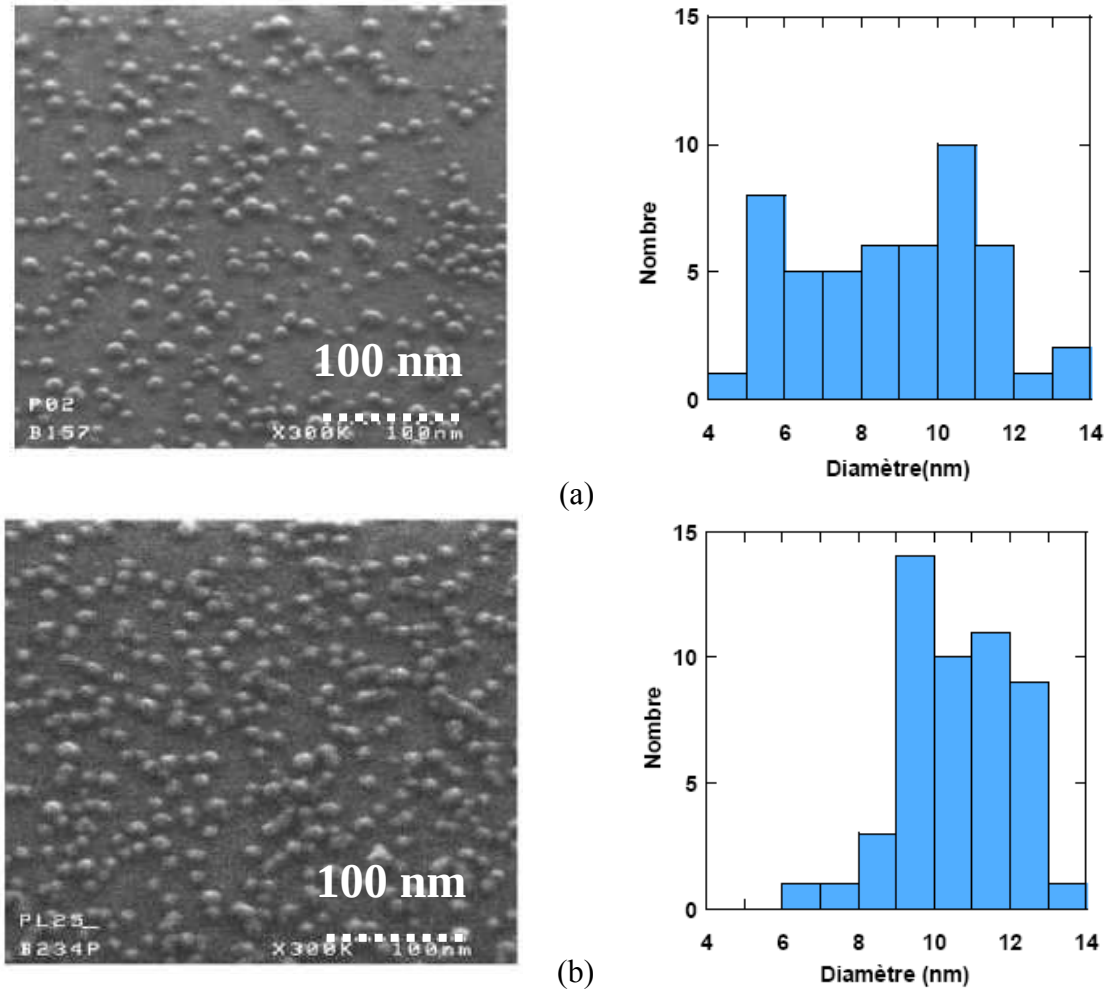


Figure 2.22 : Vues MEB de nanoplots de silicium déposés (a) par le procédé en une étape, à partir de silane dilué dans de l'hydrogène et (b) par le procédé en deux étapes, silane dilué puis dichlorosilane dilué. Les densités de nanoplots sont de $2{,}7.10^{11}$ (a) et $3{,}2.10^{11}$ plots/cm^2, leur diamètre moyen est de 9 nm (a) et de 11 nm (b). En face de chaque vue, la distribution en taille des nanoplots mesurée sur un échantillon de 50 nanoplots [27,35].

Zone de capture autour des nanoplots

Une étude expérimentale des dépôts de nanoplots dans un réacteur RTCVD a mis en évidence l'existence d'une zone de capture, Fig.2.23, autour des nanoplots en formation, d'un rayon moyen de 3 nm autour des nanoplots [56]. Dans cette zone, aucun autre nanoplot n'est observable, Puglisi *et al.* ont supposé que les molécules qui frappent la surface dans cette zone diffusent préférentiellement vers les nanoplots déjà en formation plutôt que de former de nouveaux nucléi. Ce phénomène a été observé aussi bien sur un substrat SiO_2 ayant subi un traitement HF que sur un substrat n'ayant pas subi de prétraitement. Cette zone de capture renforce l'idée de la forte influence du substrat et des interactions méconnues entre les précurseurs gazeux et les sites de surface.

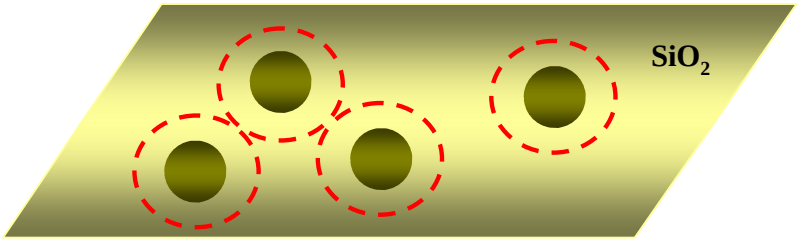


Figure 2.23 : Schéma de la zone de capture, cercles en pointillés, autour des nanoplots.

Nous avons vu que les études de dépôt à partir de silane pur n'indiquent pas clairement quels sont les mécanismes qui régissent les étapes de nucléation et de croissance. De même, les études sur l'influence des gaz porteurs n'apportent pas d'explications claires. D'une manière générale, les mécanismes impliquant le temps d'incubation observé au début du dépôt et la nucléation préférentielle sur les substrats traités par HF ne sont pas expliqués dans ces études expérimentales. La connaissance de ces mécanismes est cependant indispensable pour prédire l'évolution d'un dépôt en fonction des différents paramètres opératoires. Un objectif optimal d'élaboration serait alors le contrôle des caractéristiques, telles que la densité, le diamètre moyen et la répartition sur le substrat des nanoplots lors du dépôt.

Ces problématiques ont fait l'objet d'études de modélisation des dépôts de nanoplots ; dans la prochaine section nous allons analyser ces différents travaux théoriques.

Partie 3

La modélisation au service de l'élaboration

V Modélisation du dépôt de Si sur SiO_2

L'élaboration de nanoplots de silicium dans un réacteur LPCVD met en jeu de nombreux mécanismes physico-chimiques. Afin de maîtriser et d'optimiser ce dépôt, il est indispensable de comprendre les mécanismes responsables de la formation des nanoplots. Dans cette section, nous allons analyser dans quelle mesure la modélisation peut nous aider dans cette entreprise. Dans un tel réacteur nous avons vu que des gaz précurseurs sont injectés pour réaliser le dépôt, ces espèces chimiques sont alors transportées par convection dans l'enceinte du réacteur et diffusent entre les plaquettes où ont lieu les dépôts de nanoplots. La modélisation de ces transferts réactifs et du dépôt de silicium nécessite alors la connaissance des lois cinétiques associées aux différentes réactions chimiques dans les conditions opératoires utilisées en LPCVD.

V.1- Les lois de cinétiques chimiques dans le procédé LPCVD

Dans ce paragraphe, nous allons recenser les mécanismes chimiques et les lois cinétiques associées dans le cas du dépôt LPCVD de silicium à partir de silane de la littérature.

V.1.a- Réactions en phase homogène

En LPCVD, comme décrit dans la section II, les réactions chimiques sont activées thermiquement. En phase homogène, cette activation se traduit par la dissociation du silane, phénomène communément appelé pyrolyse. La réaction de décomposition du silane est la suivante :

$$SiH_4 \leftrightarrow SiH_2 + H_2 \qquad (R1)$$

Le mécanisme de décomposition du silane a été largement étudié dans la littérature [57-65]. La formation de silylène, SiH_2, est à l'origine de nombreuses réactions chimiques en phase gazeuse, du type de (R2). Il est aujourd'hui établi que plus l'ordre des espèces polysilanes Si_nH_{2n+2} est fort, plus leur concentration est faible [49].

$$SiH_2 + Si_nH_{2n+2} \leftrightarrow Si_{n+1}H_{2n+4} \qquad (R2)$$

Il convient alors de choisir le mécanisme réactionnel adéquat aux conditions de dépôt et de négliger ou pas certaines réactions en fonction de la précision désirée.

Avant de présenter les divers travaux de la littérature, rappelons que :

Les lois de cinétiques chimiques sont connues pour être dépendantes de la température de manière exponentielle mais elles suivent également une variation bien connue en fonction de la pression, voir la Fig.3.1. A basse pression, les constantes cinétiques varient de manière importante avec la pression, suivant une loi de type non Arrhénius :

$$K_{Réaction} = A \times P^{\alpha} \times e^{\frac{-B}{RT}} \qquad \text{en } s^{-1}\text{, où A, } \alpha \text{ et B représentent des constantes.} \qquad (3.1)$$

À forte pression, les constantes cinétiques deviennent indépendantes de la pression, suivant une loi de type Arrhénius :

$$K_{Réaction} = A \times e^{\frac{-B}{RT}} \qquad \text{en } s^{-1}\text{, où A et B représentent des constantes.} \qquad (3.2)$$

Dans la zone intermédiaire entre les basses et les fortes pressions, appelée zone de « Fall-off » (en français « chute »), l'élaboration des lois cinétiques réclament la connaissance de plus de paramètres en fonction des conditions opératoires.

En LPCVD, nous nous situons dans la zone de basse pression.

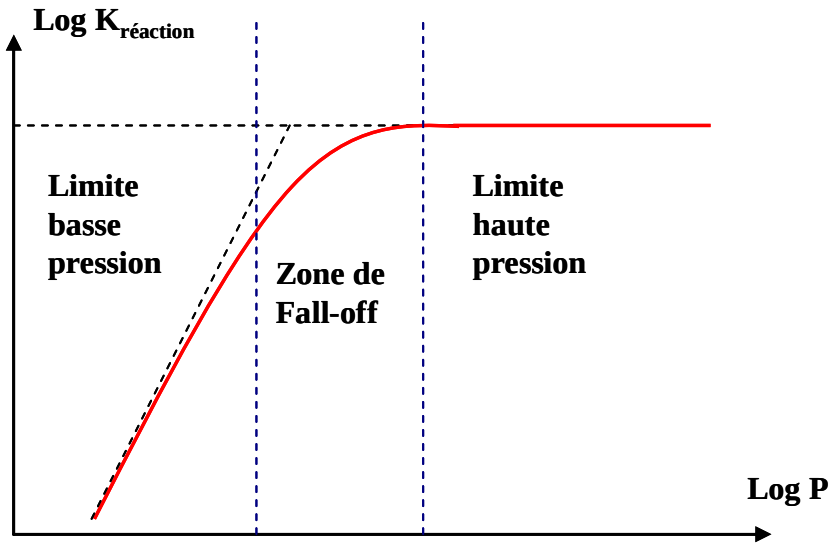


Figure 3.1 : Représentation schématique de la dépendance de la constante de réaction K en fonction de la pression en échelle logarithmique pour une réaction unimoléculaire ou sa réaction inverse de recombinaison, ie. Pour AB + (M) → A + B + (M).

Mécanisme de Coltrin *et al.*

De nombreux auteurs ont établi leur mécanisme cinétique en phase gazeuse en utilisant le mécanisme défini par Coltrin *et al.* [57,58]. Ce mécanisme, déterminé à partir de mesures expérimentales, comporte 17 espèces et 27 réactions réversibles. Cependant, il a été établi pour une gamme de pression comprise entre 5 et 760 Torr, soit une gamme trop élevée par rapport aux conditions de dépôt que nous considérons. Ce mécanisme ne peut donc pas

être retenu dans cette étude.

Mécanisme de Meyerson et Jasinski

Meyerson et Jasinski, ont considéré une réaction de décomposition du silane irréversible pour une gamme de températures comprises entre 800 et 1500 K et une gamme de pressions opératoires très large de 10^{-3} à 10^{8} Torr [59]. Cependant, les études suivantes ont toutes confirmé le caractère réversible de la réaction de pyrolyse du silane (R1) [58,60-65]. Nous ne retiendrons donc pas cette étude.

Mécanisme de Kleijn

Le mécanisme de Kleijn élaboré de manière théorique implique 6 espèces et 5 réactions réversibles [60]. Il regroupe 4 espèces saturées en électrons, c'est-à-dire stables, SiH_4, Si_2H_6, Si_3H_8 et H_2 et 2 espèces insaturées en électrons, donc instables, SiH_2 et Si_2H_4. Les lois cinétiques associées ont été établies pour des températures comprises entre 300 et 1100 K et des pressions allant de 1 à 10 Torr. Les constantes cinétiques sont de type non Arrhénius, puisqu'elles sont dépendantes de la pression.

Constantes de décomposition (s^{-1})	Réactions	Constantes de formation ($m^3.mol^{-1}.s^{-1}$)
$k_d = 5{,}1.10^{8} \times P \times e^{\frac{-220.10^3}{RT}}$	$SiH_4 \leftrightarrow SiH_2 + H_2$	$k_f = 2{,}6 \times P \times e^{\frac{14.10^3}{RT}}$
$k_d = 4{,}4.10^{10} \times P^{0,5} \times e^{\frac{-180.10^3}{RT}}$	$Si_2H_6 \leftrightarrow SiH_2 + SiH_4$	$k_f = 1.10^{3} \times P^{0,5} \times e^{\frac{35.10^3}{RT}}$
$k_d = 4{,}7.10^{14} \times P^{\frac{1}{3}} \times e^{\frac{-220.10^3}{RT}}$	$Si_3H_8 \leftrightarrow Si_3H_6 + H_2$	$k_f = 1{,}8.10^{7} \times P^{\frac{1}{3}}$
$k_d = 8.10^{11} \times P^{0,5} \times e^{\frac{-221.10^3}{RT}}$	$Si_2H_4 \leftrightarrow 2SiH_2$	$k_f = 1{,}5.10^{4} \times P^{0,5} \times e^{\frac{70.10^3}{RT}}$
$k_d = 2{,}1.10^{10} \times P^{0,5} \times e^{\frac{-193.10^3}{RT}}$	$Si_2H_6 \leftrightarrow Si_2H_4 + H_2$	$k_f = 1{,}2.10^{2} \times P^{0,5} \times e^{\frac{-34.10^3}{RT}}$

Tableau 3.1 : Mécanisme réactionnel en phase homogène de Kleijn [60].

La vitesse de réaction est alors calculée de la manière suivante :

$$V_{Réaction} = k_d \times \prod_{Réactifs} [Réactifs] - k_f \times \prod_{Produits} [Produits] \text{ en mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1} \qquad (3.3)$$

Où [Réactifs] et [Produits] sont les concentrations molaires respectives des réactifs et des produits de la réaction.

Mécanisme de Communal et Cordier

Ce mécanisme a été élaboré de manière théorique pour des pressions opératoires inférieures à 1 Torr et des températures comprises entre 773 et 843 K [61-63].

Constantes de décomposition (s^{-1})	Réactions	Constantes de formation ($m^3.mol^{-1}.s^{-1}$)
$k_d = 7{,}14.10^7 \times P \times e^{\frac{-197{,}1.10^3}{RT}}$	$SiH_4 \leftrightarrow SiH_2 + H_2$	$k_f = 2.10^2 \times P \times e^{\frac{900.10^3}{RT}}$
$k_d = 6{,}41.10^{10} \times P \times e^{\frac{-184{,}97.10^3}{RT}}$	$SiH_2 + SiH_4 \leftrightarrow Si_2H_6$	si $P \leq 0{,}1$ Torr : $k_f = 1{,}9.10^7 \times P \times e^{\frac{27{,}8.10^3}{RT}}$ si $P \geq 0{,}1$ Torr : $k_f = 2{,}83.10^3 \times P^{0{,}4} \times e^{\frac{21{,}07.10^3}{RT}}$
$k_d = 4{,}9.10^{11} \times P \times e^{\frac{-222{,}41.10^3}{RT}}$	$Si_2H_6 \leftrightarrow H_3SiSiH + H_2$	$k_f = 40 \times P \times e^{\frac{106{,}98.10^3}{RT}}$
$k_d = 4{,}9.10^{15} \times e^{\frac{-221{,}5.10^3}{RT}}$	$SiH_2 + Si_2H_6 \leftrightarrow Si_3H_8$	$k_f = 7{,}08.10^6 \times e^{\frac{-1{,}613.10^3}{RT}}$
$k_d = 1{,}14.10^{12} \times P^{0{,}8} \times e^{\frac{-177{,}6.10^3}{RT}}$	$Si_3H_8 \leftrightarrow Si_3H_6 + H_2$	$k_f = 3{,}78.10^5 \times P^{0{,}66} \times e^{\frac{-201{,}1.10^3}{RT}}$
$k_d = 1{,}8.10^{13} \times P^{0{,}2} \times e^{\frac{-190{,}23.10^3}{RT}}$	$Si_3H_8 \leftrightarrow SiH_4 + H_3SiSiH$	$k_f = 5{,}2.10^4 \times P^{0{,}25} \times e^{\frac{162{,}19.10^3}{RT}}$
$k_d = 7{,}94.10^{15} \times e^{\frac{-222{,}54.10^3}{RT}}$	$SiH_2 + Si_3H_8 \leftrightarrow Si_4H_{10}$	$k_f = 7{,}08.10^6 \times e^{\frac{-1{,}613.10^3}{RT}}$
$k_d = 3{,}2.10^2 \times P \times e^{\frac{160{,}5.10^3}{RT}}$	$SiH_2 + SiH_2 \leftrightarrow H_2SiSiH_2$	$k_f = 1{,}3.10^3 \times P \times e^{\frac{-225{,}12.10^3}{RT}}$
$k_d = 7{,}34.10^4 \times P^{0{,}23} \times e^{\frac{162{,}19.10^3}{RT}}$	$SiH_2 + H_3SiSiH \leftrightarrow Si_3H_6$	$k_f = 3{,}2.10^{14} \times P^{0{,}67} \times e^{\frac{-226{,}07.10^3}{RT}}$
$k_d = 6{,}18.10^7 \times P \times e^{\frac{-962{,}9.10^3}{RT}}$	$H_3SiSiH \leftrightarrow H_2SiSiH_2$	$k_f = 1{,}49.10^{12} \times e^{\frac{-250{,}21.10^3}{RT}}$

Tableau 3.2 : Mécanisme réactionnel en phase homogène de Communal et Cordier [61-63].

Il fait intervenir 9 espèces chimiques issues de la décomposition du silane selon 10 réactions réversibles. L'étude cinétique regroupe 5 espèces saturées SiH_4, Si_2H_6, $H_2Si{=}SiH_2$, Si_3H_8, Si_4H_{10} et H_2 [61] et 4 espèces insaturées SiH_2, H_3SiSiH, et Si_3H_6 [62,63]. Les constantes cinétiques sont de type non Arrhénius et la pression doit être donnée en Pa.

Mécanisme de Ho *et al.*

Ho *et al.* ont développé des lois cinétiques homogènes qui prennent en compte l'influence de gaz porteurs tels que H_2 ou He sur l'évaluation des constantes cinétiques [64].

Le mécanisme comprend 8 espèces, 5 espèces saturées, SiH_4, Si_2H_6, Si_3H_8 et H_2 et 3 espèces insaturées SiH_2, H_3SiSiH, H_2SiSiH_2 et Si et 10 réactions réversibles. Les constantes cinétiques ont été établies pour les régimes de basses pressions (mTorr), de hautes pressions (centaines de Torr) et de Fall-off, Fig.3.1.

Le principal avantage de ce mécanisme est qu'il permet la prise en compte de l'influence d'un gaz porteur neutre sur la cinétique homogène. Nous avons testé ce mécanisme et nous avons montré que cette prise en compte n'est pas nécessaire avec les conditions opératoires utilisées pour le dépôt de nanoplots en LPCVD. Les lois cinétiques et l'explication sont données en annexe A1.

Mécanisme de Weerts *et al.*

Weerts *et al.* ont établi un mécanisme considérant 6 espèces, 3 espèces saturées SiH_4, Si_2H_6 et H_2 et 3 espèces insaturées SiH_2, H_3SiSiH et H_2SiSiH_2 qui interagissent selon 4 réactions réversibles [65]. Les lois cinétiques associées ont été déterminées de manière empirique en fonction de la dépendance en pression. Ces lois ont été calculées pour des pressions opératoires comprises entre 0,075 et 0,75 Torr et des températures comprises entre 850 et 950 K.

Les constantes cinétiques fournissent des valeurs proches de celles de Communal et Cordier, voir annexe A2.

Choix du mécanisme chimique homogène

Nous avons choisi d'étudier la seule réaction (R1) de décomposition du silane. En effet, dans notre étude nous considèrerons que le silylène, l'espèce insaturée majoritaire, représente l'ensemble des espèces insaturées apparaissant lors des dépôts. Ce point est à nouveau discuté dans le prochain paragraphe. Pour cette réaction, nous utilisons le mécanisme de Communal et Cordier pour des pressions totales inférieures à 1 Torr et pour des pressions supérieures, comprises entre 1 et 10 Torr, nous privilégions le mécanisme de Kleijn.

V.1.b- Réactions en phase hétérogène

À l'origine de la formation des nanoplots…

Les réactions en phase hétérogène ou réactions de surface conduisent au dépôt de silicium. Ces réactions chimiques sont irréversibles. On les représente par :

$$Si_xH_{y(g)} \rightarrow xSi_{(s)} + \frac{y}{2} H_{2(g)} \qquad \text{(R3)}$$

Où $Si_xH_{y(g)}$ représente les espèces gazeuses susceptibles de s'incorporer à la surface de dépôt, puis un atome de silicium solide, $Si_{(s)}$, s'adsorbe à la surface et des molécules de dihydrogène sont libérées dans la phase gazeuse, $H_{2(g)}$.

L'état des connaissances sur les phénomènes physico-chimiques en jeu est faiblement avancé concernant la chimie de surface du silane et de ses radicaux. Pour preuve, toutes les lois cinétiques de la littérature sont d'origine empirique. Deux types de formulation ont été explorés, dans certains cas une formulation de type Langmuir-Hinshelwood et pour d'autres une formulation issue de la théorie cinétique des gaz prenant en compte la probabilité de chimisorption sur la surface d'une molécule [66].

Dans le paragraphe précédent nous avons retenu la réaction (R1) pour notre étude ; cette réaction fournit alors les deux principaux précurseurs gazeux responsables du dépôt de silicium, le silane SiH_4, et le silylène SiH_2, suivant les réactions (R4) et (R5).

$$SiH_{4(g)} \rightarrow Si_{(s)} + 2H_{2(g)} \quad (R4)$$
$$SiH_{2(g)} \rightarrow Si_{(s)} + H_{2(g)} \quad (R5)$$

Dans la suite de ce paragraphe, nous allons recenser les lois cinétiques hétérogènes de la littérature qui fournissent les vitesses de dépôt de ces deux réactions. Il est important de noter que ces lois ont toutes été établies pour des couches épaisses conventionnelles dans le domaine de la microélectronique actuelle, soit au minimum 20 nm.

Formulation de type Langmuir-Hinshelwood

Cette formulation a été uniquement utilisée pour le cas du dépôt à partir de la décomposition du silane, SiH_4. Cependant, un point important à souligner est que cette cinétique déterminée de manière empirique englobe également le dépôt de silicium à partir des autres espèces nées en phase homogène. Elle tend donc à surestimer la vitesse de dépôt à partir du silane seul. Claassen *et al.* ont montré que la cinétique globale de dépôt du silicium à partir du silane est dépendante des pressions partielles du silane et de l'hydrogène [67]. Avec la formulation de Langmuir-Hinshelwood, la vitesse de dépôt globale est la suivante :

$$V_{dépôt} = \frac{k \times P_{SiH_4}}{1 + k_1 \times P_{H_2} + k_2 \times P_{SiH_4}} \quad \text{en mol.m}^{-2}\text{.s}^{-1} \quad (3.4)$$

Plusieurs études empiriques ont alors été réalisées pour établir les constantes cinétiques k, k_1 et k_2 pour la gamme opératoire de la LPCVD [68-70]. Pour certains auteurs, la dépendance de la vitesse de dépôt avec la pression partielle de l'hydrogène a été considérée différemment, comme indiqué dans l'équation (3.5) [69].

$$V_{dépôt} = \frac{k \times P_{SiH_4}}{1 + k_1 \times P_{H_2}{}^{\alpha} + k_2 \times P_{SiH_4}} \quad \text{en mol.m}^{-2}\text{.s}^{-1} \quad (3.5)$$

Ces constantes cinétiques, regroupées dans le tableau 3.3, ont été déterminées pour des pressions inférieures à 1 Torr et pour une gamme de températures comprises entre 873 et 923 K pour Jensen et Graves, voisines de 893 K pour Wilke *et al.* et 800 à 850 K pour Roenigk et Jensen.

Auteurs	Jensen et Graves (1983) [68]	Roenigk et Jensen (1985) [69]	Wilke, Turner et Takoudis (1986) [70]
k ($mol.m^{-2}.s^{-1}.Pa^{-1}$)	$1{,}25\times10^{4}\times e^{\frac{-18500}{T}}$	$Min = 1{,}2\times10^{4}\times e^{\frac{-18500}{T}}$ $Max = 2\times10^{4}\times e^{\frac{-18500}{T}}$	$3{,}2\times10^{-3}\times e^{\frac{-6800}{T}}$
k_1 ($Pa^{-\alpha}$)	$1{,}75.10^{-2}$	$Max = 0{,}3.10^{-0,5}$ $Min = 0{,}9.10^{-0,5}$	$4{,}2\times10^{-8}\times e^{\frac{10000}{T}}$
k_2 (Pa^{-1})	0,4	Max = 0,6 Min = 0,8	$0{,}82\times10^{-10}\times e^{\frac{18000}{T}}$
α	1	0,5	1

Tableau 3.3 : Valeurs et expressions des constantes cinétiques hétérogènes pour différents auteurs de la littérature. Les paramètres Min et Max donnent les valeurs minimum et maximum des constantes cinétiques de la vitesse de dépôt du silane [68-70].

Formulation de type probabiliste : coefficient de collage

Le coefficient de collage, une notion phare dans notre étude…

La formulation avec coefficient de collage est issue de la théorie cinétique des gaz où un concept probabiliste a été introduit pour décrire la chimisorption des molécules sur un substrat [66]. Lorsqu'une molécule libre frappe une surface, elle peut être physisorbée ou chimisorbée ou encore rebondir dans la phase gazeuse. Une molécule physisorbée peut être réémise dans la phase gazeuse ou se chimisorber à la surface. Dans notre étude, on appelle coefficient de collage le rapport du nombre de molécules chimisorbées sur le nombre de molécules incidentes, équivalent à la probabilité d'une molécule de s'incorporer à une surface. Le coefficient de collage dépend de la température, du type de molécule et de la nature de la surface. De plus, comme une probabilité, il est sans unité.

La théorie cinétique des gaz permet alors de déterminer la vitesse de dépôt d'une espèce Si_xH_y en multipliant cette probabilité d'incorporation au flux incident de la molécule en prenant en compte sa pression partielle près de la surface. L'expression de cette vitesse de dépôt est de la forme suivante :

$$V_{dépôt/Si_xH_y} = \gamma_{Si_xH_y} \times \frac{1}{4RT} \times \sqrt{\frac{8RT}{\pi \times M_{Si_xH_y}}} \times P_{Si_xH_y} \quad \text{en mol.m}^{-2}\text{.s}^{-1} \tag{3.6}$$

Où $\gamma_{Si_xH_y}$, $M_{Si_xH_y}$, $P_{Si_xH_y}$, R et T représentent respectivement le coefficient de collage, la masse molaire, la pression partielle de l'espèce Si_xH_y, la constante des gaz parfaits et la température. Plusieurs études empiriques ont alors été réalisées pour déterminer les coefficients de collage du silane et des espèces dérivées dans une telle formulation [64,71-74].

Pour les espèces insaturées en électrons, SiH_2, H_3SiSiH, H_2SiSiH_2, Si_3H_6,… il y a un consensus dans la littérature : on leur confère à toutes un coefficient de collage égal à 1. En effet, ces molécules sont avides de se lier à d'autres espèces pour combler leurs liaisons pendantes, elles sont alors très réactives sur les surfaces. Un coefficient de collage égal à 1 signifie que toute molécule impactant sur une surface s'y incorpore instantanément.

Pour les molécules stables issues de la décomposition du silane, SiH_4, Si_2H_6, Si_3H_8 ou encore Si_4H_{10}, la tâche est plus complexe. Etant donné le caractère saturé en électrons de ces molécules, leur probabilité de s'incorporer à une surface est plutôt faible. Dans les modèles cinétiques de ces auteurs, le coefficient de collage dépend du flux de molécules incidentes et suit une loi de type non Arrhénius dépendante de la température. Pour le cas du silane, espèce qui nous intéresse au premier plan, son coefficient de collage déterminé de manière empirique varie entre 10^{-2} et 10^{-6} en fonction du flux incident de molécules sur la surface selon les études dans les conditions opératoires de la LPCVD [64,71-74].

Dans le prochain paragraphe nous verrons si ces formulations des vitesses de dépôt sont suffisantes pour modéliser et mieux comprendre les mécanismes de dépôt de nanoplots de silicium.

V.2- Modélisation à l'échelle du procédé d'élaboration

Cette modélisation repose sur des modèles mathématiques des phénomènes de transferts réactifs et de la cinétique chimique des dépôts de silicium.

Cocheteau *et al.* [49,75-76], ont réalisé l'étude de modélisation la plus complète à l'échelle du procédé pour l'élaboration de nanoplots de silicium. Pour cela, ils ont choisi d'utiliser le logiciel de simulation de dynamique des fluides, CFD (en anglais Computational Fluid Dynamics) Fluent [77]. Ainsi, ils ont modélisé le dépôt de nanoplots de silicium dans le réacteur LPCVD schématisé sur la Fig.1.12 pouvant contenir 170 plaquettes ou « wafers » de silicium.

D'après leurs résultats, les vitesses de dépôt simulées, issues d'une formulation de type Langmuir-Hinshelwood, avec les paramètres de Wilke *et al.* [70] pour le silane et de la théorie cinétique des gaz pour le silylène avec un coefficient de collage égale à 1, surestiment les vitesses expérimentales obtenues pour le dépôt de nanoplots, comme illustré sur la Fig.3.2. Sur cette figure, un accord entre la simulation et les données expérimentales correspond à la droite y = x. On observe que les vitesses expérimentales sont surestimées de 60 à 1800 % par la simulation. Cette surestimation se retrouve aussi bien sur un substrat SiO_2 ayant subi un traitement HF que sur un substrat n'ayant pas subi de prétraitement.

Quelles sont les causes qui ne permettent pas de simuler les vitesses de dépôt des nanoplots de silicium ?

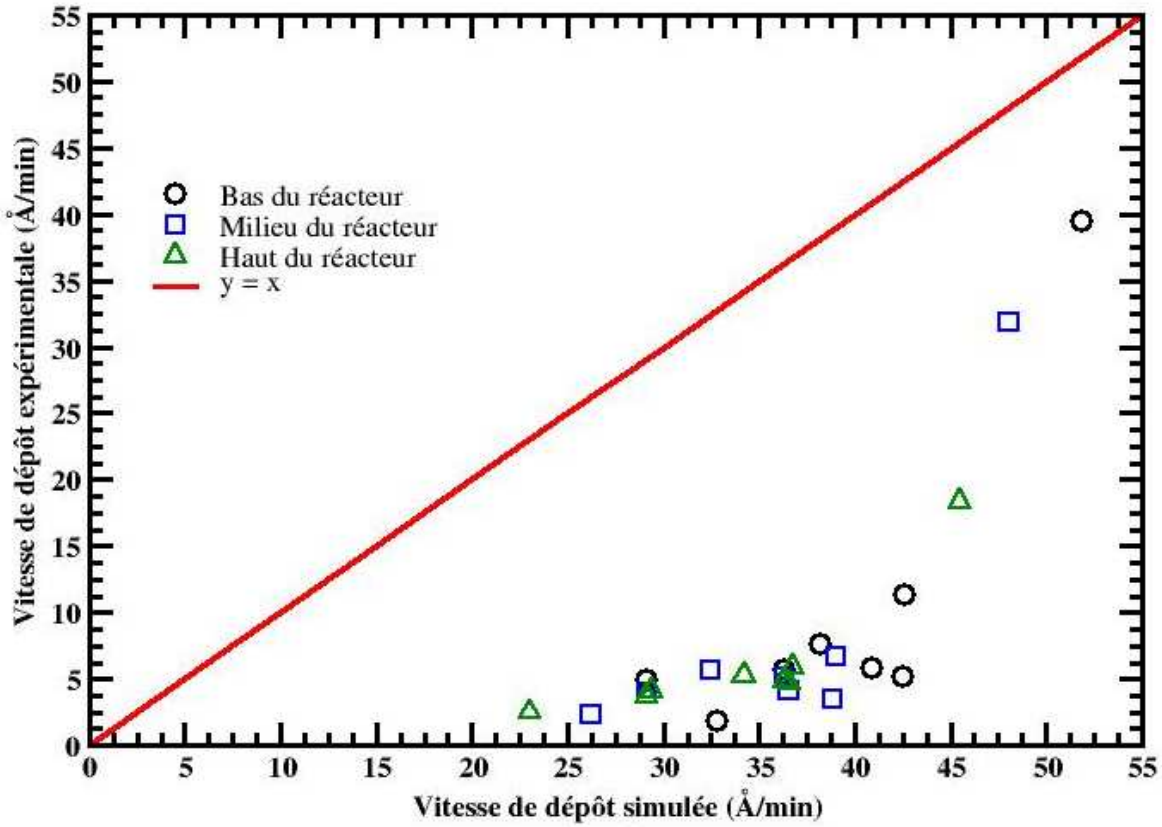


Figure 3.2 : Vitesse de dépôt expérimentale en fonction de la vitesse de dépôt simulée le long de la charge du réacteur LPCVD [75].

Cocheteau *et al.* ont mis en avant que ces cinétiques classiques de la littérature ont été établies pour des couches épaisses et donc ne prennent pas en compte la nature du substrat ni les interactions entre les différents sites de surface et les précurseurs gazeux. Comme nous l'avons décrit dans la partie 2, le substrat de dépôt a une forte influence sur les phénomènes de nucléation et de croissance des nanoplots [22,23,25,31].

Pour prendre en compte ces influences, Cocheteau *et al.*, ont alors développé un modèle original pour quantifier l'évolution temporelle de la vitesse de dépôt des deux principaux précurseurs gazeux en considérant les sites de surface, Si-OH et Si-O-Si pour le substrat SiO_2 et des sites correspondant aux atomes de silicium fraîchement incorporés au substrat [76]. Dans leur modèle, ils ont considéré que la loi conventionnelle de Wilke *et al.* [70] prédit seulement la physisorption du silane et que des évènements tels que la désorption du silane et sa chimisorption sont possibles après sa diffusion sur la surface. Ils ont ensuite considéré que le silane et le silylène contribuent aux phénomènes de nucléation et de croissance sur les trois différents sites de surface en intégrant les principaux mécanismes de la littérature. Par calage avec des résultats expérimentaux, l'évolution des vitesses de dépôt par type de site pour le silane et le silylène a été obtenue au cours du temps sur toute la charge du réacteur du CEA-LETI, via le code Fluent.

Il est apparu que seul le dépôt du silylène sur les liaisons de surface du SiO_2 suffit pour représenter la nucléation et que le silane est l'espèce principale responsable du dépôt de silicium pendant la croissance, c'est-à-dire sur des sites de surface Si fraîchement incorporés.

Cependant, ce modèle n'est pas intrinsèque puisqu'il repose sur un calage avec des données expérimentales. Ceci montre la nécessité de développer un nouveau modèle cinétique valide pour les premiers instants de dépôt de silicium et qui prenne en compte la nature chimique des sites de surface.

Notre travail de thèse s'articule principalement autour de cet objectif.

Mise en évidence de l'importance des coefficients de collage

Kajikawa et Noda, ont mis en évidence expérimentalement l'existence d'un temps d'incubation lors des tous premiers instants du dépôt, voir la section 4, [53]. Ce phénomène corrobore à nouveau l'étude de Cocheteau *et al.* qui prédit une surestimation des vitesses de dépôt expérimentales par les cinétiques classiques. En effet, comme nous l'avons précisé dans la section 4, les durées de dépôt de nanoplots sont très courtes ; de ce fait l'existence d'un temps d'incubation revêt une forte importance dont il faut comprendre les mécanismes. Pour expliquer ce temps d'incubation, Kajikawa et Noda ont supposé qu'il provenait certainement de deux phénomènes. Le premier correspond à la physisorption d'une molécule gazeuse sur la surface de dépôt et à sa désorption entraînant alors un ralentissement de la cinétique de dépôt. Le deuxième phénomène est lié à la différence des coefficients de collage des différents précurseurs gazeux sur la surface de dépôt SiO_2 et sur la surface des nanoplots en formation entraînant également un ralentissement de la cinétique de dépôt. Cependant, ils ont montré qu'un mécanisme est prépondérant sur l'autre. En effet en calculant le rapport de la cinétique de dépôt sur la cinétique de désorption, ils ont trouvé un ratio de 10^5. Et en déterminant le rapport des coefficients de collage du silane sur un nanoplot en formation et sur le SiO_2, ils ont trouvé un ratio de 10^4, ce qui implique que le mécanisme impliquant les coefficients de collage est le principal responsable du temps d'incubation. Cependant, cette étude n'indique pas clairement comment ces mécanismes se déroulent.

Dans le paragraphe précédent, nous avons vu que les cinétiques de dépôt pouvaient être décrites par les coefficients de collage des précurseurs gazeux. Il apparaît évident qu'une étude des coefficients de collage, c'est-à-dire des probabilités de réactions de surface, du

silane et de ses radicaux doit être effectuée afin de mieux discerner les processus chimiques prépondérants lors des phases de nucléation et de croissance.

Il n'existe aucune étude théorique des coefficients de collage des précurseurs gazeux issus de la décomposition du silane sur un substrat d'oxyde de silicium. Néanmoins, des études théoriques détaillées de ces probabilités de réaction sur une surface de silicium ont été réalisées [58,74,78,79]. Comme la structure d'une surface de silicium est proche de celle des nanoplots en formation, nous allons analyser les cinétiques de dépôt issues de ces études. Gardons à l'esprit tout de même que ces études ne donnent pas d'indications pour décrire les phénomènes survenant lors de la phase de nucléation mais seulement pour la phase de croissance.

Probabilité de réaction de surface du silane et de ses radicaux : coefficient de collage

Des modèles théoriques comparés à des données expérimentales de la littérature prédisent communément que les coefficients de collage pour les espèces saturées SiH_4, Si_2H_6 et Si_3H_8 augmentent avec la température de dépôt [58,74,78,79]. De plus, le disilane, Si_2H_6 et le trisilane, Si_3H_8, sont évalués comme dix fois plus réactifs que le silane [74]. Dans l'étude de Tsai *et al.*, les réactions de surface de ces espèces s'accompagnent de la désorption de molécules H_2 dans la phase gazeuse et de l'hydrogénation d'un atome de silicium de surface. A partir des cinétiques qui sont issues de ces réactions, il est possible de déterminer les coefficients de collage du silane et de ses radicaux sur deux types de sites de dépôt, un site avec une liaison pendante Si- et un site de silicium passivé par un atome d'hydrogène Si-H [74]. Les réactions de surface d'hydrogénation et de déhydrogénation considérées sont les suivantes :

$$SiH_4 + 2\ Si_{(s)} \rightarrow 2\ Si\text{-}H_{(s)} + Si_{(substrat)} + H_{2(g)} \quad (R6)$$
$$Si_2H_6 + 2\ Si_{(s)} \rightarrow 2\ Si\text{-}H_{(s)} + 2\ Si_{(substrat)} + 2\ H_{2(g)} \quad (R7)$$
$$Si_3H_8 + 2\ Si_{(s)} \rightarrow 2\ Si\text{-}H_{(s)} + 3\ Si_{(substrat)} + 3\ H_{2(g)} \quad (R8)$$
$$Si\text{-}H_{(s)} \rightarrow Si_{(s)} + ½\ H_2 \quad (R9)$$

Dans le calcul des coefficients de collage, ces auteurs ont inclus la désorption de H_2. Pour l'espèce qui nous intéresse, le silane, ces études fournissent des coefficients de collage théoriques compris entre 10^{-5} et 10^{-7} pour des températures comprises entre 600 et 500°C respectivement. Notons que ces études de modélisation ont été effectuées pour simuler des dépôts de couches continues de silicium alors que l'étude de Cocheteau *et al.* sert à la modélisation du dépôt de nanoplots de silicium.

Par analogie entre la formulation de type Langmuir-Hinshelwood (1ère partie de l'équation 3.7), utilisée dans l'étude de Cocheteau *et al.*, et la théorie cinétique des gaz (2nde partie de l'équation 3.7), nous pouvons déterminer le coefficient de collage du silane issu de l'étude de Cocheteau *et al.* à partir des vitesses de dépôt fournies [75,76].

$$V_{dépôt/SiH_4} = \gamma_{SiH_4} \times \frac{1}{4RT} \times \sqrt{\frac{8RT}{\pi \times M_{SiH_4}}} \times P_{SiH_4} = \frac{k \times P_{SiH_4}}{1 + k_1 \times P_{H_2}{}^{\alpha} + k_2 \times P_{SiH_4}} \quad \text{en mol.m}^{-2}\text{.s}^{-1} \quad (3.7)$$

Nous trouvons alors que le coefficient de collage du silane dans l'étude de Cocheteau *et al.* avec la loi cinétique hétérogène de Wilke *et al.* est de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-7} pour des températures comprises entre 600 et 500°C respectivement. Il y a donc un bon accord pour les valeurs du coefficient de collage du silane entre toutes ces études [58,74,75,76,78,79]. Souvent, dans ces travaux, le coefficient de collage du silane est évalué par l'équation 3.8.

$$\gamma_{SiH_4} = 0{,}0537 \times e^{\frac{-9400}{RT}}$$ sans unité, il s'agit d'une probabilité [58] (3.8)

Où T représente la température, R la constante des gaz parfaits et 9400 correspond à une énergie d'activation en J/mol.

Rappelons que dans la plupart des études [58,75,76,78,79], les espèces radicalaires insaturées en électrons SiH_2, et autres, ont un coefficient de collage évalué à 1, se traduisant par une réaction instantanée sur une surface de silicium.

Cependant, Tsai *et al.* en différenciant les sites de surface du silicium, ont évalué des coefficients de collage des espèces insaturées compris entre 0,65 et 0,76 dans le cas où ces espèces réagissent sur un site de surface ne présentant pas de liaisons pendantes, plus précisément, un atome de silicium passivé par un atome d'hydrogène à la surface et dont le reste des liaisons est lié au substrat [74]. Et, ils ont évalué en accord avec toutes les autres études que le coefficient de collage de ces espèces insaturées est de 1 sur un site de surface du silicium présentant une liaison pendante. Une étude expérimentale sur la réactivité du silylène confirme cette tendance sur une surface saturée [80] ; néanmoins, dans cette étude, le coefficient de collage du silylène est donné égal à 0,1 sur un site de silicium passivé par un atome d'hydrogène, ne présentant donc pas de liaison pendante. Cette étude expérimentale est basée sur une mesure in situ de la résonance de molécules ionisées par de multiples photons, REMPI (de l'anglais Resonance-Enhanced MultiPhoton Ionization), dans un réacteur LPCVD. Le concept de coefficient de collage dans ces études est ambigu, il semble être lié à des mécanismes physico-chimiques différents. En effet, le coefficient de collage utilisé est issu de travaux expérimentaux qui intègrent la globalité des processus d'incorporation du dépôt du silane soit *a priori*, la désorption des molécules de H_2 et même le dépôt issu d'espèces insaturées faiblement concentrées. Mais aucune étude théorique du dépôt de silicium n'a pour l'instant évoqué ce point crucial. Dans la suite de notre étude une analyse détaillée des mécanismes décrits par le concept de coefficient de collage sera faite, lors du troisième chapitre.

Problématique

Dans le paragraphe précédent, nous avons ouvert une direction intéressante quant aux choix des coefficients de collage des précurseurs gazeux responsables du dépôt. A l'échelle du procédé, les études qui ont été faites nous fournissent un consensus pour les valeurs du coefficient du collage du silane, entre 10^{-7} et 10^{-5}, mais nous avons vu que ces valeurs ne sont pas adaptées à la croissance de nanoplots de silicium. Pour l'espèce insaturée majoritaire, le silylène, il y a un accord sur sa haute réactivité et son coefficient de collage égal à 1. Toutefois, il existe des études qui montrent que cette valeur est inférieure à 1 pour des sites de surface ne présentant pas de liaisons pendantes.

L'étude des interactions entre précurseurs gazeux et sites de surface peut-être également effectuée dans le domaine de la chimie quantique. Que pouvons nous trouver dans la littérature sur la chimie quantique afin d'éclaircir cette problématique ?

Nous allons répondre à cette question dans le prochain paragraphe.

V.3- Modélisation à l'échelle atomique

A l'échelle du procédé, nous venons de voir que les connaissances sur les mécanismes responsables du dépôt lors des premiers instants sont peu avancées. De plus, les modèles cinétiques appropriés pour le dépôt de silicium en LPCVD, ne le sont pas pour le dépôt de nanoplots. Une voie de progrès peut être l'étude en chimie quantique des interactions entre les précurseurs gazeux et les sites de surface du substrat SiO_2. La théorie de la chimie quantique, via une méthodologie appelée « ab inito », sera expliquée dans le deuxième chapitre.

De la même façon, dans la littérature, les connaissances en chimie quantique sur les mécanismes de dépôt entre le silane, ses radicaux et la surface de SiO_2 sont très peu développées [81]. En effet, la seule étude à ce sujet, celle de Tachibana et Sato, représente la surface de l'oxyde de silicium par une molécule composée de 9 atomes, SiH_3-O-SiH_3 [81]. Dans leur étude, la réaction entre le silane et cette molécule, représentant un site siloxane de surface Si-O-Si, est traitée. Ils n'ont cependant pas étudié le cas d'un site de surface silanol, Si-OH. Dans cette étude, il apparaît que l'influence du substrat et notamment l'impact des atomes d'oxygène sur les réactions d'incorporation sont sous-estimés. De plus, les structures finales de réaction dans cette étude sont d'un point de vue chimique identiques aux structures initiales des réactions, l'intérêt de ces réactions est donc sujet à interrogation. En accord avec cette problématique, l'enthalpie de ces réactions est trouvée nulle, ce qui indique que ces réactions n'ont pas de sens privilégié, c'est-à-dire qu'il n'y pas d'indications énergétiques favorables dans le sens de l'incorporation de la molécule précurseur ou à l'opposé dans le sens de sa désorption de la surface modélisée. À notre connaissance, il n'existe aucun autre résultat théorique significatif à l'échelle des interactions moléculaires pouvant expliquer les observations expérimentales relatives au dépôt des nanoplots. Malgré cela, dans le domaine de la chimie quantique, les résultats de recherche sont légion pour le régime de croissance, c'est-à-dire l'étude des interactions entre le silane, ses radicaux et la surface d'un substrat de silicium [82-91]. Nous avons recensé ci-dessous ces études selon l'arrangement cristallin du substrat utilisé, c'est-à-dire selon les indices de Miller associés au substrat. Ces indices donnent une indication de l'arrangement géométrique du cristal de silicium et donc du type de site sur lequel est étudié la réaction. Ces indices sont associés aux axes (x,y,z) de la maille élémentaire du cristal de silicium, voir la Fig.3.4.

Réactions sur Si(001) et Si(100)

Afin de déterminer la configuration des liaisons lors de l'adsorption du silane et de ses espèces hybrides sur Si(001), Shinohara *et al.* ont réalisé une étude expérimentale par spectroscopie à infrarouge, leur permettant ainsi de confronter ces données expérimentales à leurs résultats de calculs de chimie quantique [82]. Notons que cette étude a été menée à température ambiante, bien en dessous des températures que nous considérons dans la LPCVD.

Cette étude a montré que la dissociation du silane sur la surface Si(001) génère des sites de surface Si-H et SiH_2. Des calculs « ab initio », ont montré que les configurations énergétiquement favorables de la dissociation du silane peuvent être répertoriées selon deux structures d'adsorption, nommées A et B sur la Fig.3.5 (a). Les autres structures ont été trouvées énergétiquement défavorables et donc plutôt improbables. La structure A correspond au produit final de la libération de deux atomes d'hydrogène par le silane qui se lient avec des liaisons pendantes insaturées de deux dimères adjacents pour former des sites Si-H et le fragment restant, la molécule SiH_2, s'adsorbe sur un pont de deux dimères adjacents. La

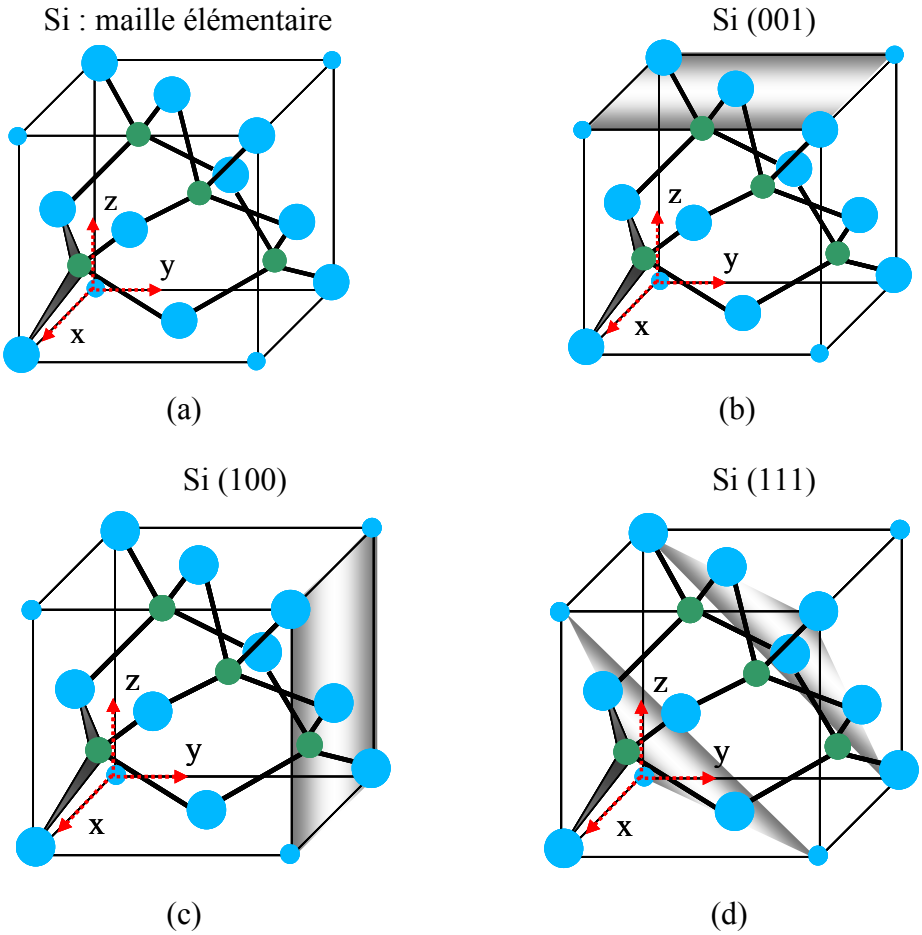
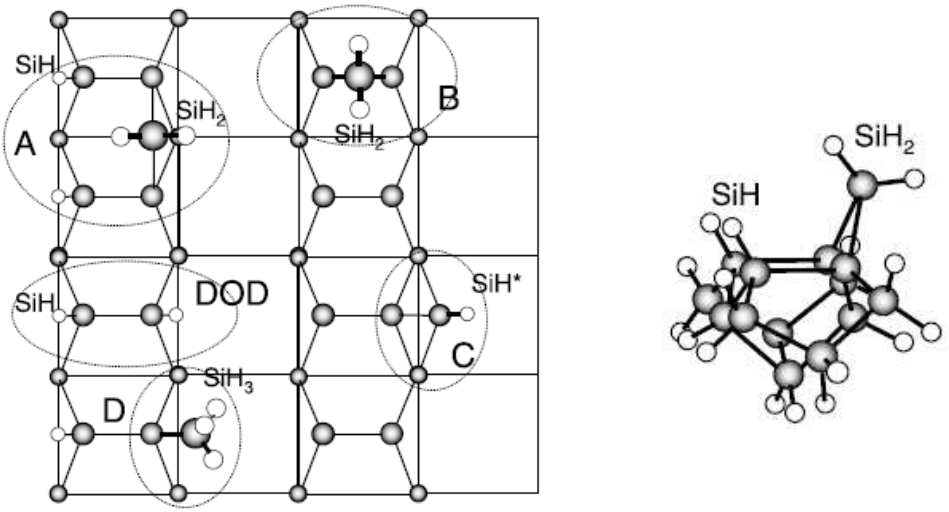


Figure 3.4 : Schéma de la maille élémentaire du silicium, qui représente l'assemblage de deux réseaux cubique face centrée, le second étant la translation du premier sur le vecteur de coordonnées (x/4,y/4,z/4). L'ensemble forme alors une structure diamant montrant les liaisons tétraédriques, les boules représentent toutes des atomes de silicium ; (a) structure diamant, (b) plan (001) ombré, (c) plan (100) ombré et (d) plan (111) ombré.

structure B correspond quant à elle à une simple adsorption sur le dessus d'un dimère d'un fragment SiH_2 issu de la décomposition d'une molécule de silane. Pour déterminer laquelle de ces structures est prépondérante dans le mécanisme d'adsorption du silane, cette équipe a réalisé une étude analytique des fréquences vibratoires de l'allongement de la liaison Si-H. Pour cela, des calculs de chimie quantique ont été réalisés sur un cluster de 14 atomes de silicium, c'est-à-dire une molécule fictive représentant la surface de dépôt, Fig.3.5 (b). Les liaisons pendantes n'ayant aucun sens physique dans cette représentation très simpliste d'une surface de silicium, elles sont remplacées par des atomes d'hydrogène afin d'éviter des transferts de charge électronique irréalistes. Il est également attribué une masse lourde aux atomes d'hydrogène afin d'exclure des mouvements pour ces atomes terminaux. Afin de calibrer les fréquences calculées, les auteurs utilisent la structure DOD (pour « Doubly Occupied Dimer », soit en français dimère doublement occupé). La structure A est d'après leur étude, le mécanisme d'adsorption du silane privilégié. Ceci confirme les travaux de Bowler et Coringe [83]. En effet, l'étude de Bowler et Coringe, relative aux interactions entre le silylène, SiH_2 et une surface de type Si(001) a montré que la structure A nécessite pour l'adsorption du silylène une énergie d'activation nulle [83].



(a) (b)

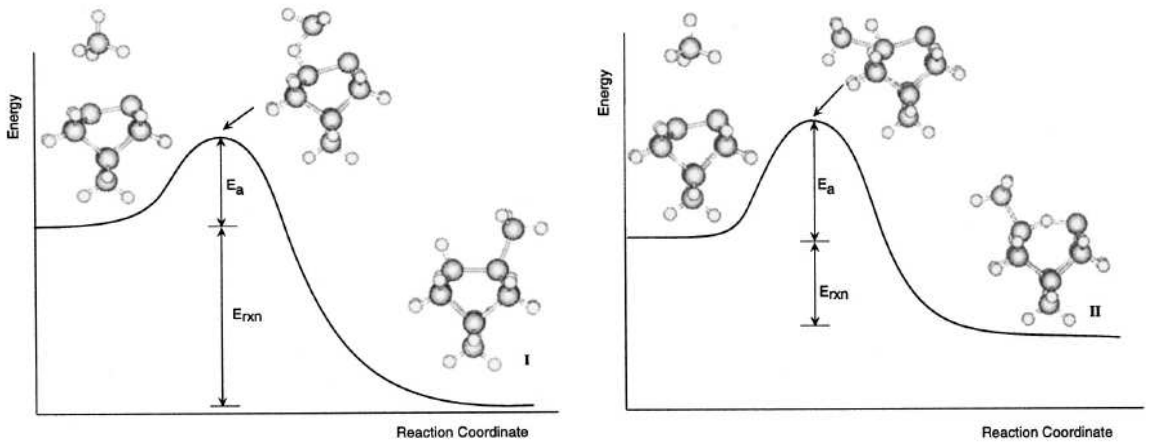
Figure 3.5 : Différentes structures d'adsorption du silane sur la surface Si(001), (a) Vue de dessus des dimères de la surface Si(001) avec les sites d'adsorption Si-H, SiH_2 et SiH_3 issus de la décomposition du silane et (b) Cluster de Si(001) avec les sites d'adsorption Si-H et SiH_2 sur le dessus [82].

Dans l'étude de Shinohara *et al.*, l'analyse des spectres des sites de surface lors du dépôt, relatifs à deux types de débits différents en silane, un fort et un faible, montre des différences sur l'intensité des pics. Ces pics sont trouvés plus élevés pour les SiH_2 à fort débit et plus élevés pour les Si-H à faible débit. De plus, des pics supplémentaires sont observables pour le fort débit en silane. L'apparition de nouveaux pics a été attribuée à la possible adsorption d'un site SiH_3, Fig.3.5 (b). Selon leurs explications, la différence d'intensité des pics serait dûe au fait que la molécule de silane s'adsorbe en premier lieu sous la forme de la structure A, le SiH_2 ainsi généré est instable et conduit à sa décomposition en Si-H, préférentiellement lorsque des liaisons pendantes insaturées sont présentes près du SiH_2. Par conséquent, sur la surface de silicium exposée à un faible débit en silane, qui présente donc une forte densité de liaisons pendantes, les espèces SiH_2 vont se décomposer plus facilement. Ce qui explique l'intensité plus élevée des pics pour les Si-H et plus faible pour les SiH_2 lorsque le débit en silane est faible. De plus, il semblerait que lorsque la surface de silicium est exposée à un fort débit en silane, recouverte ainsi avec une forte densité en hydrogène, le silane pourrait également s'adsorber sur un simple dimère pour former un site SiH_3.

L'étude en dynamique moléculaire de Srinaman *et al.* confirme également ces résultats de configuration d'adsorption [84]. Il est important de souligner dans ces études la forte influence des sites de surface saturés par un atome d'hydrogène et des sites présentant des liaisons pendantes qui conduisent à des structures d'adsorption différentes. Les mécanismes d'adsorption requièrent plus d'énergie sur les sites saturés Si-H.

Dans le cas de l'adsorption du silane sur une surface Si(100), équivalente à celle sur une surface Si(001) étant donné les structures locales considérées, Brown et Doren ont proposé deux chemins réactionnels d'après leurs résultats de calculs de chimie quantique [85]. Le premier, d'énergie plus faible, commence par une attaque électrophile sur un atome d'hydrogène de la molécule de silane par un atome de surface de silicium. Ensuite, l'atome H se lie à la surface et le fragment restant se lie à un atome de surface nucléophile Si, Fig.3.6 (a). L'énergie d'activation, ou barrière d'énergie, de ce mécanisme est estimée entre 0,52-0,61 eV, selon les modes de calcul [85], qui seront discutés dans le second chapitre. La seconde possibilité d'adsorption, d'énergie plus élevée, conduit à la rupture d'une liaison du dimère. Mais sa forme finale est métastable ce qui implique qu'elle conduira au même produit que le premier chemin d'adsorption, Fig.3.6 (b), soit à la formation d'un site de surface SiH_3, Fig.3.6 (a) et (b). L'énergie d'activation pour cet autre chemin est estimée à 0,74 eV soit une différence maximum de 0,2 eV avec la première possibilité, ce qui implique que ces deux possibilités d'adsorption seront en compétition.

Brown et Doren ont également utilisé un modèle de cluster pour représenter la surface de silicium et la même base théorique de calcul que Shinohara *et al.*, nous l'expliciterons plus en détails dans le deuxième chapitre.



(a) (b)

Figure 3.6 : Schéma de dissociation du silane, (a) la structure finale I nécessite 0,52 à 0,61 eV et (b) la structure finale II nécessite 0,74 eV [85].

Le chemin réactionnel qui conduit à la formation d'un site SiH_3 sur ce type de surface est confirmé par Gates *et al.* [86,87], Kavulak *et al.* [88] et Ananyina et Yanovsky [89]. Gates *et al.*, fournissent alors avec ces résultats les coefficients de collage du silane associés à ces réactions. Pour le cas du Si(100), il est évalué à 2.10^{-5} pour des températures comprises entre 100 et 500°C [87]. Kavulak *et al.*, fournissent quant à eux l'énergie d'activation de cette réaction dans des conditions de non équilibre thermodynamique. Ils l'évaluent à 0,2 eV, soit inférieure à celles évaluées par Brown et Doren [88]. Dans l'étude d'Ananyina et Yanovsky, l'importance des sites Si-H de surface est encore soulignée. De plus, dans cette étude un autre point important pour la croissance de silicium est abordé, il s'agit du mécanisme de désorption de H_2 lors de la décomposition des précurseurs gazeux [89].

Dans la littérature, on remarque que les énergies nécessaires pour l'adsorption du silane diffèrent selon l'arrangement cristallographique de la surface. Cette tendance est encore confirmée par l'étude menée par Lin *et al.* [90]. Cette étude concerne l'adsorption sur un

dimère de silicium présentant une double liaison sur la surface Si(100). Il est ici montré que la relaxation de cette surface qui conduit à la formation du dimère Si=Si est un mécanisme influant sur la réactivité chimique de cette surface vis-à-vis du silane. L'énergie d'activation est évaluée à 0,72 eV, ce qui permet alors l'obtention d'un coefficient de collage du SiH_4 sur Si(100)-(2×2) d'environ 3.10^{-6} [90], soit dix fois moins important que celui calculé par Gates *et al.* [87].

Réactions sur Si(111)

Dans l'étude de Gates *et al.*, sur Si(100), l'adsorption du silane conduit à l'incorporation d'un site SiH_3 sur la surface et d'un atome d'hydrogène sur un dimère de Si. En contraste, sur Si(111), ils observent lors de l'adsorption du silane que le site SiH_2 est formé et s'adsorbe sur un dimère de silicium [87]. Plus récemment, Que *et al.*, confirment les observations faites par Gates *et al.*, ils concluent que le chemin énergétiquement favorable pour l'adsorption du silane sur Si(111) est la dissociation du SiH_4 en SiH_2 et deux atomes d'hydrogène qui se chimisorbent sur la surface [91].

Après ces analyses de la chimisorption du silane et des ses radicaux sur les surfaces de silicium, il apparaît dans la littérature que l'un des principaux mécanismes de la croissance de silicium est la désorption de H_2 dans la phase gazeuse. Comme pour l'incorporation du silane sur une surface, la désorption de H_2 a largement été étudiée sur une surface de silicium et aucune étude théorique sur son oxyde n'est disponible dans la littérature.

Désorption d'hydrogène ou « étape limitante de la croissance »

Durant les années 90, de nombreuses équipes de recherche [92-117], ont travaillé sur la question de la désorption d'hydrogène, motivées par l'importance que revêt cette étape lors de la croissance de silicium à partir du silane. En effet, ces équipes ont souvent qualifié cette étape de désorption d'étape « limitante » de la croissance de silicium, notamment dans le cas du dépôt chimique en phase vapeur. Malgré les nombreuses études réalisées, aussi bien théoriques qu'expérimentales, les chercheurs ne sont parvenus à aucun consensus sur les mécanismes en jeu lors de la désorption d'hydrogène.

Cependant, malgré la controverse, les dernières publications s'accordent sur le fait que la plupart des mécanismes envisagés, Fig.3.7 (a) et (b), prévoient des barrières d'activation pour le mécanisme de désorption aux moins supérieures de 0,9 eV aux valeurs déterminées expérimentalement. De manière opposée, l'énergie d'activation pour le mécanisme de désorption à partir d'un site de surface SiH_2 isolé, Fig.3.7 (c), prévoit une valeur autour de 2,3 à 2,5 eV [100,103-105,117], en excellent accord avec les valeurs expérimentales les plus précises voisines de 2 à 2,5 eV [92,97,98].

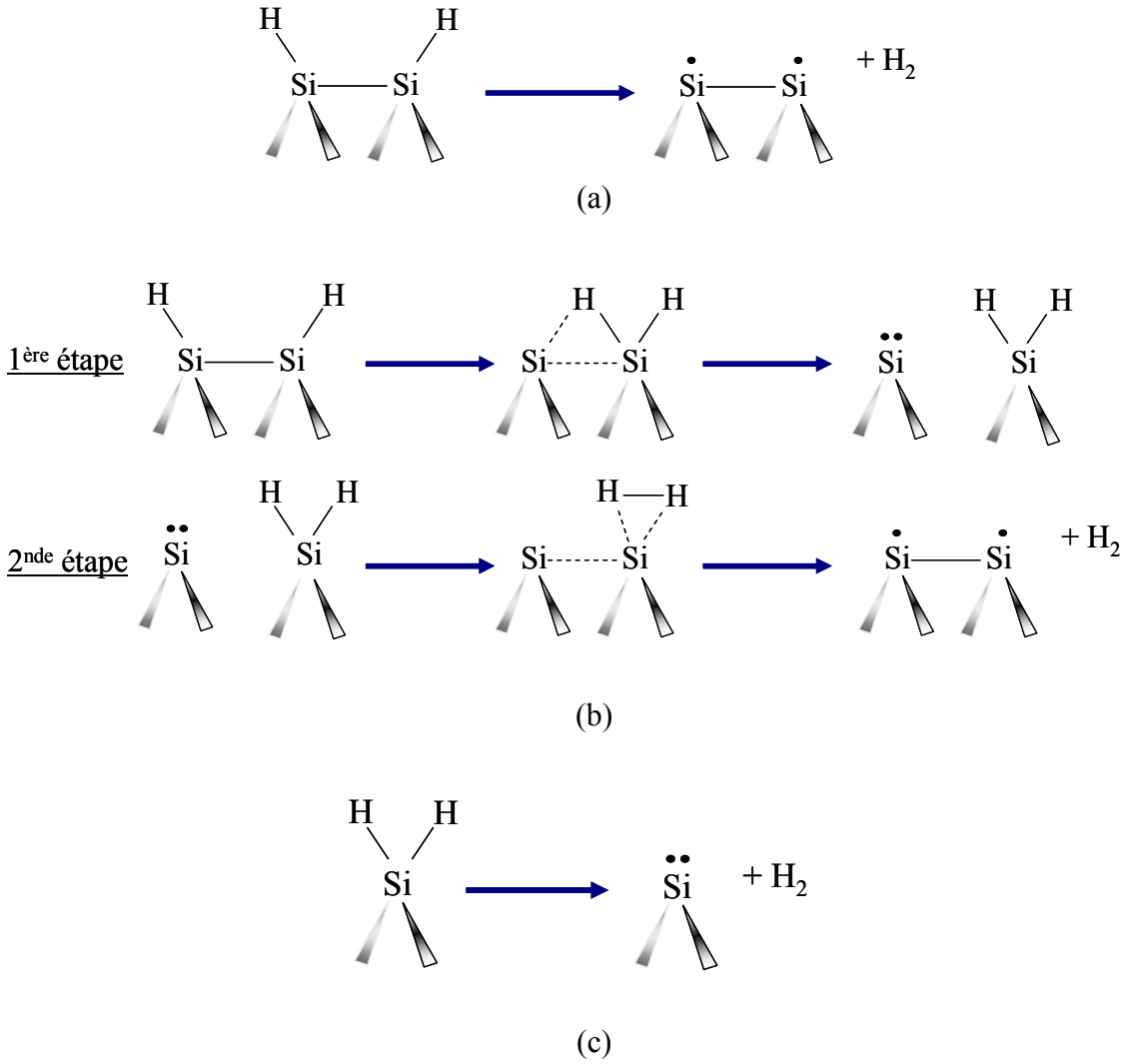


Figure 3.7 : Schémas de la désorption de H_2 étudiés de manière théoriques et expérimentales, (a) désorption directe d'une molécule de H_2 d'un dimère de silicium [92-112], (b) désorption par un mécanisme en deux étapes, isomérisation de H_2 [100,104,105,107,115,116] et (c) désorption à partir d'un site SiH_2 isolé [100,103-105,117]. Les points sur les produits des réactions représentent les liaisons pendantes.

Les différentes méthodes de calcul utilisées pour ces mécanismes de désorption seront expliquées et comparées dans le prochain chapitre. D'après les études qui ont été réalisées sur la désorption de H_2, le mécanisme (c) de la Fig.3.7 est certainement celui qui se rapproche le plus du mécanisme de désorption prépondérant lors de la croissance de silicium [104,105]. Dans le prochain chapitre, le mécanisme de désorption de H_2 pendant la nucléation de nanoplots sur SiO_2 va être analysé en détail et comparé aux données de la littérature disponible sur substrat de silicium.

VI Conclusion

Dans la course effrénée à la miniaturisation et à l'intégration des composants électroniques de nouvelles générations, nous avons vu que la mémoire non volatile à nanoplots de silicium constitue une voie de progrès prometteuse pour ces technologies de l'information. La perspective de remplacer l'habituelle grille flottante des mémoires FLASH composée de silicium poly-cristallin par une grille flottante composée de nanoplots de silicium implique cependant certaines contraintes d'élaboration. En effet, un fonctionnement optimum de cette technologie prédit la fabrication de nanoplots espacés les uns des autres d'une distance supérieure à 2 nm, de rayons compris entre 2,5 et 5 nm et des densités comprises entre 5.10^{11} et 2.10^{12} nanoplots/cm^2.

L'élaboration industrielle avec de telles contraintes nécessite une bonne maîtrise des caractéristiques des nanoplots de silicium. La technique de dépôt par activation thermique à faible pression (LPCVD), se prête alors tout particulièrement à un contrôle optimum de la température et de la pression opératoire, paramètres clés pour le contrôle, de la densité et de la taille des nanoplots de silicium [22,23]. De plus, le réacteur LPCVD à murs chauds présente de nombreux avantages : simple, technologie faisant partie des équipements actuels de la microélectronique et engendrant un faible budget thermique [21].

Lors de l'élaboration de nanoplots sur SiO_2 dans un réacteur LPCVD industriel à partir de silane pur, les auteurs de la littérature ont souligné la forte influence du substrat (différentes réactivités des sites de surface) [22,24-27,30,31,35,49] et l'observation du temps d'incubation durant lequel aucun nanoplot n'est observable [35,49,53].

Grâce au prétraitement du substrat de dépôt, SiO_2, par de l'acide fluorhydrique, HF, de nombreuses équipes ont montré que la nucléation est favorisée et conduit au dépôt de nanoplots avec de fortes densités, de l'ordre de 10^{12} plots/cm^2 [22,24-27,30,31,35,49]. La grande influence des sites de surface silanol, Si-OH, est aussi apparue sur le régime de nucléation. Leur quantification sur le substrat de dépôt est donc primordiale pour l'étude des dépôts de nanoplots. L'analyse bibliographique nous donne de précieux renseignements dans ce sens [33].

De plus, les études expérimentales précédentes de dépôt en four industriel LPCVD [35,49,75,76] ont montré des problèmes d'uniformité, d'une plaquette à une autre et sur la plaquette elle-même, et de reproductibilité des dépôts. Cocheteau *et al.* ont alors montré que le dépôt à partir de silane pur avec des durées de dépôts longues, supérieures à 60 secondes, de fortes pressions, entre 0,5 et 2 Torr, et de basses températures, de l'ordre de 500°C, permet une meilleure uniformité du dépôt sur la charge du réacteur et sur le rayon des wafers. De telles conditions opératoires ouvrent ainsi la voie à une optimisation du procédé LPCVD à partir de silane pur pour la fabrication industrielle de nanoplots de silicium.

Cependant, on ne trouve pas dans la littérature de lois cinétiques adaptées à la nucléation et à la croissance des nanoplots de silicium sur substrat SiO_2. Les mécanismes cinétiques locaux responsables de la nucléation et de la croissance sont mal connus pour ces systèmes nanométriques. En effet, aucune étude théorique ne prédit les valeurs des cinétiques de dépôt qui nous permettraient de comprendre la réactivité des précurseurs sur les différents sites de surface. De plus, les mécanismes responsables du temps d'incubation se traduisant par un retard du régime de nucléation ne sont pas clairement décrits dans la littérature. Nous avons alors analysé les études de modélisation dans la troisième partie de ce chapitre.

A l'échelle du procédé d'élaboration

La modélisation la plus complète à l'échelle du procédé pour l'élaboration de nanoplots de silicium est celle de Cocheteau *et al.* [49,75-76]. A l'aide du logiciel de simulation de dynamique des fluides, Fluent [77] et des lois cinétiques classiques de la littérature, par calage avec des données expérimentales, ils ont montré que les vitesses expérimentales sont surestimées de plus de 60 % par la simulation. Cet écart de simulation a été expliqué par le fait que les cinétiques classiques de la littérature ne prennent pas en compte la nature du substrat ni les interactions entre les différents sites de surface et les précurseurs gazeux.

Ce résultat montre la nécessité de développer un nouveau modèle cinétique intrinsèque, valide pour les premiers instants de dépôt de silicium et qui prenne en compte la nature chimique des sites de surface.

Pour trouver des réponses à cette problématique, nous avons alors analysé la bibliographie des études de ces interactions précurseurs/surface de dépôt dans le domaine de la chimie quantique.

A l'échelle atomique

L'étude des interactions entre une surface d'oxyde de silicium SiO_2, le silane et les espèces issues de sa décomposition en phase gazeuse est très peu développée dans la littérature. Néanmoins, il existe de nombreuses études relatives aux interactions entre la surface de silicium et ces précurseurs gazeux.

Pour les mécanismes de croissance, c'est-à-dire lorsque la surface de dépôt est celle d'un substrat de silicium, nous avons analysé et comparé les calculs théoriques de la littérature.

Nous avons également accordé une grande importance à l'étude du mécanisme de désorption de H_2 lors de la phase de croissance puisque celui-ci apparaît comme une étape limitant le dépôt de silicium.

L'objectif initial de notre étude est donc l'analyse des différentes interactions entre les principaux précurseurs gazeux du silicium et la surface d'oxyde de silicium. Dans la suite de ce manuscrit, nous allons apporter notre contribution en chimie quantique quant à l'étude de ces interactions en considérant de manière novatrice l'oxyde de silicium comme surface de dépôt. Ce travail est décrit dans le chapitre suivant.

Chapitre II

Simulations à l’échelle atomique des mécanismes de nucléation / croissance

Vers l’élaboration d’un modèle à l’échelle du réacteur grâce à la chimie quantique

Partie 4

Mise en place du modèle à l'échelle atomique

I Introduction

L'objectif de notre étude est la modélisation multi-échelles des mécanismes de nucléation et de croissance des nanoplots ; il s'agit donc de faire le lien, s'il est possible, entre deux types de modélisation. L'une concerne l'échelle du réacteur (échelle macroscopique) où la matière est décrite comme un milieu continu et l'autre à l'échelle atomique qui repose sur la théorie quantique, où le système étudié correspond à une molécule précurseur interagissant avec une surface d'oxyde de silicium. Cette première partie pose les bases du modèle à l'échelle atomique qui va nous permettre d'étudier la cinétique chimique des premiers instants du dépôt de nanoplots de silicium.

I.1- La chimie quantique

La description fine de la matière à l'échelle atomique requiert un formalisme assez complexe reposant sur des méthodes quantiques qui font intervenir la fonction d'onde. Notée Ψ, cette fonction d'onde est un objet mathématique qui représente l'état quantique dans la base de dimension infinie des positions des ions (ou noyaux atomiques) et des électrons, ce qui inclue également le spin des électrons. Ainsi on peut déduire de cette fonction toutes les grandeurs physiques souhaitées en résolvant l'équation aux valeurs propres de l'énergie qui donne la fonction d'onde dans une base d'états donnée. Il s'agit de l'équation de Schrödinger, telle que donnée dans l'équation (4.1) indépendante du temps pour un système comprenant M noyaux atomiques et N électrons [118].

$$\widehat{H}\Psi\left(\left\{\overrightarrow{R_i}\right\}_{i=1,\dots M},\left\{\overrightarrow{r_i}\right\}_{i=1,\dots N}\right)=E\Psi\left(\left\{\overrightarrow{R_i}\right\}_{i=1,\dots M},\left\{\overrightarrow{r_i}\right\}_{i=1,\dots N}\right) \tag{4.1}$$

Où $\overrightarrow{R_i}$ et $\overrightarrow{r_i}$ sont les positions respectives des noyaux atomiques et des électrons. Chaque noyau i possède une masse m_i et une impulsion $\overrightarrow{P_i}$, et chaque électron i une impulsion $\overrightarrow{p_i}$ et une même masse m_e.

La complexité de résolution vient de l'opérateur hamiltonien, noté Ĥ. En effet, pour un système représentant un ensemble de molécules dans un repère à trois dimensions, cet opérateur traduit l'énergie cinétique des électrons et des ions, et les interactions entre les ions, entre les électrons et entre les ions et les électrons, équations (4.2).

$$\widehat{H} = \widehat{H}_{noyaux} + \widehat{H}_{électrons} + \widehat{V}_{noyaux-électrons}$$

$$\widehat{H}_{noyaux} = \underbrace{\sum_{i=1}^{M} \frac{\overrightarrow{P_i}^2}{2m_i}}_{\text{Energie cinétique}} + \underbrace{\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{M}\sum_{\substack{j=1 \\ j\neq 1}}^{M} \frac{q_i \times q_j}{\left\| \overrightarrow{R_i} - \overrightarrow{R_j} \right\|}}_{\text{Interactions entre noyaux}}$$

$$\widehat{H}_{électrons} = \underbrace{\sum_{i=1}^{N} \frac{\overrightarrow{p_i}^2}{2m_e}}_{\text{Energie cinétique}} + \underbrace{\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{\substack{j=1 \\ j\neq 1}}^{N} \frac{e_i \times e_j}{\left\| \overrightarrow{r_i} - \overrightarrow{r_j} \right\|}}_{\text{Interactions entre électrons}} \qquad (4.2)$$

$$\widehat{V}_{noyaux-électrons} = \underbrace{\sum_{i=1}^{M}\sum_{j=1}^{N} \frac{q_i \times e_j}{\left\| \overrightarrow{R_i} - \overrightarrow{r_j} \right\|}}_{\text{Interactions entre les noyaux et les électrons}}$$

Ici, q représente la charge électrostatique du noyau considéré et $e_{(i,j)}$, la charge électrostatique de l'électron considéré.

Ainsi, le problème posé par l'équation (4.1) revient à trouver les fonctions propres de l'opérateur différentiel $\hat{H}$ dans un espace à 3×(N + M) variables. Cependant, le seul système suffisamment simple pouvant être étudié de manière analytique est l'atome d'hydrogène. De plus, en toute rigueur, il faudrait inclure un degré de liberté supplémentaire, celui du spin des électrons. Généralement, les effets d'interaction explicite de spin sont négligés.

Pour simplifier le problème posé par l'équation de Schrödinger, les théoriciens ont dû établir des approximations afin d'envisager des méthodes de résolutions numériques regroupées sous le terme de méthodes « *ab initio* ».

Approximation de Born-Oppenheimer

L'hypothèse de Born-Oppenheimer consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux atomiques, en estimant que leur mouvement est beaucoup plus lent que celui des électrons. En effet, les noyaux ont une masse nettement supérieure à celle des électrons (environ 1800 fois plus grande pour le noyau le plus léger, le proton). Cette approximation considère alors les noyaux comme fixes, on parle également d'approximation adiabatique. Soient $\Psi_m(\vec{R}, \vec{r})$ les solutions de l'équation de Schrödinger avec $\vec{R}$ fixé, tel que prédit par l'approximation de Born-Oppenheimer, l'équation (4.1) se simplifie alors sous la forme suivante [119] :

$$\left[\widehat{H}_{électrons} + \widehat{V}_{noyaux-électrons} \right] \Psi_m = E_m \Psi_m \qquad (4.3)$$

L'état fondamental

Dorénavant, nous considèrerons que les électrons restent dans leur état fondamental, c'est-à-dire de plus basse énergie. En effet, l'énergie d'excitation moyenne est faible devant la hauteur d'énergie entre différents niveaux électroniques excités [118]. Dans l'équation de Schrödinger, cette approximation nous permet d'écrire l'énergie d'un système dans l'état Ψ normalisé tel que donné dans l'équation (4.4) :

$$E = \left\langle \Psi \middle| \widehat{H} \middle| \Psi \right\rangle \tag{4.4}$$

De plus, un minimum d'énergie est un point stationnaire, ce qui se traduit par le principe variationnel :

$$\frac{\delta E}{\delta \Psi} = 0 \tag{4.5}$$

Approximation de Hartree-Fock

A présent, il nous faut résoudre l'équation (4.3) pour l'état de plus basse énergie Ψ_0, en utilisant le principe variationnel caractérisé par l'état fondamental. Ψ_0 est alors décrite sous la forme d'un déterminant de fonctions d'ondes dépendantes des positions des électrons du système, appelé déterminant de Slater.

La méthode Hartree-Fock consiste en un algorithme itératif permettant la résolution d'un système à plusieurs électrons dans un potentiel coulombien créé par des noyaux atomiques considérés fixes. L'équation de Schrödinger est résolue en minimisant l'énergie moyenne du système sur la base d'une fonction d'onde d'essai représentée par un déterminant de Slater. Cette méthode itérative, étant donnée une fonction d'essai, doit converger vers un état auto-cohérent. Cette approximation décrit l'énergie totale du système comme la somme de termes d'énergie cinétique E_c, d'énergie d'interaction électrons-noyaux $E_{e\text{-}n}$, d'énergie coulombienne électronique de Hartree E_H et d'énergie d'échange E_x qui résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde, équation (4.6).

$$E_{\text{Totale HF}} = E_c + E_{e\text{-}n} + E_H + E_x \tag{4.6}$$

Notons que ces termes représentent des énergies approchées puisque les fonctions d'onde sont approximées à des déterminants de Slater. De manière formelle, cette méthode ne permet pas le calcul exact de l'énergie du système. En fait, elle ne tient pas compte de la corrélation entre les électrons. L'énergie de corrélation, équation (4.7), est alors définie comme la différence entre l'énergie exacte du système et l'énergie Hartree-Fock, $E_{\text{Totale HF}}$.

$$E_{\text{corrélation}} = E_{\text{exacte}} - E_{\text{Totale HF}} \tag{4.7}$$

Pour rendre le calcul plus précis, il faut alors utiliser une méthode d'interaction de configuration qui permet d'introduire la corrélation électronique. Une fonction antisymétrique peut s'écrire comme une somme infinie de déterminants. La méthode d'interaction de configuration consiste à écrire Ψ_0 comme une somme suffisamment étendue de déterminants.

Cependant ces méthodes « *ab initio* » basées sur l'évaluation de la fonction d'onde sont très consommatrices en temps de calcul et trouvent leurs principaux intérêts dans des systèmes comportant au mieux quelques atomes. Dans notre étude, nous devons décrire des interactions gaz/surface, ce qui nécessite la prise en compte de plusieurs dizaines d'atomes,

hors de portée des méthodes post Hartree-Fock, basées sur la détermination de la fonction d'onde électronique. Or depuis les années 60, une autre méthode a vu le jour : la DFT (en anglais Density Functional Theory), théorie de la fonctionnelle de la densité développée par Walter Kohn, permet l'étude de systèmes plus complexes. Le formalisme mathématique de cette théorie fut élaboré par Hohenberg, Kohn et Sham [120,121]. Il a connu de nombreux développements pour la chimie et la physique dans les années 80-90 avec des théoriciens tels que Perdew et Zunger [122], Lee, Parr et Yang [123,124], Perdew et Wang [125] et Becke [126-132]. De fait, ces développements ont permis à cette méthode de devenir aussi précise que les méthodes basées sur l'évaluation de la fonction d'onde pour ce qui concerne l'état fondamental des systèmes étudiés. D'autres développements récents s'intéressent aux calculs des états excités, domaine jusqu'ici réservé des méthodes *ab initio*.

Théorie de la fonctionnelle de la densité

L'idée novatrice est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique. Il s'agit du théorème de Hohenberg-Kohn [120], qui démontre que l'état fondamental d'un système à N électrons en interaction soumis à un potentiel extérieur $v(\vec{r})$ est entièrement décrit par sa densité électronique $\rho(\vec{r})$ et qu'il existe une fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ de la densité qui atteint son minimum en $\rho(\vec{r})$ avec pour valeur l'énergie de l'état fondamental du système. La reformulation du problème quantique conduit à considérer non plus 3×N variables spatiales des N électrons de la fonction d'onde mais seulement 3 variables spatiales de la densité électronique. La méthodologie à suivre est alors l'évaluation de la densité par une méthode auto-cohérente et par le biais, ici encore, d'approximations et la minimisation de l'énergie totale du système. Les approximations se font sur la fonctionnelle appelée fonctionnelle d'échange-corrélation qui est la somme des fonctionnelles du terme d'échange et de celui de corrélation issue de l'équation (4.8), qui constituent ainsi les interactions multi-électrons.

$$E_{exacte} = E_c + E_{e\text{-}n} + E_H + \underbrace{E_x + E_{corrélation}}_{\text{Energie d'échange-corrélation}} \qquad (4.8)$$

Ces approximations se font dans le cadre des travaux de Kohn-Sham [121], qui considère un système multi-particulaire dans lequel les électrons interagissent avec un potentiel effectif incluant le potentiel externe (noyaux), l'interaction coulombienne entre électrons ainsi que le terme d'échange-corrélation.

La première approximation proposée est celle de la densité locale, LDA (en anglais Local Density Approximation), qui considère que la densité est localement uniforme. Il a ensuite été possible d'inclure le spin des électrons à cette approximation : théorie LSDA (en anglais Local Spin Density Approximation). L'approximation de la densité locale se justifie pour deux cas limites : lorsque la densité électronique varie lentement et lorsque la densité est très grande [121]. Les travaux de Becke sur les atomes de la première colonne du tableau périodique des éléments de Mendeleïev et sur les molécules diatomiques montrent le gain de cette approximation par rapport au calcul Hartree-Fock [127,128].

Puis, les théoriciens ont élaboré une approximation plus complexe, celle du gradient généralisé, GGA (en anglais Generalized Gradient Approximation), où l'on tient compte du gradient de la densité dans l'énergie d'échange-corrélation. Cette méthode de calcul permet une forte amélioration des résultats, particulièrement dans les systèmes complexes, hétérostructures et surfaces. Les plus répandues sont celles de Lee, Yang et Parr [123] et

Perdew et Wang [125] pour le terme de corrélation et celles de Becke pour le terme d'échange [129-132].

Au final, toutes ces approximations permettent d'ajouter des corrections au calcul de l'énergie totale du système. La qualité de la fonctionnelle conditionne la précision des résultats et détermine le temps de calcul. Enfin, notons que d'autres fonctionnelles sont toujours en développement afin d'améliorer la description des systèmes électroniques.

I.2- Modèle de surface et choix de calcul

Si l'on a le désir d'étudier de manière fine la complexité des mécanismes physico-chimiques impliqués dans les interactions gaz/surfaces, la DFT demeure aujourd'hui le seul « outil » puissant et prédictif. En effet, la DFT permet, pour un nombre important d'atomes, de l'ordre de quelques dizaines, des calculs suffisamment précis et rapides. Ce dernier point est sans doute un des principaux critères de choix du calcul des interactions en chimie quantique. Afin de remplir cet objectif, il convient de choisir une fonctionnelle et une base d'états pour la description des électrons. Il nous faut tout d'abord définir les modèles structuraux de surface que nous allons utiliser.

L'oxyde de silicium SiO_2, et particulièrement sa surface est difficilement modélisable dans la mesure où sa structure amorphe est mal connue. Cependant Estève *et al.* [133] et Jeloaica *et al.* [134] ont élaboré un modèle de cluster d'atomes d'une surface SiO_2 ultramince sur silicium, sur la base de travaux théoriques et expérimentaux par Weldon, Stefanov, Estève *et al.* [135-137]. Ce cluster représente à la fois la surface de l'oxyde de silicium et le substrat de silicium présent sous la couche d'oxyde. Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, la surface de l'oxyde de silicium est composée de deux types de sites de surface : les sites hydroxyles (Si-OH) et les sites siloxanes (Si-O-Si). A partir du cluster de SiO_2/Si, nous avons dérivé deux modèles de cluster pour représenter ces deux sites de surface.

Site de surface Si-OH

Pour étudier les interactions des précurseurs gazeux sur un site hydroxyle, Si-OH, nous avons choisi de modéliser le substrat par un cluster $Si_9O_5H_{12}$-H-OH, Fig.4.1, composé de 29 atomes. Afin de rendre compte d'une surface réelle, les liaisons pendantes doivent être saturées et les transferts de charge irréalistes aux frontières du cluster doivent être neutralisés. Pour cela, nous avons saturé les liaisons pendantes des atomes de terminaisons par des atomes d'hydrogène, Fig.4.1.

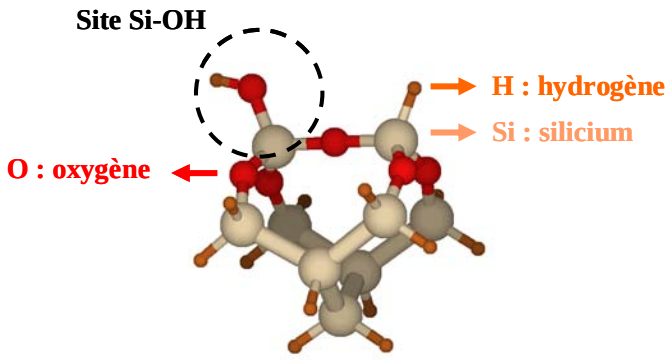


Figure 4.1 : Représentation du substrat SiO_2/Si avec un site hydroxyle Si-OH sur le dimère de surface.

Site de surface Si-O-Si

De la même manière, pour étudier les interactions des précurseurs gazeux sur un pont siloxane, Si-O-Si, nous avons choisi de modéliser le substrat par un cluster $Si_9O_5H_{14}$, Fig.4.2, composé de 28 atomes.

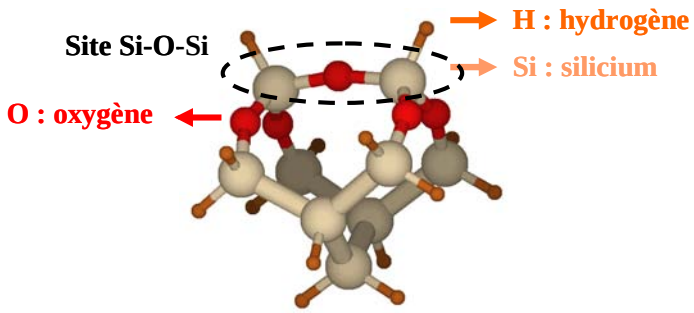


Figure 4.2 : Représentation du substrat SiO_2/Si avec un pont siloxane Si-O-Si sur le dimère de surface.

La suite du travail consiste alors à étudier, par des calculs DFT, les interactions des espèces SiH_4 et SiH_2 sur les deux types de cluster définis ci-dessus.

La DFT impose cependant le choix d'une fonctionnelle et d'une base d'états d'orbitales atomiques, ces choix conditionnent la précision du calcul.

Choix de la fonctionnelle et de la base d'états

La fonctionnelle hybride d'échange-corrélation de Becke [132], de type gradient corrigé par trois paramètres déterminés par optimisation énergétique pour le terme d'échange et comprenant le terme de corrélation de Lee, Yang et Parr [123], communément appelée B3LYP, apparaît comme la fonctionnelle donnant le plus de précision de calcul pour de tels systèmes de cluster [113,114,133-137]. Nous avons donc fait le choix d'utiliser en permanence la fonctionnelle B3LYP lors des calculs DFT.

La description des atomes nécessite une base d'orbitales pour la description des fonctions d'ondes monoélectroniques. Actuellement, il existe un très large choix de bases disponibles dans la littérature. Ce choix est conditionné par la nature des atomes et par le compromis entre précision et temps de calcul nécessaire. Dans notre étude des interactions des précurseurs gazeux avec la surface de l'oxyde de silicium, nous considérons trois types d'atomes, le silicium, l'oxygène et l'hydrogène, pouvant interagir en créant des liaisons chimiques. Ainsi nous avons choisi d'utiliser une base d'orbitales de la famille « split-valence », qui consiste à utiliser plus de fonctions pour les orbitales de valence, qui sont plus impliquées dans les liaisons chimiques que les orbitales de cœur. De plus, pour surmonter les difficultés de calculs, nous utilisons des fonctions de formes gaussiennes, proportionnelles à $\exp(-\xi \times r^2)$, où ξ est une constante liée à la charge effective du noyau et r est la distance de l'électron par rapport au noyau. On appelle alors gaussienne contractée, une combinaison linéaire de gaussiennes primitives. Dans ces bases, nous avons choisi la base notée 6-31+G**. Pour chaque atome, cette base implique que les orbitales de cœur sont décrites par une gaussienne contractée composée de **6** gaussiennes primitives et que chaque orbitale de valence est décrite par deux fonctions : une gaussienne contractée composée de **3** gaussiennes primitives et **une** gaussienne primitive. Ensuite, l'ajout de fonctions de polarisations permet de rendre compte de la distorsion des orbitales lors de la création des liaisons chimiques, la

première étoile représente l'ajout de 6 fonctions d'orbitales de type d pour la description des atomes de silicium et d'oxygène et la deuxième étoile représente l'ajout de 3 fonctions d'orbitales de type p pour la description de l'atome d'hydrogène. Enfin, pour donner une meilleure description des liaisons faibles, l'ajout de fonctions de diffusion est choisi, ainsi le signe + indique l'ajout de fonctions diffuses de type s et p pour la description des atomes de silicium et d'oxygène.

La base 6-31+G** présente une bonne précision de calcul nécessitant en contrepartie des durées de calculs importantes, de l'ordre de quelques dizaines d'heures pour les minima locaux à plusieurs centaines d'heures pour la détermination des chemins réactionnels.

L'ensemble fonctionnelle et base d'états que nous avons utilisé pour les calculs DFT est implémenté dans le logiciel de calcul DFT, Gaussian-03 [138].

II Méthode de calcul des chemins réactionnels

La base théorique de la chimie quantique posée, nous allons à présent décrire la méthode de calcul utilisée pour déterminer les chemins réactionnels des cinétiques hétérogènes. Avant d'exposer la méthodologie employée, analysons la méthode de calcul utilisée à travers l'exemple d'un chemin réactionnel que nous avons déterminé dans notre étude : la réaction du silylène, SiH_2 sur un site silanol, Si-OH, de la surface du SiO_2. Les résultats seront détaillés dans la partie 5 de ce chapitre.

II.1- Minimisation de contrainte de liaison : Comment trouver l'état de transition ?

L'ensemble des cols d'énergie des chemins réactionnels calculés a été déterminé en utilisant une technique de minimisation incluant des contraintes de liaisons interatomiques. Nous présentons ci-dessous la procédure complète d'évaluation d'un chemin réactionnel.

État initial : état de chimisorption ou de physisorption

La première étape du calcul consiste à déterminer l'état initial du chemin réactionnel, par exemple l'adsorption d'une molécule sur une surface : cet état peut être caractérisé par une chimisorption, une physisorption ou bien une répulsion. L'objectif est alors de trouver l'état d'équilibre du système par minimisation de l'énergie totale jusqu'à l'obtention d'un minimum local. La difficulté ici est de bien établir, avant de débuter la minimisation, la position initiale de la molécule par rapport à la surface. Le calcul étant statique, lorsque le système est engagé dans un puits d'énergie, il ne peut en sortir. De cette manière, la configuration de départ conditionne le résultat de l'interaction. Pratiquement, suivant la complexité des systèmes étudiés, on est amené à tester plusieurs chemins énergétiques à partir de plusieurs configurations de départ pour un système molécule/surface. Cette étape est illustrée par la Fig.4.3 où l'on observe une chimisorption d'une molécule de silylène sur un groupe fonctionnel OH de la surface du cluster. Ainsi, l'énergie de chimisorption sur la surface peut-être déterminée en considérant comme référence énergétique la somme des énergies minimisées de la molécule précurseur et du cluster représentant la surface, calculées séparément. Pour cet exemple, cette énergie est évaluée à 0,48 eV, Fig.4.3.

État de transition : évaluation de la barrière d'activation

La recherche de l'état de transition met en jeu la méthode de minimisation de l'énergie avec contrainte. Lorsqu'un point stationnaire est atteint, la méthode consiste alors à agir sur un degré de liberté du système, angle de liaison, torsion ou plus simplement longueur de liaison. Ce choix subjectif est guidé par le type de réaction que l'on désire provoquer, comme la rupture d'une liaison par exemple. Conceptuellement, cette procédure revient à exciter un mode vibrationnel, qui doit être judicieusement choisi. Si nous prenons l'exemple d'une contrainte sur une liaison, il s'agit d'allonger ou de contracter pas à pas cette longueur, suivant que l'on veut plutôt casser ou former une liaison au cours du processus réactionnel. A chaque pas, l'énergie du système est minimisée en relaxant tous les degrés de liberté du système excepté celui relatif à la longueur, qui elle, demeure contrainte. De cette manière, le col d'énergie est gravi progressivement jusqu'à obtention du point de transition. Le chemin

ainsi parcouru est lié au choix de la coordonnée contrainte, elle est nommée communément « coordonnée de la réaction ».

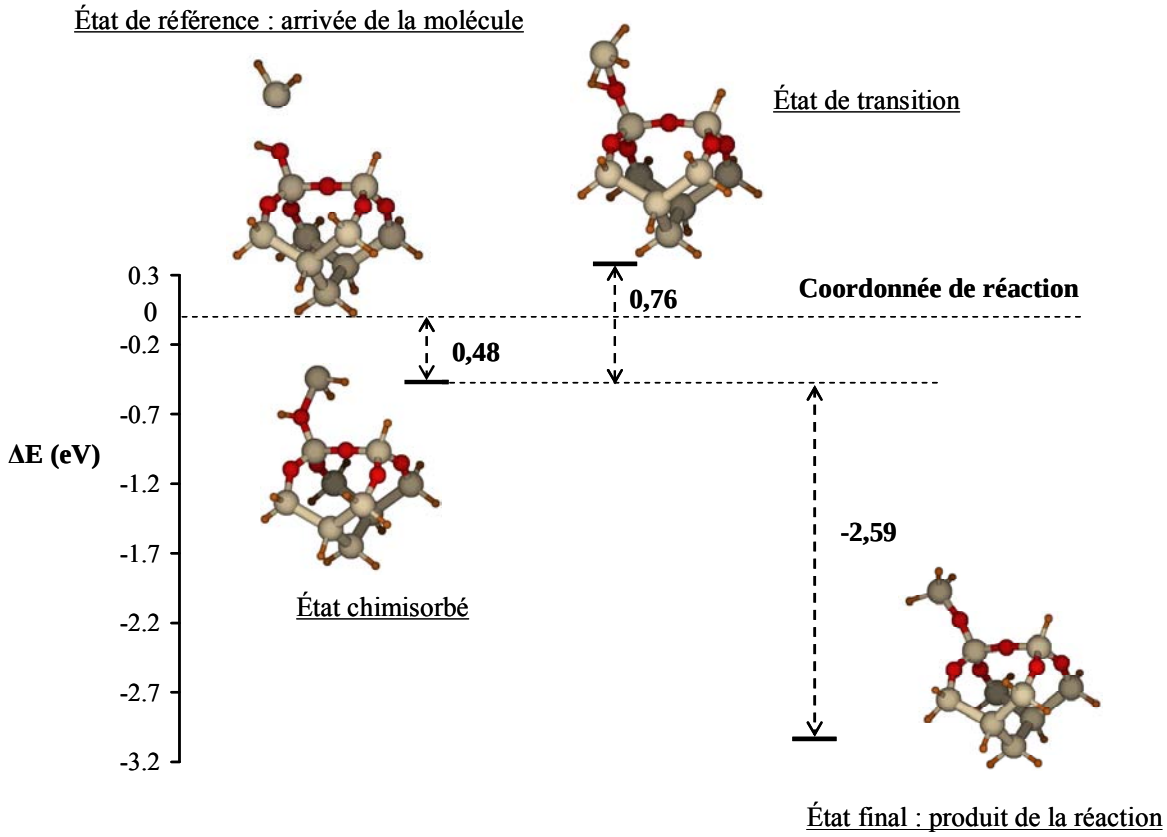


Figure 4.3 : Diagramme énergétique du chemin réactionnel du SiH_2 sur un site de surface hydroxyle Si-OH du cluster SiO_2/Si suivant la coordonnée de réaction, décrit dans le paragraphe ci-dessous. Les différents états et énergies obtenues sont également décrits dans le texte.

Pour savoir où l'on se situe sur un chemin de réaction de part et d'autre de l'état de transition, on analyse la dérivée première de l'énergie par rapport au degré de liberté selon l'axe de la contrainte de liaison qui correspond à la valeur de la force exercée sur les atomes. Dans le cas où l'on veut briser une liaison, si cette force est négative, attractive, cela indique que la liaison contrainte vise encore à se reformer et qu'un retour à l'équilibre correspondrait alors au retour à l'état initial. En revanche, si cette force est positive, répulsive, cela indique que la liaison contrainte vise alors à se casser et qu'un retour à l'équilibre correspond alors à un nouvel état du système, l'état final de la réaction. Dans ce dernier cas, il s'agit alors de laisser le système se minimiser en relâchant toute contrainte.

L'état de transition, lui, correspond au col obtenu sur cet espace en fonction de la coordonnée de réaction, Fig.4.3. L'obtention de cet état est cruciale dans la mesure où il fournit la barrière d'activation de la réaction, qui correspond à la différence d'énergie entre l'état de transition et l'état initial. Cette barrière d'activation gouverne la cinétique de réaction. Plus elle est faible et plus la réaction est rapide et inversement, mais ce point sera analysé plus en détail dans la prochaine partie de ce chapitre. Sur l'exemple de la réaction du silylène sur le cluster de SiO_2, nous avons choisi de contraindre la liaison Si-H formée par l'atome Si du silylène et l'atome H du site de surface Si-OH. Nous avons donc pas à pas diminué cette longueur, nous avons déterminé une barrière d'énergie de 0,76 eV. De plus, afin d'éviter des phénomènes conduisant à des relaxations irréalistes du cluster, des contraintes

sont imposées sur les angles dièdres des atomes d'hydrogène servant à passiver les liaisons pendantes. Ces angles dièdres sont contraints de manière à ce que les liaisons Si-H présentes aux frontières du cluster miment les angles des liaisons Si-Si d'un substrat classique de silicium. Ceci garantit un comportement de type surface du cluster dont certains aspects moléculaires doivent être inhibés.

État final : évaluation de l'enthalpie de réaction

Lorsque l'état de transition est obtenu, c'est-à-dire que la liaison contrainte est sur le point de se rompre, la contrainte est alors levée, et l'énergie totale du système, globalement relaxée est de nouveau minimisée jusqu'à l'obtention d'un nouveau minimum local. Ce minimum local correspond alors à l'état final de la réaction explorée. L'atteinte de cet état fournit alors l'enthalpie de la réaction en calculant la différence d'énergie entre l'état final et l'état initial. Cette donnée renseigne sur la stabilité relative des différents états thermodynamiques du système à l'équilibre. Si l'enthalpie de la réaction est négative, la réaction est exothermique, indiquant la stabilité de la structure finale. Si l'enthalpie de la réaction est positive, la réaction est endothermique, elle peut être réversible si les produits de réaction demeurent présents. Dans l'exemple de la Fig.4.3, l'enthalpie de réaction est évaluée à -2,59 eV, la réaction est donc très exothermique, sa réversibilité est conditionnée par un procédé à haute température.

État de transition : Un col au milieu d'un paysage très vaste

En soit, la détermination d'un chemin réactionnel est tout à fait complexe. Souvent, les paysages énergétiques sont complexes et il existe plusieurs chemins réactionnels pour une réaction donnée. Le choix des minimisations avec contrainte est donc primordial bien que subjectif dans la mesure où il est illusoire de vouloir déterminer absolument la totalité de ce paysage énergétique. Ainsi, on est amené à déterminer plusieurs états de transition. L'objectif est alors de déterminer le col de plus basse énergie, ce col correspond au chemin réactionnel prépondérant. Cependant, il n'existe aucun moyen qui permette d'obtenir en premier lieu cet état de transition prépondérant ni d'être sûr de sa prépondérance. Le choix de la coordonnée de réaction apparait donc comme le point faible de cette méthode, il nécessite beaucoup d'intuition et souvent la nécessité d'explorer plusieurs chemins réactionnels avant de trouver le plus probable. Dans la partie résultats, nous indiquons la contrainte appliquée lorsque le choix de celle-ci s'est avéré non trivial.

Calcul des fréquences de vibration et corrections d'énergies

Le calcul des fréquences de vibration s'effectue sur des structures déjà minimisées. La conformation du système doit être soit dans un minimum local, état initial ou final, ou soit un col, c'est-à-dire un état de transition. Si les fréquences de vibration sont toutes positives, le système est alors dans un minimum local. Si une fréquence est négative, le système est dans un col, cette fréquence correspond au mode de vibration de la liaison contrainte. Notons que cette analyse vibrationnelle nous permet d'établir des corrections à l'énergie totale calculée connues sous le nom de corrections ZPE (de l'anglais Zero Point Energy).

Partie 5

Étude du régime de nucléation

III Incorporation d'une première molécule

Dans le premier chapitre, nous avons vu que la pyrolyse du silane dans la phase gazeuse du réacteur LPCVD conduit à la formation d'espèces insaturées extrêmement réactives sur les surfaces. Parmi toutes ces espèces insaturées, le silylène est la plus concentrée dans le réacteur [60,75]. Dans notre étude des interactions entre les précurseurs gazeux et la surface de dépôt, nous considérons alors le silylène, représentant les espèces insaturées, et le silane, l'espèce largement majoritaire dans le réacteur. De nombreuses études théoriques existent pour décrire la croissance du silicium sur silicium, les réactions du silane sur silicium et la déshydrogénation de la surface. L'étude qui suit a donc pour but de compléter ces données de la littérature par des calculs ayant pour objectif de comprendre les tous premiers stades de la croissance, le régime de nucléation.

Nous allons explorer maintenant la phase initiale du régime de nucléation des nanoplots de silicium sur SiO_2 en étudiant l'incorporation d'une première molécule issue de la phase gazeuse sur le substrat. Nous allons ainsi analyser les chemins réactionnels possibles et les barrières d'activation associées aux réactions de dissociation des espèces SiH_2 et SiH_4 sur les deux principaux sites de surface du SiO_2.

Sur l'ensemble des structures obtenues par les calculs DFT, nous avons procédé à l'analyse des fréquences de vibration afin d'établir la véracité des états de transition calculés et ajouter aux énergies associées les corrections d'énergies de point zéro (ZPE).

III.1- Première dissociation du SiH_2 sur SiO_2

En utilisant la méthode de minimisation de contrainte décrite dans la partie précédente, nous avons étudié les premières interactions du silylène sur les deux types de cluster SiO_2/Si impliquant les deux principaux sites de surface ; le site hydroxyle, référé à la formule $\{SiO_2\}$-OH et le pont siloxane référé à la formule $\{SiO_2\}$-Si(H)-O-Si(H). L'étude des chemins réactionnels sur les deux types de sites de surface a conduit aux deux réactions suivantes :

$$\{SiO_2\}\text{-OH} + SiH_2 \rightarrow \{SiO_2\}\text{-O-}SiH_3 \quad (1)$$

$$\{SiO_2\}\text{-Si(H)-O-Si(H)} + SiH_2 \rightarrow \{SiO_2\}\text{-Si(H)-}SiH_2\text{-O-Si(H)} \quad (2)$$

Les chemins réactionnels de ces deux réactions sont détaillés sur la Fig.5.1, de l'arrivée de la molécule sur la surface jusqu'à la structure finale de la réaction. Sur ces deux

chemins, la direction d'incidence de la molécule sur la surface est symbolisée par I, l'adsorption de la molécule, correspondant à un état de chimisorption ou de physisorption, est symbolisée par A, l'état de transition est symbolisé par T et enfin, la structure finale, par F, Fig.5.1.

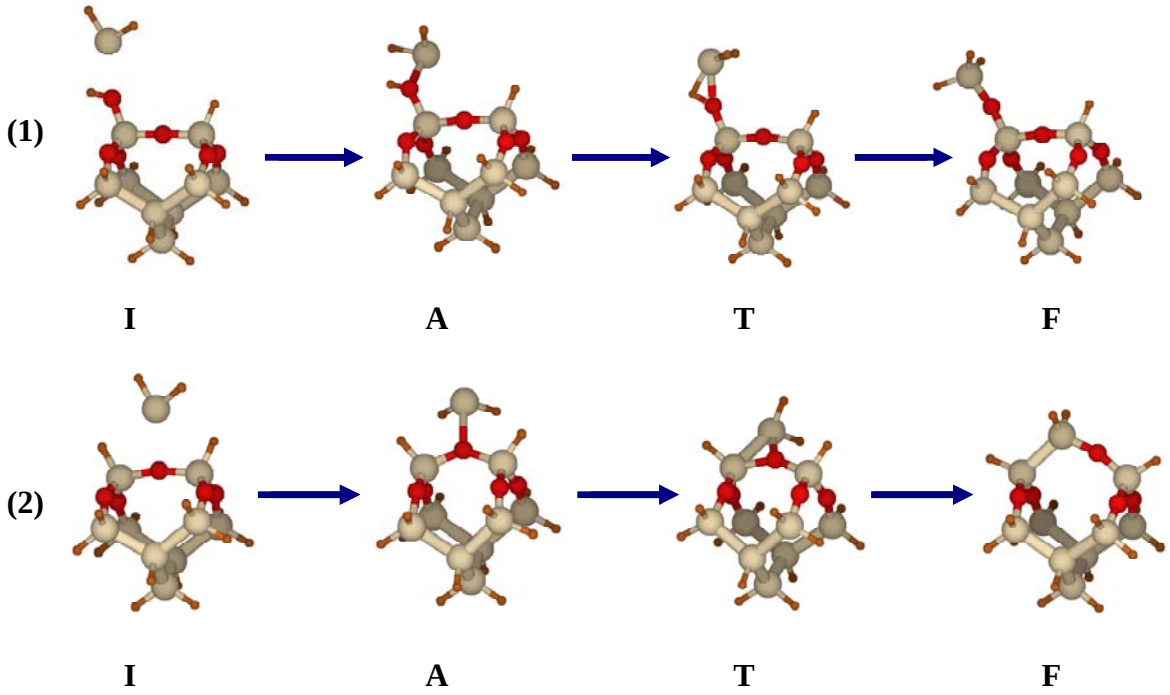


Figure 5.1 : Chemins réactionnels des réactions (1) et (2) ; SiH_2 réagit sur un site hydroxyle, réaction (1) et SiH_2 réagit sur un pont siloxane, réaction (2). Sur le chemin (2), si l'on remplace les liaisons terminales Si-H par des groupes hydroxyles Si-OH, nous obtenons le même résultat et les énergies associées sont équivalentes.

L'énergie d'adsorption, correspondant à la chimisorption du SiH_2 sur la surface, état A sur la Fig.5.1, est évaluée à 0,48 eV sur le site de surface hydroxyle, pour la réaction (1) et à 0,15 eV sur le pont siloxane pour la réaction (2). Ainsi, le silylène présente une meilleure affinité avec le site hydroxyle plutôt qu'avec le pont siloxane, ce qui est en accord avec les observations expérimentales exposées dans le premier chapitre. Cette différence s'observe également sur les longueurs des liaisons Si-O formées entre l'atome de silicium du silylène et les atomes d'oxygène de la surface : 2,11 Å dans le cas du site hydroxyle et 2,24 Å dans celui du pont siloxane, respectivement, Fig.5.2 et 5.3. Ces deux longueurs de liaisons correspondent à des liaisons faibles formées entre la molécule SiH_2 et les deux type de surface. Rappelons que la liaison covalente d'équilibre Si-O est de l'ordre de 1,65 Å. Les énergies associées aux deux chemins réactionnels en fonction de la coordonnée de réaction sont données sur les Fig.5.2 et 5.3, ainsi que l'évolution des longueurs et des angles de liaison significatifs. La chimisorption des molécules SiH_2 formant des liaisons faibles avec les sites de surface, il nous faut alors trouver les chemins réactionnels les plus favorables énergétiquement pour conduire à l'insertion de ce précurseur sur la surface du substrat. Ce travail nous conduit aux deux états de transition T de la Fig.5.1. Pour la réaction (1), la molécule SiH_2 s'insère entre les atomes d'oxygène et d'hydrogène du groupe hydroxyle OH. Le chemin réactionnel est caractérisé par une barrière d'activation de 0,76 eV. Sur la Fig.5.2, on observe sur l'état de transition, la formation de deux liaisons faibles Si-H et Si-O entre SiH_2 et le site de surface. De plus, la liaison O-H du groupe hydroxyle s'étire par rapport à son état d'équilibre, ce qui indique la future rupture de cette liaison.

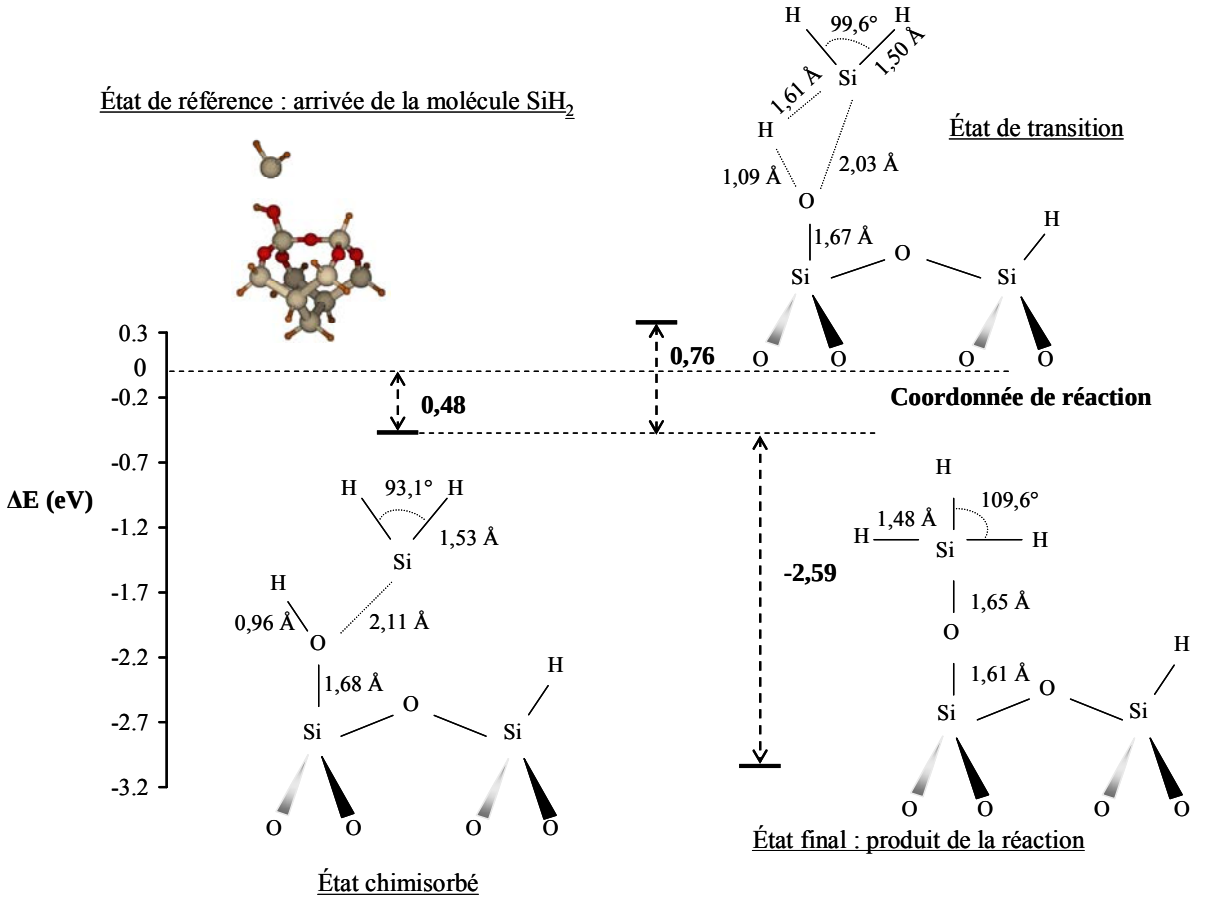


Figure 5.2 : Diagramme énergétique du chemin réactionnel du SiH_2 sur un site de surface hydroxyle Si-OH en fonction de la coordonnée de réaction, réaction (1).

En effet, après relaxation globale du système dans son état de transition, la structure finale de la réaction conduit à la rupture de la liaison O-H du groupe hydroxyle, puis à la création d'une nouvelle liaison Si-H pour former un produit final $\{SiO_2\}$-O-SiH_3 sur la surface du cluster, structure F sur la Fig.5.1 de la réaction (1). On remarque également sur la Fig.5.2, que les longueurs et angles de liaisons impliqués dans la réaction sont modifiés entre l'état initial et l'état final afin d'optimiser la nouvelle configuration et retrouver un état d'équilibre. Néanmoins, à l'intérieur du cluster représentant le substrat, les modifications géométriques ne sont pas significatives, les interactions que nous considérons ont donc un caractère plutôt local. Après l'insertion de la molécule, l'énergie de formation est de -2,59 eV, ce qui signifie une forte stabilité de cette configuration finale. De plus, cette enthalpie de réaction, très exothermique, indique que la réaction peut-être considérée comme non réversible aux températures usuelles de dépôt.

Pour les interactions sur un site Si-O-Si, réaction (2), nous avons comparé l'influence des liaisons de saturation Si-H de surface sur le cluster employé, Fig.4.2, à un cluster saturé par des liaisons Si-OH de surface. Aucune modification significative n'a été observée, là encore la chimie de la réaction que nous calculons à un caractère très local. Comme on peut le voir sur la Fig.5.3, la barrière d'activation conduisant à l'état de transition est évaluée à 0,63 eV, soit inférieure de 0,13 eV par rapport à celle obtenue sur un site hydroxyle. Cependant, il nous faut garder à l'esprit que l'énergie d'adsorption sur le site hydroxyle est plus de trois fois supérieure à celle du pont siloxane. Nous verrons dans le troisième chapitre comment ces énergies affectent les cinétiques des réactions ainsi que les coefficients de collage.

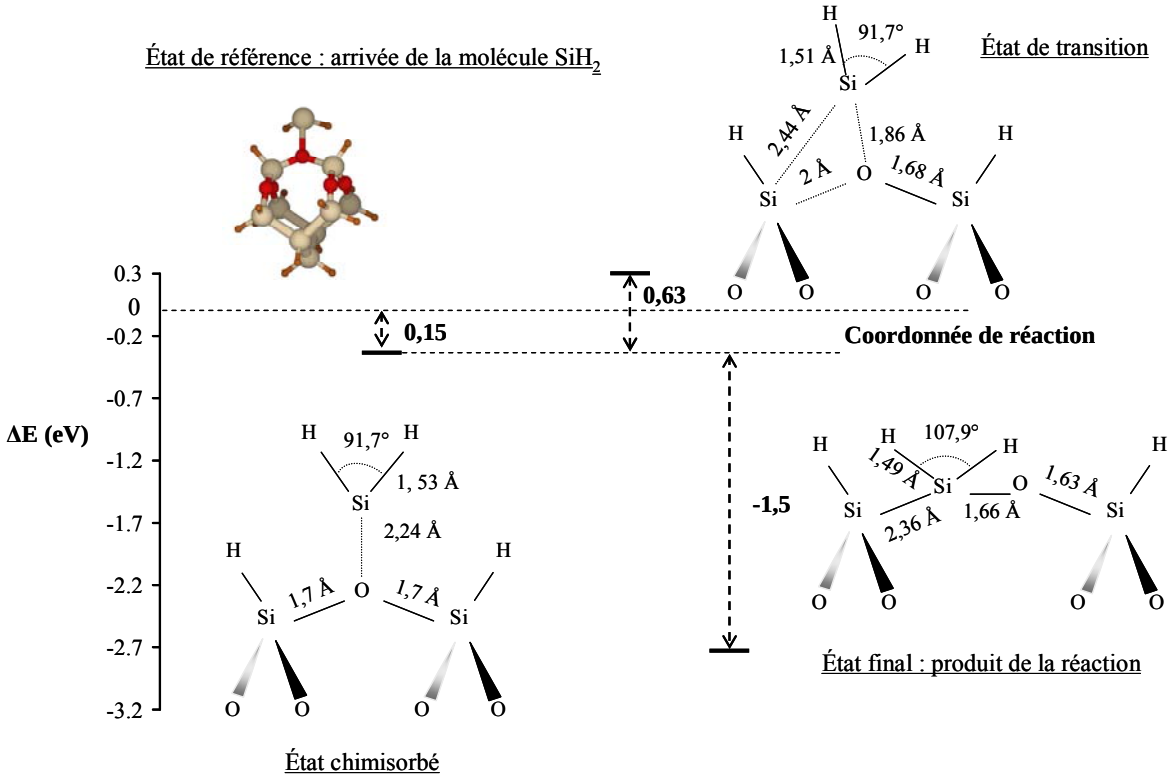


Figure 5.3 : Diagramme énergétique du chemin réactionnel du SiH_2 sur un site de surface pont siloxane en fonction de la coordonnée de réaction, réaction (2).

Le chemin réactionnel de la réaction (2) conduit à l'ouverture du pont siloxane en cassant la liaison Si-O de ce site dont la longueur de liaison passe de 1,7 Å dans l'état initial à 2 Å dans l'état de transition, Fig.5.3. La molécule de SiH_2 s'insère ainsi entre une des liaisons Si-O formée par le pont siloxane en créant deux liaisons, Si-Si et Si-O. Le produit final de réaction est obtenu avec une énergie de formation de -1,5 eV. L'enthalpie de cette réaction est inférieure à celle de la réaction (1), ce qui implique que la structure finale de la Fig.5.3 est moins stable que celle obtenue sur la Fig.5.2. Nous pouvons alors avancer deux explications à cette différence de stabilité : la première est que l'incorporation du silylène au sein du pont siloxane, Si-O-Si, induit des contraintes sur la structure en créant un étirement de la surface du cluster et la deuxième est que pour la réaction (1), la création d'une nouvelle liaison Si-H augmente davantage la stabilité par rapport à la création d'une liaison Si-Si pour la réaction (2).

Récapitulons les principales énergies obtenues lors de l'exploration des deux chemins réactionnels dans le tableau 5.1 :

Précurseur	Site de surface	Énergie d'adsorption (eV)	Barrière d'activation (eV)	Energie de formation (eV)
SiH_2	Si-OH	0,48	0,76	-2,59 (exothermique)
SiH_2	Si-O-Si	0,15	0,63	-1,5 (exothermique)

Tableau 5.1 : Énergies des deux chemins réactionnels du SiH_2 sur la surface du SiO_2 obtenues par les calculs DFT avec corrections d'énergies.

Les deux réactions présentées ici sont les chemins calculés les plus favorables énergétiquement, avec une affinité préférentielle pour le site de surface Si-OH. Cependant, on remarque que les ponts siloxane peuvent être considérés comme des sites de nucléation tout à fait accessibles compte tenu des énergies calculées sur ces sites. De cette manière, une surface exempte de sites OH reste une surface chimiquement valable pour déposer du silicium. Les atomes de silicium insérés à la surface dans les deux cas indiqués ici demeurent partiellement oxydés, ce qui indique que le processus de nucléation n'est pas rigoureusement achevé à ce stade. En effet, nous considérons la nucléation achevée lorsque l'influence de l'oxyde du substrat n'est plus sensible. Nous allons à présent réaliser la même étude avec le principal précurseur gazeux, le silane, SiH_4.

III.2- Première dissociation du SiH_4 sur SiO_2

De la même manière que pour le silylène, nous avons étudié les premières interactions du silane sur les deux principaux sites de surface, le site hydroxyle, $\{SiO_2\}$-OH et le pont siloxane, $\{SiO_2\}$-Si(H)-O-Si(H). L'étude des chemins réactionnels sur les deux types de sites de surface a conduit aux deux réactions suivantes :

$$\{SiO_2\}\text{-OH} + SiH_4 \rightarrow \{SiO_2\}\text{-O-}SiH_3 + H_2 \quad (3)$$

$$\{SiO_2\}\text{-Si(H)-O-Si(H)} + SiH_4 \rightarrow \{SiO_2\}\text{-Si(H)-O-}SiH_2\text{-Si(H)} + H_2 \quad (4)$$

Les chemins réactionnels de ces deux réactions sont détaillés de l'arrivée de la molécule sur la surface jusqu'à la structure finale de la réaction sur la Fig.5.4 avec la même nomenclature que celle utilisée précédemment.

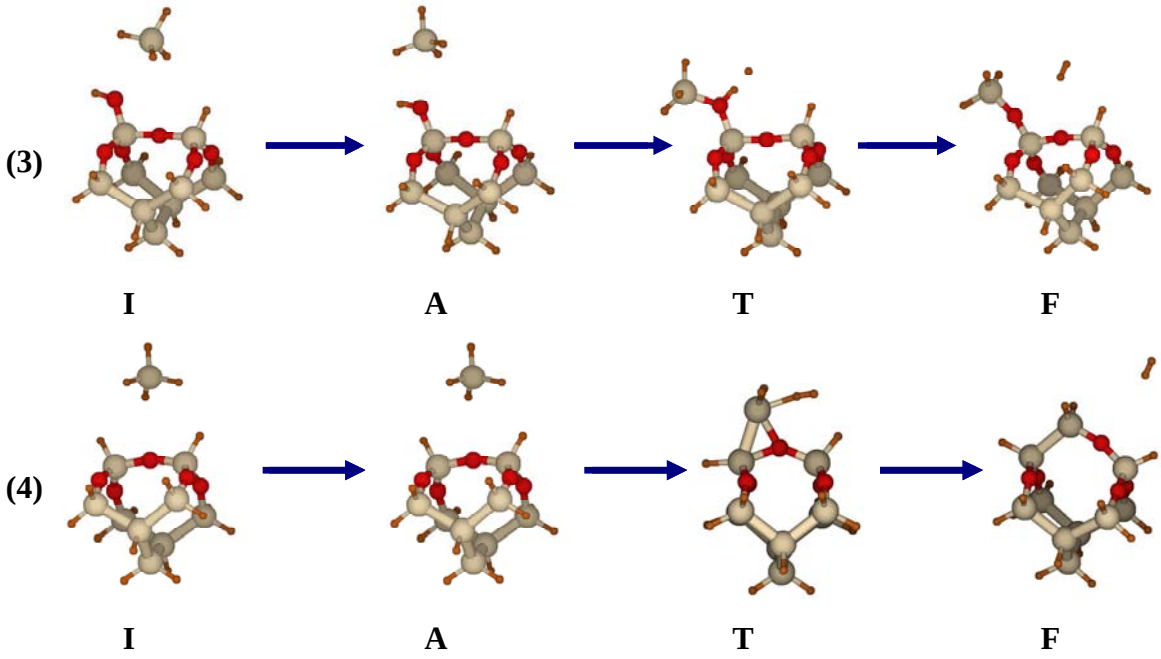


Figure 5.4 : Chemins réactionnels des réactions (3) et (4) ; SiH_4 réagit sur un site hydroxyle avec la désorption d'une molécule H_2 dans la phase gazeuse, réaction (3) et SiH_4 réagit sur un pont siloxane avec ici également la désorption de H_2, réaction (4).

En opposition aux réactions de chimisorption observées entre le silylène et la surface de SiO_2 lors de la première étape d'adsorption, pour le silane, cette étape conduit seulement à des processus de physisorption. Cela revient à dire qu'aucune liaison ne se crée entre la surface et le silane. En effet, aucun gain d'énergie n'est observé lors de l'arrivée de la molécule ; les énergies d'adsorption sont évaluées nulles pour les deux réactions du silane sur les deux sites de surface.

Pour la réaction sur un site hydroxyle, l'état de transition conduit à une barrière d'activation de 3,03 eV. Cette grande hauteur de barrière implique que la réaction est très lente, elle doit être comparée à l'énergie d'adsorption nulle, ce qui va entrainer un coefficient de collage quasi nul. Si l'on dissocie malgré tout la molécule, on doit alors désorber une molécule de dihydrogène, H_2. Ainsi la proximité des atomes d'oxygène du substrat avec la zone de désorption entraîne une forte attraction sur la molécule H_2 ce qui rend la désorption plus difficile et contribue à augmenter l'énergie nécessaire pour l'incorporation du silane sur la surface du SiO_2. De plus, l'énergie de formation de cette réaction est évaluée à -0,74 eV, ce qui signifie qu'elle n'est que très légèrement exothermique. Sur la Fig.5.4, on observe que la structure du produit final de la réaction (3) est la même que celle de l'incorporation du silylène, Fig.5.1.

Dans le cas de la réaction du silane avec un pont siloxane, le chemin réactionnel exploré est l'incorporation du précurseur entre une liaison Si-O du pont, Fig.5.4. Ce chemin est le même que celui du silylène, avec la production d'une molécule de H_2 en plus nécessitant ainsi un mécanisme de désorption. Ici encore, l'état de transition de l'incorporation du silane conduit à une grande barrière d'activation, évaluée à 3 eV. De la même manière, cela implique que la réaction est très lente et que la probabilité de réaction est très faible. L'explication est ici encore la forte attraction des atomes d'oxygène du substrat sur les atomes d'hydrogène impliqués dans le processus de désorption de H_2. Cependant, l'énergie de formation de cette réaction (4) est évaluée à +0,75 eV, soit une réaction endothermique. Ainsi, la structure finale de la réaction est moins stable que celle de l'état initial. Ici nous retrouvons les mêmes explications données pour le cas des réactions (1) et (2), d'une part la contrainte engendrée par l'ouverture du pont siloxane et d'autre part la formation d'une nouvelle liaison Si-Si dans le cas des réactions (4) et (2) plutôt que la formation d'une liaison Si-H pour les réactions (3) et (1).

Les deux états de transition T de la Fig.5.4 correspondent aux chemins réactionnels les plus favorables énergétiquement que nous ayons trouvés. Récapitulons les principales énergies obtenues lors de l'exploration des chemins réactionnels du silane et du silylène dans le tableau 5.2 :

Précurseur	Site de surface	Énergie d'adsorption (eV)	Barrière d'activation (eV)	Energie de formation (eV)
SiH_2	Si-OH	0,48	0,76	-2,59 (exothermique)
SiH_2	Si-O-Si	0,15	0,63	-1,5 (exothermique)
SiH_4	Si-OH	0	3,03	-0,74 (exothermique)
SiH_4	Si-O-Si	0	3	+0,75 (endothermique)

Tableau 5.2 : Énergies des chemins réactionnels du SiH_2 et du SiH_4 sur la surface du SiO_2 obtenues par les calculs DFT avec corrections d'énergies.

Les deux réactions d'incorporation du silane sont énergétiquement très défavorables, ce qui signifie que le processus de nucléation n'est pas amorcé lors de l'étape de première incorporation pour le silane, à l'inverse du silylène. Nous venons de voir que l'influence du

substrat, et, particulièrement la présence des atomes d'oxygène ont un rôle très important lors des premiers instants de la nucléation. En effet, dans le premier chapitre, nous avons vu que les énergies d'activation du silane sur silicium ont été évaluées entre l'intervalle 0,2 et 0,7 eV [85-89,91], valeurs très inférieures à celles que nous avons obtenues, voisines de 3 eV. De même, le silylène, connu pour être très réactif sur une surface, est donné dans la littérature avec une énergie d'activation nulle sur silicium [84,85,87], valeur encore une fois inférieure à celles que nous avons obtenues, soient 0,76 et 0,63 eV sur les deux sites de surface du SiO_2.

De plus, nous avons effectué des calculs qui ont montré que les structures formées lors de la première incorporation du silylène ne permettent pas de nouvelles incorporations, même pour le silylène. Donc le silylène ne peut pas se chimisorber sur des sites de silicium hydrogénés. Cela vient du fait qu'à ce niveau de la nucléation, les sites de surface sont saturés en électrons. En effet, l'énergie d'adsorption du silylène sur les structures finales formées après réactions du silylène est quasiment nulle et l'incorporation du silylène nécessite alors une forte énergie d'activation, soit supérieure à 3 eV. Ainsi, l'incorporation des précurseurs gazeux sur des sites de surface saturés en électrons, tels que ceux issus des premières incorporations, est très peu probable. Pour permettre à ces sites de surfaces de nouvelles incorporations, des atomes d'hydrogène doivent être désorbés de la surface vers la phase gazeuse. Dès lors, l'un des mécanismes jouant un rôle de premier ordre lors du dépôt de silicium est la désorption de dihydrogène. Pour poursuivre l'étude des mécanismes impliqués dans la nucléation, nous allons dans le prochain paragraphe analyser ce processus de désorption de H_2 à partir des structures finales trouvées après l'incorporation du silylène à la surface, Fig.5.2, qui sont les deux configurations d'incorporation de silicium les plus probables à l'issue de notre étude.

III.3- Première désorption de H_2

La bibliographie sur la désorption de H_2 à partir d'une surface silicium indique qu'il s'agit d'une étape « limitante ». Dans notre cas, le substrat sur lequel est réalisé le dépôt est un oxyde de silicium et contient donc des atomes d'oxygène à sa surface. Or, aucune étude théorique de la littérature ne répertorie de résultats sur ce type de substrat.

La forte électronégativité des atomes d'oxygène constitue une force d'attraction sur les atomes d'hydrogène de la surface. On peut donc supposer que l'énergie nécessaire pour la désorption de H_2 à partir de surface SiO_2 sera supérieure à celle existant sur surface de silicium.

Rappelons que les chemins cinétiques explorés pour la première étape d'incorporation nous ont conduits à l'obtention de deux sites de surface issus seulement de la décomposition du silylène : le dihydride (SiH_2), formé lors de la décomposition sur un pont siloxane et le trihydride (SiH_3), formé lors de la décomposition sur un site hydroxyle. Les mécanismes de désorption sur ces deux sites sont les suivants :

$$\{SiO_2\}\text{-O-}SiH_3 \rightarrow \{SiO_2\}\text{-O-SiH} + H_2 \quad (5)$$

$$\{SiO_2\}\text{-Si(H)-O-}\ SiH_2\text{-Si(H)} \rightarrow \{SiO_2\}\text{-Si(H)-O-Si-Si(H)} + H_2 \quad (6)$$

Désorption à partir du site trihydride SiH_3 issu d'une incorporation sur Si-OH

Pour le mécanisme de désorption de la réaction (5), nous avons agi sur le mode de vibration de manière asymétrique en privilégiant la contrainte sur un des deux atomes d'hydrogène de la molécule de H_2 à désorber, plutôt que sur les deux atomes d'hydrogène. Comme nous pouvons l'observer sur l'état de transition asymétrique de la Fig.5.5, la molécule

de H_2 désorbe avec une barrière d'activation de 2,96 eV. Ainsi l'atome d'hydrogène sur lequel l'élongation est réalisée passe d'une distance de 1,48 Å de l'atome de silicium auquel il est lié dans son état initial à l'équilibre, à une distance de 1,76 Å dans l'état de transition. De manière opposée, l'autre atome d'hydrogène qui désorbe avec lui passe d'une distance de 1,48 Å de l'atome de silicium auquel il est lié dans son état initial à une distance de 1,39 Å dans l'état de transition. La désorption des deux atomes d'hydrogène se fait donc de manière asymétrique. L'énergie de désorption à partir de ce site, évaluée à 2,96 eV, est supérieure d'au moins 0,5 eV par rapport aux énergies de désorption obtenues expérimentalement sur une surface de silicium. On peut donc supposer que l'effet du substrat joue un rôle important lors de la première désorption d'hydrogène et que les atomes d'oxygène rendent cette étape beaucoup plus difficile en nécessitant une énergie de désorption plus haute en comparaison de celles obtenues sur un substrat de silicium. L'enthalpie de réaction, évaluée à +1,82 eV est très endothermique ; en effet la désorption laisse deux liaisons pendantes sur la structure finale, ce qui ne constitue pas un état stable. Il est alors évident que la structure finale n'existe que sur une très courte durée et va être très rapidement liée à un précurseur gazeux afin de saturer ces liaisons pendantes et retourner dans un état d'équilibre.

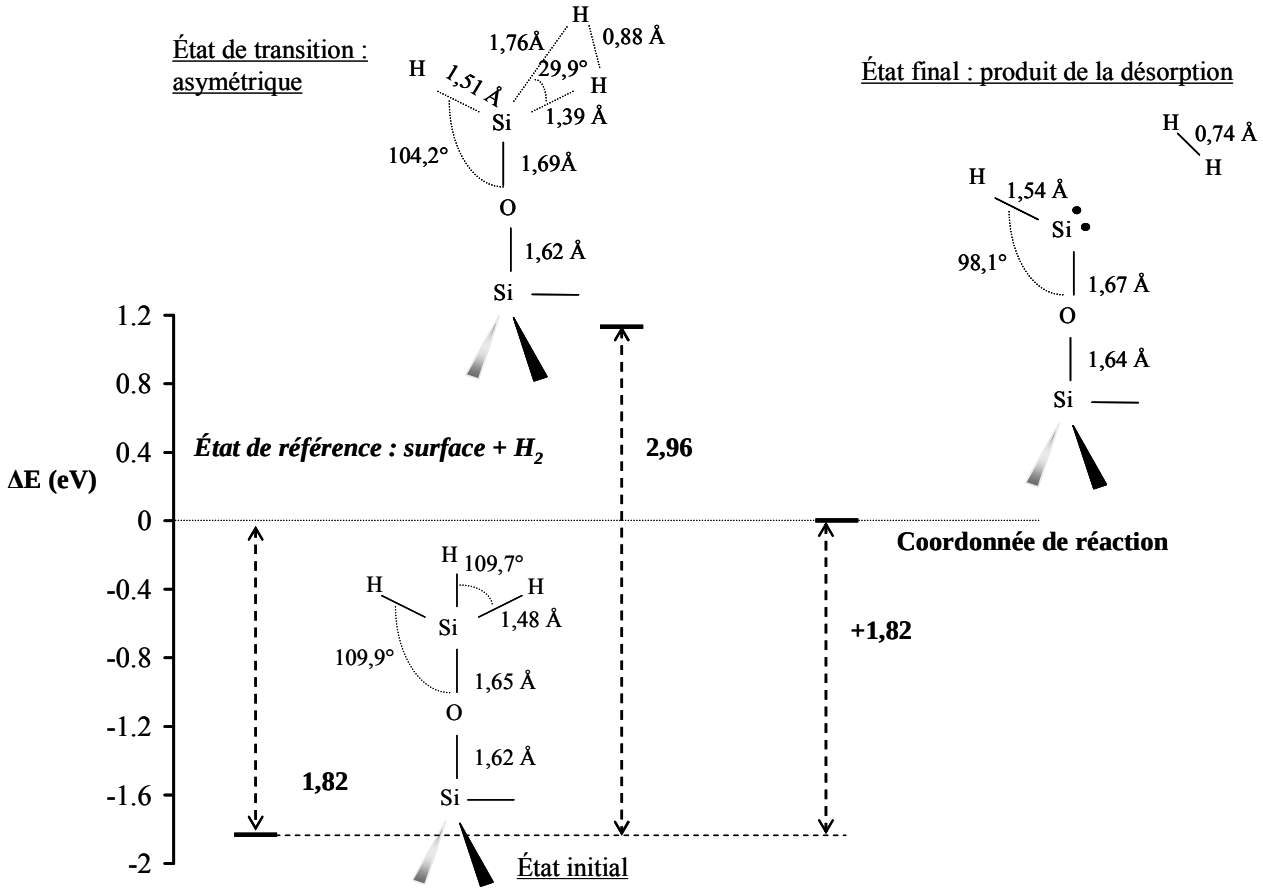


Figure 5.5 : Diagramme énergétique du chemin réactionnel de la désorption de H_2 sur un site de surface trihydride en fonction de la coordonnée de réaction, réaction (5). Les points sur le produit de réaction représentent des liaisons pendantes.

Désorption à partir du site dihydride SiH_2 issu d'une incorporation sur Si-O-Si

De la même manière que la réaction (5), pour le mécanisme de désorption de la réaction (6), nous avons agi sur le mode de vibration de manière asymétrique en privilégiant la contrainte sur un des deux atomes d'hydrogène de la molécule de H_2, Fig.5.6. Ainsi l'atome d'hydrogène sur lequel l'élongation est réalisée passe d'une distance de 1,49 Å de l'atome de silicium auquel il est lié dans son état initial à une distance de 1,74 Å dans l'état de transition. De manière opposée, l'autre atome d'hydrogène qui désorbe avec lui passe d'une distance de 1,49 Å de l'atome de silicium auquel il est lié dans son état initial à une distance de 1,53 Å dans l'état de transition. La désorption des deux atomes d'hydrogène se fait donc bien à nouveau de manière asymétrique. Ce mécanisme de désorption est en accord avec les chemins de désorption observés sur une surface de silicium de la littérature [100,103-105,117]. L'énergie de désorption, évaluée à 2,55 eV à partir de ce site est la même que celle obtenue sur silicium à partir de dihydride, évaluée dans la littérature autour de 2,5 eV. On peut donc supposer que l'effet du substrat est plus faible lors de la première désorption d'hydrogène pour ce site de surface et que les forces d'attraction des atomes d'oxygène sont moins fortes pour ce mécanisme par rapport à celui présenté précédemment. De plus, ici aussi, l'enthalpie de réaction est très endothermique, évaluée à +1,97 eV. Cela signifie également que la structure finale n'existe que sur une très courte durée et va être très rapidement liée à un précurseur gazeux dans la suite de la nucléation.

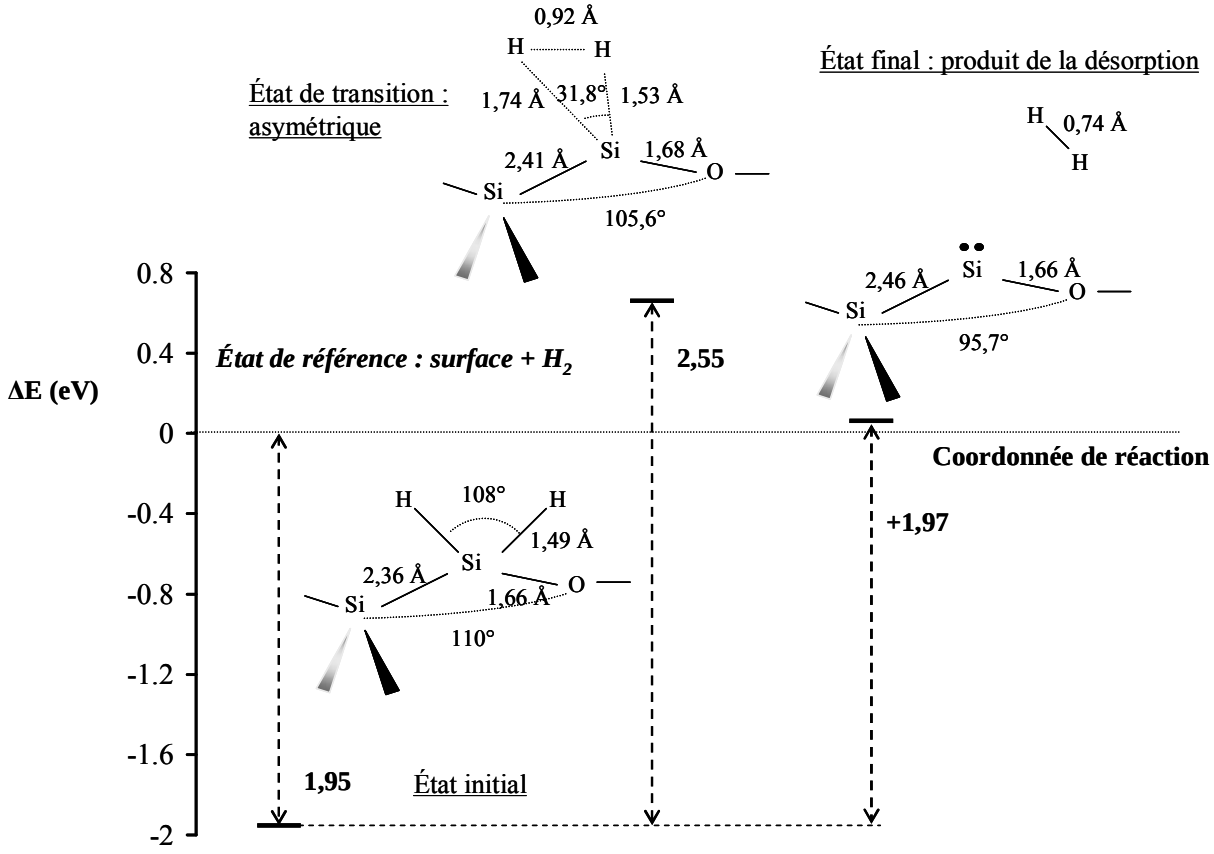


Figure 5.6 : Diagramme énergétique du chemin réactionnel de la désorption de H_2 sur un site de surface dihydride en fonction de la coordonnée de réaction, réaction (6). Les points sur le produit de réaction représentent des liaisons pendantes.

Le mécanisme de désorption d'hydrogène est l'étape limitante du dépôt de silicium dès les premières chimisorption. Ainsi, à l'issue de la première désorption, il nous faut discuter de l'influence du substrat afin de savoir quand le régime de croissance peut-être initié, c'est-à-dire lorsque l'oxyde du substrat n'influe plus sur les énergies d'interaction. De plus, il nous faut confronter avec la littérature, le type de mécanisme de désorption de H_2 que nous avons déterminé afin de valider ce processus réactionnel. Pour cela, dans le prochain paragraphe, nous allons analyser ce processus de désorption de H_2 à partir des mécanismes étudiés dans la littérature.

III.4- Étape de désorption de H_2 sur silicium dans la littérature

Comme nous l'avons évoqué dans le premier chapitre, ce mécanisme de désorption de H_2 lors des premiers instants du dépôt de silicium sur une surface de SiO_2 n'est pas décrit dans la littérature. Mais de nombreuses études de ce mécanisme sur des surfaces de silicium existent dans la littérature, aussi bien théoriques qu'expérimentales [92-117], dont les configurations sont très similaires à celles de notre étude. Rappelons que dans l'ensemble des études de la littérature de la désorption de H_2 à partir d'une surface de silicium, les chercheurs ne sont parvenus à aucun consensus sur les mécanismes en jeu lors de la désorption d'hydrogène. Les études expérimentales se sont tout de même accordées sur une gamme de barrières d'activation pour la désorption de dihydrogène comprise entre 1,9 et 2,86 eV [92-99]. Dans ce paragraphe, nous allons confronter ces études théoriques et expérimentales, en déduire quel mécanisme nous semble le plus adapté à l'étude des premiers instants du dépôt de silicium sur SiO_2 et analyser les énergies qui correspondent au régime de croissance.

Désorption directe de H_2 à partir de surface de silicium

La plupart des études expérimentales [92-99] se sont d'abord concentrées sur un chemin de désorption directe, pour lequel deux atomes d'hydrogène désorbent directement d'atomes de silicium adjacents composant un dimère d'une surface Si(100), Fig.5.7. Les études expérimentales de ce mécanisme ont usé un large spectre de techniques telles que la désorption à température programmée, TPD (de l'anglais Temperature Programmed Desorption) [98] ou par des mesures in situ de la résonance de molécules ionisées par de multiples photons, REMPI, combinées à de la TPD [94] ou encore par combinaison de spectroscopie tunnel à balayage, STS (de l'anglais Scanning Tunneling Spectroscopy) et microscopie tunnel à balayage STM (de l'anglais Scanning Tunneling Microscopy) [95]. Ces études ont conclu que les valeurs des barrières d'activation du mécanisme de désorption directe sont comprises entre 1,9 et 2,86 eV.

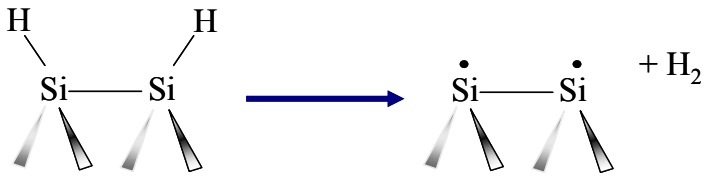


Figure 5.7 : Schéma de la désorption directe d'une molécule de H_2 d'un dimère de silicium, les points sur le produit de réaction représentent des liaisons pendantes.

De nombreuses recherches se sont focalisées sur l'étude théorique de ce chemin de désorption dont les barrières d'énergie sont données dans les tableaux 5.3 et 5.4 pour les différentes méthodes de calcul employées par ces auteurs. Certaines ont été réalisées à partir de surfaces de silicium modélisées sous forme de clusters [100-107]. Et d'autres ont également étudié ce chemin de désorption à partir de grandes cellules périodiques simulant la surface de silicium [108-112]. Ces modèles impliquent la prise en compte d'un plus grand nombre d'atomes, donc de plus de sites de surface et surtout des conditions aux limites plus proches de la réalité que celles imposées par les modèles représentant la surface par des clusters de silicium.

Les études théoriques menées sur ce chemin de désorption à partir d'un modèle de cluster ont abouti à des valeurs d'énergies d'activation de l'ordre de 3 à 3,9 eV, soit beaucoup plus fortes que celles obtenues expérimentalement, qui sont de l'ordre de 1,9 à 2,5 eV. Wu *et al.*, Jing et Whitten, Nachtigall *et al.*, et Radeke et Carter ont interprété leurs résultats comme une évidence que le mécanisme de désorption directe ne correspond pas aux mesures expérimentales qui ont été faites [100-105]. Ce mécanisme est par conséquence inadapté pour traduire la désorption de H_2. Cette conclusion les a alors mené à proposer un mécanisme différent pour la désorption, un mécanisme à partir de défauts de surface, et ainsi à la critique du modèle cinétique de désorption directe proposé par les équipes expérimentales [96-99].

Cependant, d'autres études théoriques [106,108-112] ont trouvé des valeurs d'énergies d'activation en accord avec les valeurs expérimentales pour le mécanisme de désorption directe. Kratzer *et al.* [108,109], Vittadini *et al.* [111] et Li *et al.* [112], ont réalisé des calculs utilisant des grandes cellules de six couches de silicium. Pehlke *et al.* [110] ont utilisé un modèle impliquant cinq couches de silicium et Pai et Doren [106] ont quant à eux étudié ce mécanisme à partir d'un cluster. [108-112] ont utilisé des calculs DFT avec l'approximation locale de densité (LDA) et [108-111] l'ont combiné à une approximation généralisée de gradient (GGA). Ce choix de fonctionnelles différentes pourrait-il alors expliquer le meilleur accord obtenu avec les valeurs expérimentales ? Ou est-ce le choix de grandes cellules plutôt que celui de cluster qui expliquerait la différence de valeurs obtenues ?

Références	Méthode de calcul	$E_{activation}$ (eV)	$E_{activation}$ (eV) avec ZPE
Wu *et al.* [100]	*ab initio* : CI	*	4,07
Jing et Whitten [101]	*ab initio* : CI	3,73	*
Jing et Whitten [102]	*ab initio* : CI	3,73	*
Nachtigall *et al.* [103,113]	DFT (LDA) DFT (B3LYP)	3,9 3,34	 3,21
Radeke et Carter [104,105]	DFT + a*b initio* : CI	3,73 3,73	3,55 3,55
Pai et Doren [106]	DFT (BLYP) DFT (B3LYP)	2,95 3,21	2,82
Hay *et al.* [107]	DFT (BLYP) DFT (BLYP) DFT (B3LYP)	3,38 3,29 3,55	* * *

Tableau 5.3 : Comparaison des barrières d'énergie pour la désorption de H_2 à partir de cluster de silicium pour différentes méthodes de calcul *ab initio* ou DFT [100-107]. CI (de l'anglais Configuration Interaction) indique des méthodes *ab initio* basées sur la configuration d'interaction décrite dans le paragraphe I de ce chapitre. * indique des énergies non calculées par les auteurs, également pour les autres tableaux de cette partie.

Références	Méthode de calcul	E_{act} (eV)	E_{act} (eV) avec ZPE
Kratzer *et al.* [108,109]	DFT (LDA, GGA)	*	2,5
Pehlke et Scheffler [110]	DFT (LDA, GGA)	2,38	*
Vittadini et Selloni [111]	DFT (LDA, GGA)	2,4 / 2,7	*
Li *et al.* [112]	DFT (LDA)	2,6	*

Tableau 5.4 : Comparaison des barrières d'énergie pour la désorption directe de H_2 à partir de grandes cellules de silicium avec des conditions périodiques [108-112].

Nachtigall *et al.* [113,114] ont conclu que cet accord avec les données expérimentales [108-112] était fortuit et que le mécanisme de désorption directe ne convient pas comme chemin de désorption pour H_2. Ils ont ainsi démontré que l'usage de meilleures fonctionnelles d'échange-corrélation en calcul DFT, comme la fonctionnelle BLYP et préférentiellement la fonctionnelle B3LYP, changeait de manière quantitative les énergies calculées, de l'ordre de plusieurs dixièmes d'eV, par rapport aux simples fonctionnelles LDA et GGA des auteurs [108-112]. En effet, leurs calculs DFT ont montré que ces fonctionnelles inférieures sous-estimaient largement les barrières d'énergie pour la désorption de H_2 à partir de SiH_4 et Si_2H_6. Pour le cas de Pai et Doren [106], qui ont trouvé des valeurs proches des valeurs expérimentales à partir d'un cluster de silicium, Hay *et al.* [107] ont effectué les mêmes calculs DFT avec les mêmes fonctionnelles mais avec une base de gaussiennes plus grande. Ainsi, dans leurs calculs, Hay *et al.* trouvent des valeurs plus élevées et expliquent la différence obtenue avec Pai et Doren par l'utilisation de bases de gaussiennes trop faibles.

Finalement, pour mettre fin à la controverse sur ce chemin de désorption, Radeke *et al.* [104,105] ont employé une méthode de calcul plus sophistiquée et plus précise impliquant la méthode DFT et des prédictions *ab initio* de configuration d'interaction qui réclament en contrepartie beaucoup plus de ressources informatiques que la méthode DFT. Ils ont alors obtenu des résultats très similaires à ceux obtenus par les auteurs réfutant ce mécanisme [100-103,107].

Ce chemin de désorption n'est donc pas à retenir. Analysons alors les autres mécanismes proposés.

Désorption par un mécanisme 1,2 d'isomérisation de H_2 à partir de silicium

Ce mécanisme de désorption se décompose en deux étapes et comporte ainsi deux états de transition, structures du milieu sur la Fig.5.8. Ce mécanisme comprend une étape de transfert d'hydrogène, première étape, qui permet la création d'une espèce intermédiaire, nommée dihydride qui correspond à un site de silicium lié à deux atomes d'hydrogène. Ensuite, ce processus procède à une étape d'isomérisation avec la désorption d'une molécule H_2 du complexe, ce qui constitue la seconde étape.

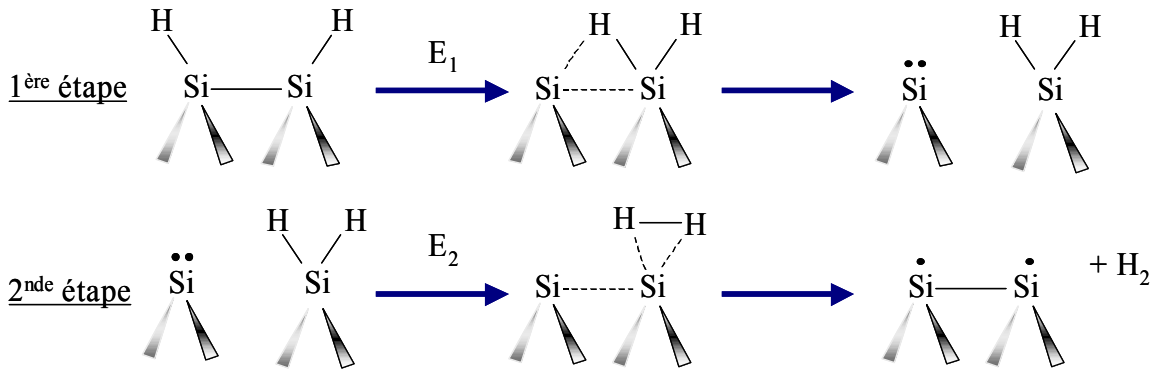


Figure 5.8 : Schéma de la désorption d'une molécule de H_2 par le mécanisme d'isomérisation en deux étapes, les points sur les produits de réaction représentent des liaisons pendantes.

Radeke et Carter [104,105] et Wu *et al.* [100] ont trouvé des valeurs de barrières d'activation encore beaucoup trop élevées par rapport aux données expérimentales, tableau 5.5. Cependant, si l'on considère seulement la seconde étape de ce mécanisme, soit la désorption de H_2 à partir d'une espèce dihydride, ils ont déterminé des barrières d'activation, E_2, égales à 2,2 eV [100] et 2,5 eV [104,105]. Notons alors que cette dernière barrière d'activation est en accord avec l'énergie de 2,4 eV, déterminée expérimentalement, nécessaire à la désorption de H_2 à partir de disilane [115,116] ou encore de silane [115]. Les énergies de désorption calculées théoriquement à partir de ces études sont données dans le tableau 5.5.

Radeke et Carter [104] ont évalué de manière théorique la cinétique de désorption de ce mécanisme d'isomérisation et l'ont comparé aux valeurs expérimentales de désorption de H_2. Leur conclusion a alors été que le mécanisme d'isomérisation en deux étapes était beaucoup trop lent par rapport aux données cinétiques expérimentales ; 1.10^{-8} s^{-1} pour la cinétique d'isomérisation déterminée par DFT et *ab initio* à 1.10^{-1} s^{-1} pour la cinétique déterminée expérimentalement. Ce mécanisme semble donc, comme le précédent, très improbable.

Références	Méthode de calcul	$E_{act} = E_1 + E_2$ (eV)	E_{act} (eV) avec ZPE
Wu *et al.* [100]	*ab initio* : CI	*	3,34
Radeke et Carter [104,105]	DFT + *ab initio* : CI	3,81	3,68
Hay *et al.* [107]	DFT (BLYP)	3,42	*

Tableau 5.5 : Comparaison des barrières d'énergie pour la désorption de H_2 avec le mécanisme en deux étapes d'isomérisation [100,104,105,107].

Grâce à l'analyse de la seconde étape de ce mécanisme, nous venons de voir que l'énergie nécessaire pour la désorption de H_2 à partir d'une espèce dihydride est en accord avec celle obtenue expérimentalement. Analysons alors la désorption à partir d'une espèce dihydride isolée, ou correspondant parfois dans la littérature à un défaut de surface.

Désorption de H_2 à partir d'une espèce dihydride

Ce mécanisme de désorption se fait à travers une espèce isolée dihydride, Fig.5.9. Sur une surface de silicium, cette espèce peut-être considérée comme venant de l'insertion d'un précurseur gazeux tel que le silylène ou le silane ou pour d'autres études comme provenant d'un défaut de surface. Dans notre étude des premiers instants de dépôt, nous remarquons que cette configuration est similaire à celle que nous avons obtenue pour les deux premières insertions de silicium sur une surface de SiO_2 à partir du silylène.

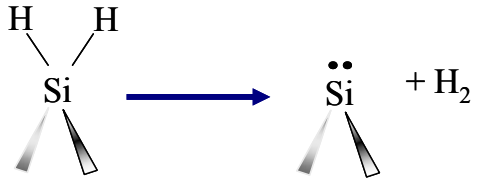


Figure 5.9 : Schéma de la désorption d'une molécule de H_2 à partir d'une espèce dihydride.

Wu *et al.* [100], Nachtigall *et al.* [103], Jing et Whitten [117] et Radeke et Carter [104,105] ont calculé des barrières d'activation très proches des valeurs expérimentales, 2,51 eV [92], 2,48 ± 0,1 eV [97] et 2,47 eV [98], pour ce chemin de désorption.

Radeke et Carter [104,105] ont également montré que ce mécanisme de désorption nécessite un état de transition asymétrique, car l'état de transition symétrique donne une barrière d'énergie beaucoup trop élevée, Fig.5.10. On peut confirmer cette conclusion avec les lois de Woodward-Hoffman [139] qui indiquent que pour les mécanismes impliquant quatre électrons l'état de transition symétrique est interdit. Les énergies de désorption, en différenciant les états de transitions symétriques des états asymétriques, à partir de ces études sont données dans le tableau 5.6.

Références	Méthode de calcul	Structure de l'état de transition	E_{act} (eV)	E_{act} (eV) avec ZPE
Wu *et al.* [100]	*ab initio* : CI	asymétrique	2,38	*
Nachtigall *et al.* [103]	DFT (B3LYP)	asymétrique	2,56	2,47
Jing et Whitten [117]	*ab initio* : CI	asymétrique	*	2,3
Radeke et Carter [104,105]	DFT + a*b initio* : CI	asymétrique symétrique	* *	2,51 4,42

Tableau 5.6 : Comparaison des barrières d'énergie pour la désorption de H_2 à partir d'un site dihydride isolé, en précisant si la structure de l'état de transition est symétrique ou asymétrique [100,103,104,105,117].

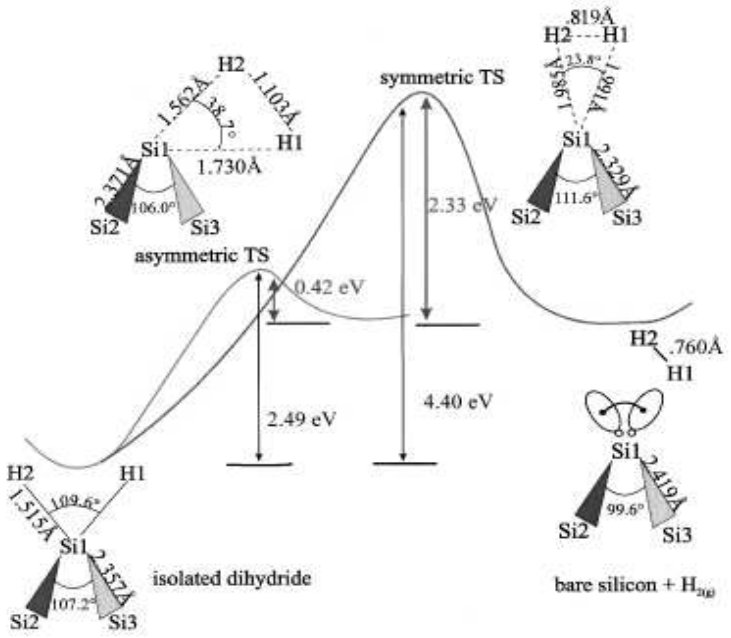


Figure 5.10 : Schéma des mécanismes de désorption de H_2 à partir d'une espèce dihydride, TS de l'anglais Transition State pour préciser si l'état de transition est symétrique ou asymétrique [104].

Conclusion sur le choix du mécanisme de désorption et du seuil de croissance pour la désorption

La désorption de H_2 à partir de surface de silicium a longtemps été un sujet de controverse. Cependant les dernières publications s'accordent sur le fait que parmi les trois mécanismes reconnus comme pouvant exister, les deux premiers présentés prévoient des valeurs théoriques aux moins supérieures de 0,8 eV en comparaison avec les valeurs déterminées expérimentalement. De manière opposée, l'énergie d'activation pour le mécanisme de désorption à partir d'une espèce dihydride isolée prévoit une valeur autour de 2,5 eV, en excellent accord avec les valeurs mesurées expérimentalement [92,97,98]. De plus, les calculs ont montré que ce mécanisme devait se produire via un état de transition asymétrique [104,105]. Radeke et Carter [104,105] ont également conclu qu'un modèle de cluster composé de 9 à 10 atomes de silicium peut se substituer aux modèles de grande cellule car ils prédisent les mêmes résultats. En effet, les différences observées sont dues principalement aux approximations comprises dans les modèles *ab initio* et DFT plutôt qu'au choix du modèle de cluster.

Le mécanisme de désorption à privilégier est donc celui à partir d'une structure proche d'un site dihydride isolé. Le seuil énergétique de croissance pour la désorption de H_2 à travers les études que nous venons de recenser est situé entre 1,95 et 2,5 eV. Etant donnée la forte influence cinétique de la désorption de H_2, ce paramètre constitue un indicateur primordial dans notre étude.

Ainsi, à partir des deux structures finales obtenues après désorption de H_2 dans le paragraphe §.III.3, nous allons à présent poursuivre l'étude des premiers instants du dépôt puisque l'influence du substrat ne permet pas encore de considérer le régime de croissance. Pour cela, nous allons analyser à nouveau les interactions entre les deux principaux précurseurs gazeux, le silane et le silylène avec les sites de surface que nous avons obtenus dans la recherche des chemins réactionnels les plus probables.

IV Incorporation d'une seconde molécule

Dans le paragraphe précédent, nous avons vu que le substrat a une forte influence, aussi bien sur les premières réactions d'incorporation que sur les réactions de désorption de H_2. Les résultats expérimentaux prévoient des énergies de désorption comprises entre 1,95 et 2,5 eV alors que nous avons obtenu deux énergies évaluées à 2,55 et 2,96 eV sur les sites formés à la suite d'incorporations respectives sur un site siloxane et sur un site hydroxyle. Qu'en est-il alors lors de l'étape de deuxième incorporation ?

Nous allons ainsi analyser les chemins réactionnels possibles et les barrières d'activation des réactions de dissociation des espèces SiH_2 et SiH_4 sur les deux principaux sites de surface obtenus après la première désorption de H_2. Nous étudierons en suivant la désorption des atomes d'hydrogène ainsi que leur migrations potentielles à la surface de notre substrat.

IV.1- Seconde dissociation du SiH_2 sur SiO_2

Rappelons tout d'abord que des calculs ont été réalisés sur silicium hydrogénés. Il est apparu que le silylène ne se chimisorbe pas sur ces sites. L'étude des chemins réactionnels du silylène sur les deux types de sites de surface déshydrogénés a conduit aux deux réactions suivantes :

$$\{SiO_2\}\text{-O-Si}^{*}\text{-H} + SiH_2 \rightarrow \{SiO_2\}\text{-O-Si(H)-}SiH_2 \quad (7)$$

$$\{SiO_2\}\text{-Si(H)-Si}^{**}\text{-O-Si(H)} + SiH_2 \rightarrow \{SiO_2\}\text{-Si(H)-Si-}SiH_2\text{-O-Si(H)} \quad (8)$$

Les termes Si^{*} et Si^{**} indiquent que ces atomes de silicium présentant deux liaisons pendantes sont issus respectivement des premières incorporations sur Si-OH et sur Si-O-Si. Les chemins réactionnels de ces deux réactions se font simplement en deux étapes, Fig.5.11.

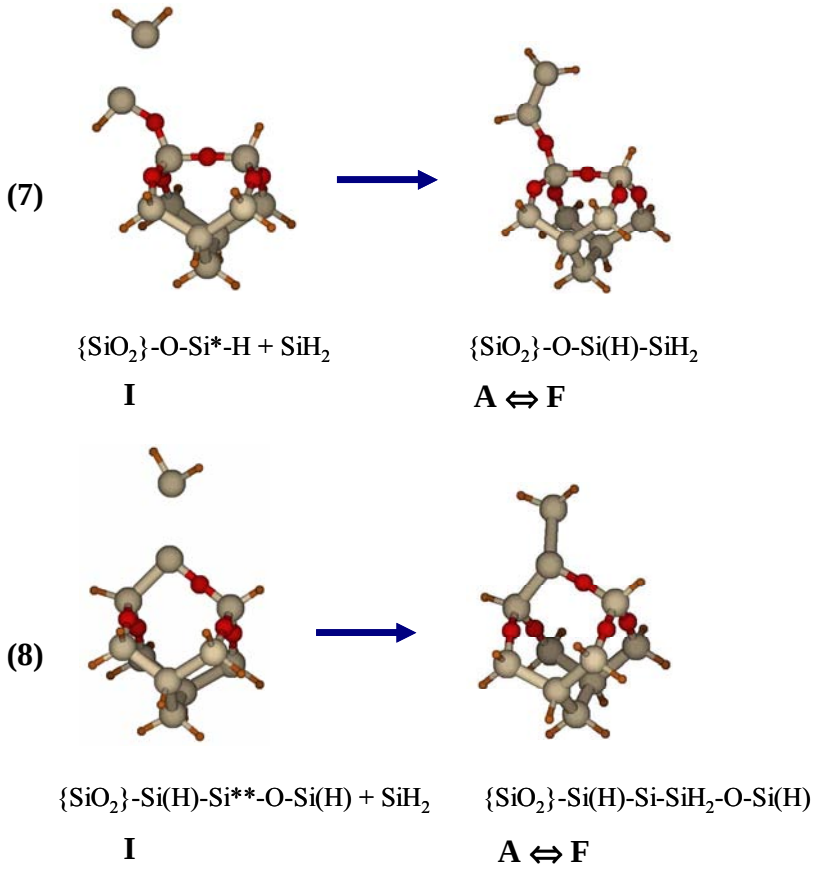


Figure 5.11 : Chemins réactionnels des réactions (7) et (8) : seconde incorporation du silylène.

Dans les deux cas, après l'incidence de la molécule sur la surface, symbolisée par I, l'adsorption de la molécule, conduit instantanément à un état de chimisorption final du silylène sur les deux sites de surface, états A à états F. En effet, les énergies d'adsorption sont évaluées à 1,91 eV et 2,1 eV et les liaisons Si-Si formées ont des longueurs de 2,22 et 2,21 Å respectivement pour les réactions (7) et (8). Ces longueurs de liaisons Si-Si correspondent à des liaisons covalentes. Ainsi, dans les deux cas, il n'y a pas de barrière d'activation à franchir pour réaliser les réactions d'incorporation du silylène. De plus, l'enthalpie de réaction est très exothermique avec respectivement -1,91 et -2,1 eV pour les réactions (7) et (8). Les structures finales ainsi formées sont très stables. Enfin, l'absence de barrière d'énergie indique une probabilité maximale de réaction du silylène sur les deux sites de surface, soit un coefficient de collage unitaire, dont le calcul sera présenté dans le prochain chapitre.

Un résultat important est que l'influence de l'oxyde du substrat disparaît dès cette étape dans la mesure où l'on retrouve un coefficient de collage égal à un, c'est-à-dire égal au coefficient de collage du silylène sur silicium d'après la littérature. L'influence du substrat est alors la même que celle d'un substrat de silicium.

IV.2- Seconde dissociation du SiH_4 sur SiO_2

A l'opposé du silylène, l'étude de la seconde dissociation du silane vise à analyser sa première incorporation sur la surface du SiO_2 puisque, sur le plan énergétique, la première dissociation de SiH_4 n'est pas favorable. Ici, l'étude des chemins réactionnels sur les deux types de sites de surface a conduit aux deux réactions suivantes :

$$\{SiO_2\}\text{-O-}Si^{*}\text{-H} + SiH_4 \rightarrow \{SiO_2\}\text{-O-}(SiH_2)\text{-}SiH_3 \quad (9)$$

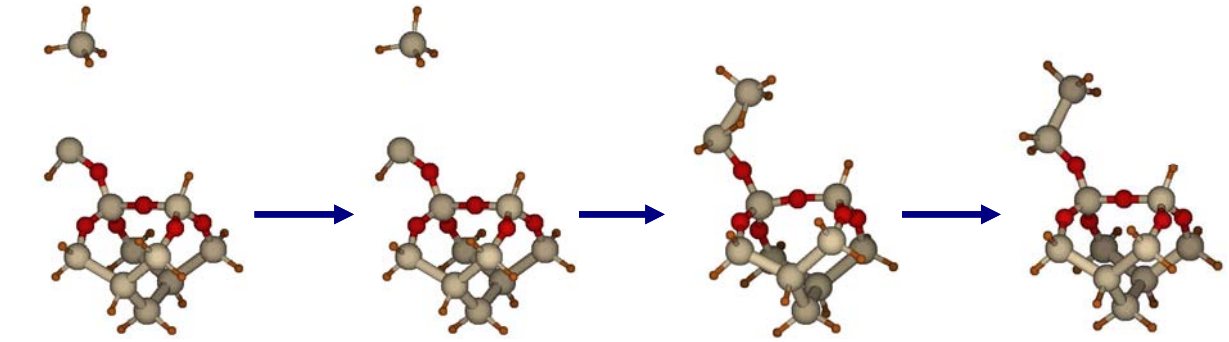
$$\{SiO_2\}\text{-Si(H)-}Si^{**}\text{-O-Si(H)} + SiH_4 \rightarrow \{SiO_2\}\text{-Si(H)-Si(H)-}SiH_3\text{-O-Si(H)} \quad (10)$$

Les termes Si^{*} et Si^{**} indiquent, ici encore, que ces atomes de silicium présentant deux liaisons pendantes sont issus respectivement des premières incorporations sur Si-OH et sur Si-O-Si. Les chemins réactionnels de ces deux réactions sont détaillés de l'arrivée de la molécule sur la surface jusqu'à la structure finale de la réaction sur la Fig.5.12.

De la même façon que pour la première dissociation du silane, lors de la deuxième, l'étape d'adsorption de la molécule conduit seulement à des processus de physisorption avec la surface : l'énergie d'interaction calculée est quasi nulle.

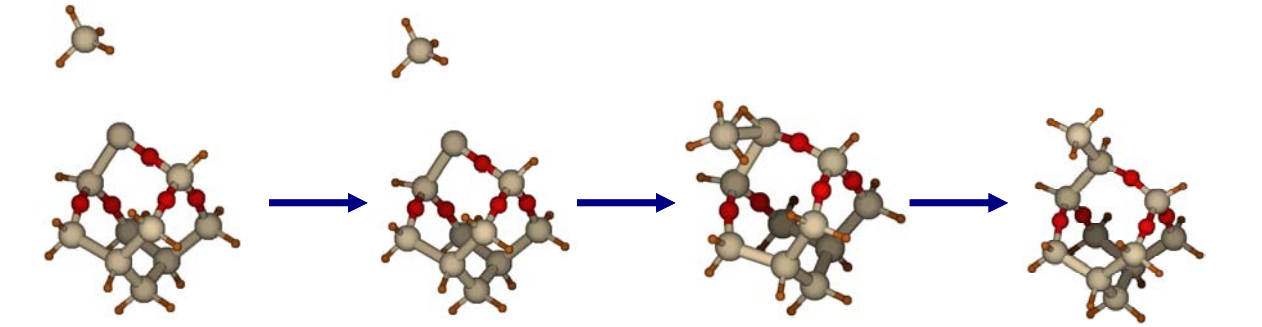
Pour la réaction sur le site Si^{*}, réaction (9), l'état de transition conduit à une barrière d'activation de 0,52 eV. Ce chemin réactionnel a été déterminé en agissant sur la contrainte entre l'atome de silicium de surface Si^{*} et un des quatre atomes d'hydrogène du silane afin de créer une liaison Si^{*}-H avec la surface et ainsi libérer une liaison sur la molécule du silane pour qu'elle se lie au substrat plus facilement. La réaction conduit alors à la création de deux liaisons covalentes : Si^{*}-H de longueur 1,49 Å et Si^{*}-Si de longueur 2,35 Å. Nous pouvons remarquer que ce chemin réactionnel nécessite une barrière d'énergie très inférieure à celle obtenue pour la première dissociation du silane. Ici enfin, cette molécule peut s'incorporer à la surface. De plus, l'énergie de formation de cette réaction est évaluée à -1,72 eV, soit une réaction assez exothermique.

De la même manière sur le site Si^{**}, l'état de transition conduit à une barrière d'activation de 0,35 eV. Pour obtenir ce chemin, nous avons agi sur le même mode vibrationnel que celui de la réaction (9). La réaction (10) conduit également à la formation de deux liaisons covalentes : Si^{**}-H de longueur 1,49 Å et Si^{**}-Si de longueur 2,36 Å. La barrière d'énergie est aussi très inférieure à celle obtenue pour la première dissociation du silane.



{SiO_2}-O-Si*-H + SiH_4 {SiO_2}-O-(SiH_2)-SiH_3

I A T F



{SiO_2}-Si(H)-Si**-O-Si(H) + SiH_4 {SiO_2}-Si(H)-Si(H)-SiH_3-O-Si(H)

I A T F

Figure 5.12 : Chemins réactionnels des réactions (9) et (10). SiH_4 réagit sur un site Si^*, réaction (9) et SiH_4 réagit sur un site Si^{**}, équation (10).

Bien que la barrière d'énergie soit ici inférieure de 0,17 eV par rapport à celle obtenue sur Si^*, la réaction est globalement très similaire à la réaction précédente. En effet, l'énergie de formation pour la réaction (10) est la même que celle obtenue pour la réaction (9), soit -1,72 eV. La réaction (10), exothermique, conduit donc également à une structure finale stable.

Récapitulons les principales énergies obtenues lors de l'exploration des chemins réactionnels du silane et du silylène dans le tableau 5.7 :

Précurseur	Site de surface	Énergie d'adsorption (eV)	Barrière d'activation (eV)	Energie de formation (eV)
SiH_2	Si^*	1,91	0	-1,91 (exothermique)
SiH_2	Si^{**}	2,1	0	-2,1 (exothermique)
SiH_4	Si^*	0	0,52	-1,72 (exothermique)
SiH_4	Si^{**}	0	0,35	-1,72 (exothermique)

Tableau 5.7 : Énergies des chemins réactionnels du SiH_2 et du SiH_4 sur la surface du SiO_2 lors de la seconde incorporation obtenues par les calculs DFT avec corrections d'énergies.

Les deux réactions du silane sur les sites de surface issus de la première incorporation du silylène permettent à ce précurseur de s'incorporer à la surface. Notons que les deux barrières d'activation que nous avons évaluées sont comprises dans la gamme des valeurs fournies dans la littérature pour l'incorporation du silane sur une surface de silicium, évaluée entre 0,2 et 0,7 eV [84,85,87,88,90]. De même que pour le silylène, il semble ici que l'influence du substrat diminue à la fois dès la seconde incorporation du silylène et la première incorporation du silane pour être équivalente à celle obtenue sur silicium. Poursuivons cette observation en analysant l'étape de seconde désorption de H_2 à partir des résultats obtenus lors de la deuxième incorporation.

IV.3- Seconde désorption de H_2

Lors de l'étape de seconde incorporation, nous venons de voir qu'à la fois le silane et le silylène contribuent au dépôt de silicium. Néanmoins, il nous faut garder à l'esprit que la concentration du silane dans le réacteur est très supérieure à celle du silylène, environ 10^7 fois plus grande. En considérant ce point crucial, il est alors évident que dès la deuxième chimisorption, le rôle du silane devient prépondérant par rapport à celui du silylène. A partir de cette considération, nous avons alors choisi d'étudier la deuxième désorption de H_2 à partir des sites issus de la réaction du silane sur les sites Si^* et Si^{**}, soient les structures finales des réactions (9) et (10). Ces sites ont la même configuration de surface, un site SiH_3, mais une configuration d'attache au substrat différente.

Les mécanismes de désorption de H_2 sur ces deux sites suivent les deux réactions suivantes :

$$\{SiO_2\}\text{-O-}(SiH_2)\text{-}SiH_3 \rightarrow \{SiO_2\}\text{-O-}(SiH_2)\text{-}SiH + H_2 \quad (11)$$

$$\{SiO_2\}\text{-Si(H)-Si(H)-}SiH_3\text{-O-Si(H)} \rightarrow \{SiO_2\}\text{-Si(H)-Si(H)-SiH-O-Si(H)} + H_2 \quad (12)$$

De la même manière que pour les réactions de première désorption, pour les réactions (11) et (12), nous avons agi sur le mode de vibration de manière asymétrique en privilégiant la contrainte sur un des deux atomes d'hydrogène de la molécule de H_2 à désorber plutôt que sur les deux atomes d'hydrogène. La contrainte ainsi choisie suit un mode de vibration sur une liaison Si-H formée par l'atome de silicium du site de désorption et un des deux atomes de la molécule de H_2. Sur la Fig.5.13, nous avons représenté le chemin réactionnel de la réaction (11). Celui de la réaction (12) est très similaire malgré une configuration proche du substrat différente. Ainsi, la molécule de H_2 désorbe avec une barrière d'activation de 2,28 eV pour la réaction (11). L'atome d'hydrogène sur lequel l'élongation est réalisée passe d'une distance de 1,49 Å de l'atome de silicium auquel il est lié dans son état initial à l'équilibre à une distance de 1,62 Å dans l'état de transition. On obtient ici une distance d'élongation dans l'état de transition plus courte que celles obtenues pour l'étape de première désorption, ce qui est en accord avec la barrière d'activation trouvée plus faible. Pour la réaction (12), nous avons la même tendance, avec dans ce cas une barrière d'activation évaluée à 2,16 eV. Les deux barrières d'activation évaluées ici sont de l'ordre de celles évaluées expérimentalement sur silicium présentées dans le paragraphe III et plutôt proches de celles évaluées à partir de la désorption de dihydride. Ces résultats indiquent de nouveau que l'influence de l'oxyde du substrat disparaît dès l'étape de seconde incorporation.

De plus, sur le chemin réactionnel, on remarque que les distances interatomiques liant les atomes proches du substrat qui ne participent pas au mécanisme de désorption ne sont que très légèrement modifiées lors de ce processus, notamment les liaisons Si-O. Comme pour les deux premières réactions de désorption, ici, l'enthalpie de réaction est très endothermique pour les deux réactions (11) et (12) évaluées respectivement à +2,14 et +2,13 eV. Il est alors

ici encore évident que les structures finales n'existent que sur une très courte durée et vont être très rapidement liées à un précurseur gazeux afin de saturer leurs liaisons pendantes et retourner dans un état d'équilibre.

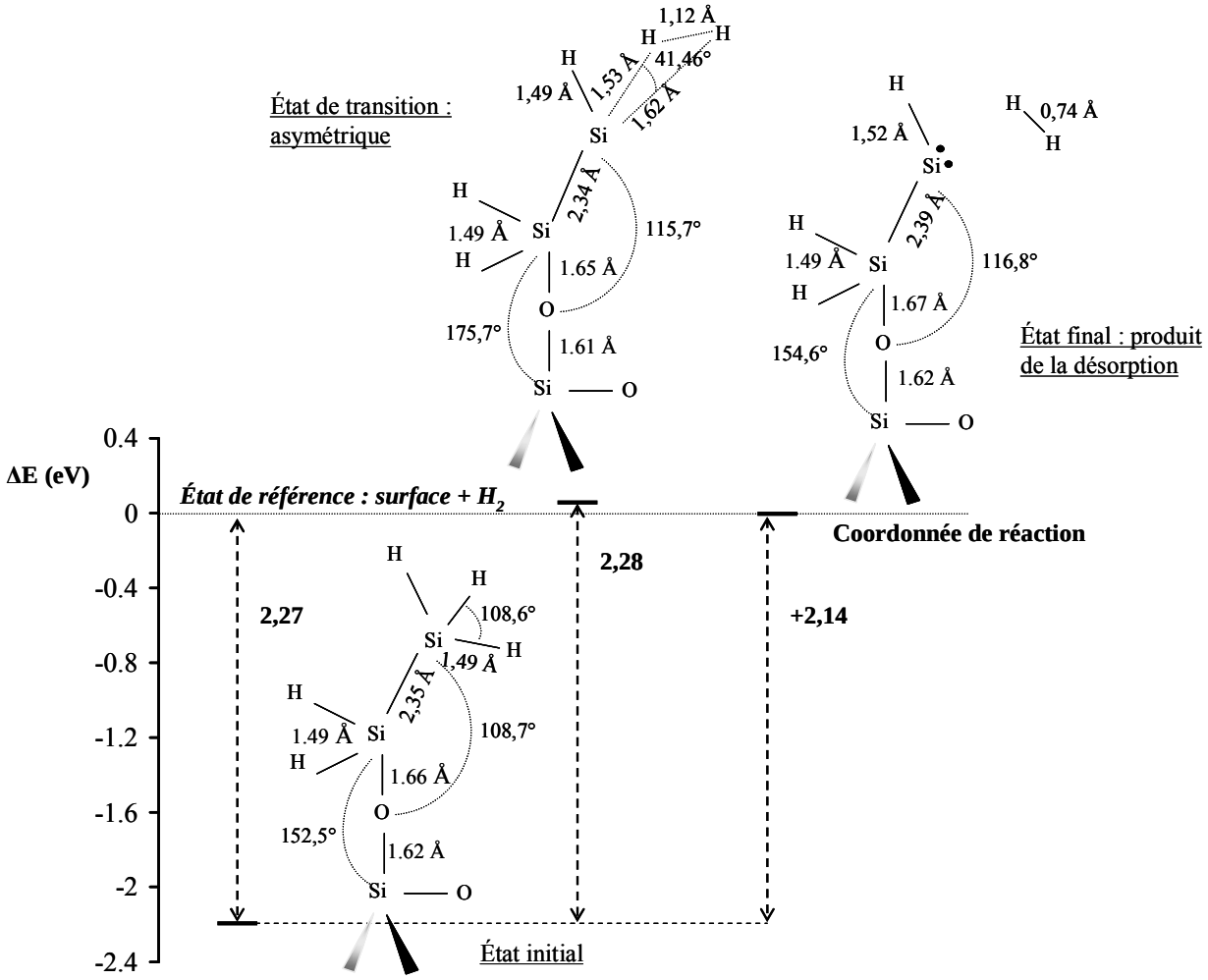


Figure 5.13 : Diagramme énergétique du chemin réactionnel de la désorption de H_2 sur un site de surface trihydride en fonction de la coordonnée de réaction, réaction (11). Les points sur le produit de réaction représentent des liaisons pendantes.

Récapitulons les principales énergies obtenues lors de l'exploration des chemins réactionnels des mécanismes de première et seconde désorptions dans le tableau 5.8 :

Molécule	Réactions	Énergie d'adsorption (eV)	Barrière d'activation (eV)	Energie de formation (eV)
H_2	5	1,82	2,96	+1,82 (endothermique)
H_2	6	1,95	2,55	+1,97 (endothermique)
H_2	11	2,27	2,28	+2,14 (endothermique)
H_2	12	2,15	2,16	+2,13 (endothermique)

Tableau 5.8 : Énergies des chemins réactionnels du SiH_2 et du SiH_4 sur la surface du SiO_2 lors de la seconde incorporation obtenues par les calculs DFT avec corrections d'énergies.

V Fin de la nucléation

A partir de la seconde étape d'incorporation, nous retrouvons les données d'énergies d'activations établies dans la littérature pour les incorporations du silane et du silylène sur silicium, soient des barrières d'activation du silane compris entre 0,2 et 0,7 eV [84,85,87,88,90] et une barrière de 0 eV pour l'incorporation du silylène à la surface [83]. Ainsi la forte influence du substrat que nous avons observée, pour les mécanismes de premières incorporations de silicium et de premières désorptions de dihydrogène, diminue dès la seconde étape d'incorporation et de désorption. Plus qu'une diminution, cette influence devient comparable à celle d'une surface de silicium. Cependant, cet état de fait peut être nuancé en regard de la grande diversité des valeurs de la littérature, particulièrement concernant les mécanismes très controversés de déshydrogénation.

Ainsi, nous proposons que les dernières structures d'incorporation que nous avons exposées constituent une indication de l'atteinte de la fin du régime de nucléation, en considérant uniquement les énergies d'interaction entre précurseurs gazeux et sites de surface. En effet, en faisant l'hypothèse de nanoplots de forme hémisphérique, nous considérons que la fin du régime de nucléation constitue la formation de nucléi ayant un rayon composé de deux atomes de silicium issus des deux premières réactions d'incorporation. Au-delà de ces deux atomes, étant donné que l'influence du substrat diminue et que les données cinétiques des chemins réactionnels sont comparables à celles du dépôt sur silicium, nous supposons que le régime de croissance démarre.

Dans ce paragraphe, nous allons analyser quelles sont les structures finales de nucléation les plus probables.

Les réactions de seconde incorporation du silylène engendrent la formation de sites de surface qui contiennent deux liaisons pendantes, Fig.5.14. Les deux structures obtenues sont les suivantes :

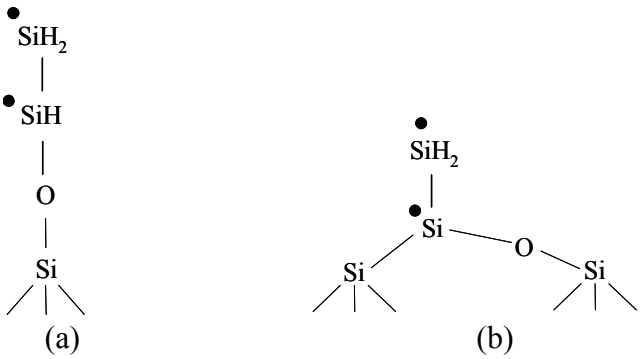


Figure 5.14 : Structures finales issues de la seconde incorporation du silylène, (a) à partir d'une première incorporation sur Si-OH et (b) à partir d'une première incorporation sur Si-O-Si. Les points indiquent des liaisons pendantes.

Cependant, comme nous l'avons exposé précédemment, le silane est beaucoup plus concentré dans le réacteur que le silylène, ainsi il nous faut accorder une forte importance aux deux structures finales de seconde incorporation issues de la décomposition du silane. Ces structures ne possèdent néanmoins aucune liaison pendante. Ainsi pour permettre l'arrivée de futurs précurseurs gazeux en créant de nouvelles liaisons pendantes, nous avons étudié les

réactions de désorption de H_2 à partir de ces sites. Nous avons alors obtenu deux structures qui contiennent deux liaisons pendantes sur les atomes de silicium du dessus.

Ces deux structures sont les suivantes :

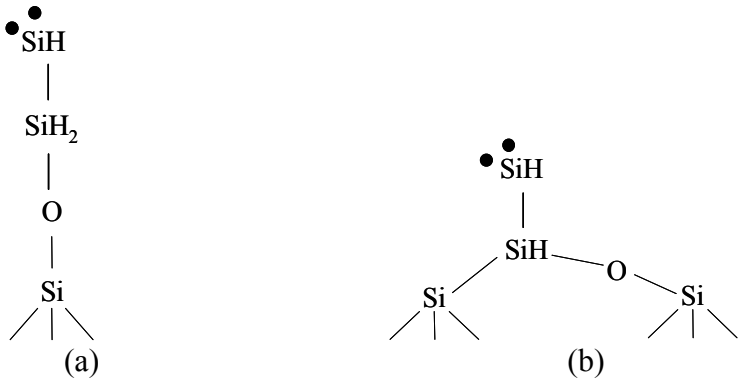


Figure 5.15 : Structures finales issues de la seconde incorporation du silane puis de la seconde désorption de H_2, (a) à partir d'une première incorporation sur Si-OH et (b) à partir d'une première incorporation sur Si-O-Si.

Les structures finales issues d'une première incorporation sur Si-OH présentées sur les Fig.5.14 (a) et 5.15 (a) ont des configurations stœchiométriques identiques, de même pour les structures des Fig.5.14 (b) et 5.15 (b). L'analyse des énergies totales de ces systèmes indiquent que les structures de la Fig.5.14, soient celles issues de la seconde incorporation du silylène, sont les plus stables. Nous avons fait le choix d'étudier des possibilités de migration d'atomes d'hydrogène sur la base des structures de la Fig.5.15, soient celles issues de la seconde incorporation du silane qui présentent l'intérêt de mieux rendre compte du régime de croissance.

Nous avons alors trouvé qu'il n'y a pas de barrière d'activation pour ces migrations d'hydrogène. Dans les deux cas, ce mécanisme réactionnel, Fig.5.16, requiert une énergie nulle et conduit à la formation de produits plus stables, soit une enthalpie de formation légèrement exothermique.

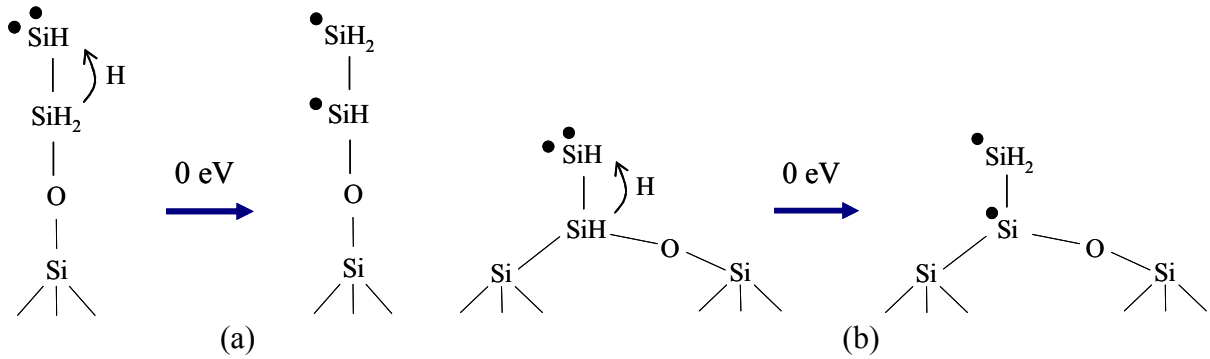


Figure 5.16 : Mécanismes de migration d'atomes d'hydrogène sur les sites de surface issus de la seconde incorporation du silane.

On remarque donc qu'après désorption, la surface, qui présente un nombre accru de liaisons pendantes, devient le siège de migrations des atomes d'hydrogène demeurant isolés. Ces migrations doivent permettre d'augmenter la capacité du système à se déshydrogéner en favorisant la rencontre des atomes d'hydrogène isolés.

VI Conclusion

L'étude des premiers instants de la nucléation des nanoplots de silicium en utilisant des calculs de chimie quantique DFT permet l'évaluation de chemins réactionnels les plus probables pour la formation des premières structures d'incorporation des précurseurs de dépôt sur SiO_2. Elle permet également d'accéder aux paramètres nécessaires à l'évaluation de la cinétique de nucléation par l'analyse de données telles que les barrières d'activation des réactions ainsi que les énergies d'adsorption des molécules sur la surface. Nous verrons dans le prochain chapitre comment utiliser ces données énergétiques de base pour les traduire en cinétiques de réactions chimiques. De plus, les enthalpies de réaction fournissent des données essentielles pour mieux appréhender les aspects thermodynamiques du système étudié, soit des structures obtenues à partir des réactions envisagées.

Ainsi, cette étude a conduit à la prédiction des premiers modes d'incorporation d'atomes de silicium sur la surface de SiO_2. Ils sont issus exclusivement de la décomposition du silylène, SiH_2. Les barrières d'activation sont alors évaluées à 0,76 eV sur un site Si-OH et 0,63 eV sur Si-O-Si, alors que les études de la littérature prédisent une barrière nulle sur silicium [83,84,86]. Par ailleurs, la possibilité d'un mode d'incorporation dans les liaisons Si-O-Si de la surface est un résultat important dans la mesure où il est communément admis que seuls les groupes OH de la surfaces sont réactifs. Ces barrières d'énergies permettent d'expliquer pourquoi le silicium se dépose en nanoplots lors des premiers instants. Elles justifient l'existence d'un temps d'incubation, dans la mesure où le silane n'est pas réactif sur la surface initiale, et montrent l'existence de phénomènes auto-catalytiques : les premiers atomes de silicium déposés à partir de SiH_2 constituent les sites de chimisorption du silane, ce qui accroit alors fortement la vitesse de dépôt. Enfin, ces premières données rendent compte du fort impact du substrat SiO_2 sur la nucléation. Qualitativement, l'énergie d'adsorption de la molécule de silylène sur la surface est trois fois plus grande sur un site Si-OH en comparaison avec un site Si-O-Si, ce qui confirme également les observations expérimentales d'une nucléation préférentielle sur les sites hydroxyles plutôt que sur les ponts siloxanes [22,24-27,30,31,35,49]. Dans le prochain chapitre, ce point va être confirmé d'un point de vue cinétique, via la modélisation à l'échelle du réacteur.

Pour le silane, nous avons vu que les barrières d'énergies évaluées, à 3 eV, sont trop importantes, conjuguées à une énergie d'adsorption très faible, pour considérer un processus de première incorporation à partir de ce précurseur. Ce résultat, pour le régime de nucléation, est différent de celui observé dans la littérature sur une surface de silicium, où la barrière d'activation est comprise entre 0,2 et 0,7 eV selon les études [84-88,90]. Ici encore, l'influence du substrat et particulièrement la présence des atomes d'oxygène sur les premiers mécanismes de la nucléation sont des facteurs limitants et contribuent à confirmer le temps d'incubation.

Afin de libérer des liaisons covalentes et poursuivre la nucléation après la première incorporation, une étape de désorption de dihydrogène est nécessaire même pour le silylène, qui ne se chimisorbe pas sur un site de silicium hydrogéné saturé. Les calculs DFT indiquent que l'énergie de désorption est relativement élevée sur un site issu de la décomposition du silylène sur un site de surface Si-OH, évaluée à 2,96 eV, soit au moins 0,5 eV supérieure par rapport aux énergies de désorption obtenues expérimentalement sur une surface de silicium. De nouveau, l'impact du substrat apparaît sur un mécanisme initiant la nucléation. L'enthalpie de réaction, très endothermique traduit une très courte durée de vie pour la structure finale issue de la désorption de H_2, pour être rapidement liée à un précurseur gazeux afin de saturer

ces liaisons pendantes et retourner dans un état d'équilibre. Pour la désorption de H_2 à partir d'un site issu de la décomposition du silylène sur un site de surface Si-O-Si, la barrière d'activation a été évaluée à 2,55 eV ; ici l'influence du substrat est moins forte, mais demeure tout de même importante. Après les mécanismes de premières désorptions, les sites formés permettent de nouveau aux précurseurs gazeux de s'incorporer à la surface. On comprend ici que la désorption des atomes d'hydrogène va être le facteur premier limitant la cinétique de croissance des nanoplots.

Après déshydrogénation, les réactions de seconde incorporation indiquent alors que le silylène réagit sans barrière d'activation, ce qui lui confère une probabilité maximale de réaction sur la surface, ce qui correspond aux résultats de la littérature sur silicium c'est-à-dire que pour le silylène, on atteint le régime de croissance. De son côté, le silane réagit pour la première fois avec une probabilité suffisante sur la surface avec des barrières d'activation voisines de celles évaluées dans la littérature sur silicium. On peut donc conclure que, comme pour le silylène, le régime de nucléation prend fin rapidement après la première incorporation.

Enfin, nous avons analysé la seconde étape de désorption de H_2, les barrières d'énergie ont été évaluées de l'ordre de 2,16 à 2,28 eV selon les deux types de sites étudiés. Ces valeurs sont légèrement plus faibles que celles déterminées pour l'étape de première désorption. De nouveau, l'influence du substrat diminue dès l'étape de seconde incorporation.

Après la seconde étape de désorption, il apparaît que la fin de la nucléation est atteinte, en considérant les énergies d'interaction entre précurseurs gazeux et sites de surface, puisque les résultats de secondes incorporations du silylène et du silane et ceux de seconde désorption de H_2 correspondent à ceux évalués sur silicium. La fin de la nucléation conduit alors à la formation de deux types de sites stables et fortement probables, Fig.5.14.

Le lien entre les énergies fournies par cette étude de chimie quantique, via la théorie de la DFT, et la cinétique chimique de nucléation puis de croissance des nanoplots de silicium va être exposé dans le prochain chapitre.

Chapitre III

La stratégie multi-échelles

De la chimie quantique à l'échelle du procédé : comment lier les deux échelles ?

Partie 6

Mise en place du modèle à l'échelle du procédé

I Introduction

La poursuite de notre étude de modélisation multi-échelles des mécanismes de nucléation et de croissance des nanoplots de silicium nous amène maintenant à considérer l'échelle macroscopique, c'est-à-dire l'échelle de la chambre du réacteur tubulaire du CEA/LETI. A cette échelle, la matière est considérée comme un milieu continu. Cette modélisation repose sur des modèles mathématiques des phénomènes de transferts réactifs et de la cinétique chimique des dépôts de silicium. Pour réaliser ce travail, nous avons choisi d'utiliser le logiciel de simulation de dynamique des fluides, Fluent [77].

Le système étudié est le réacteur LPCVD que nous avons présenté dans le premier chapitre (Fig.1.12). Dans l'enceinte de ce réacteur, deux modes sont utilisés au LETI, un mode impliquant la totalité de la charge, soit 170 wafers, où ont lieu les dépôts de nanoplots, et un second impliquant 99 wafers par souci économique.

Dans le modèle que l'on utilise, on considère les écoulements gazeux, le transfert de matière, ainsi que les réactions chimiques inhérentes aux espèces en jeu lors du dépôt. Ce modèle présente donc une relative complexité formelle à cause de la résolution des équations de conservation de la quantité de mouvement et de la matière ainsi que la mise à jour des propriétés du fluide. Cette complexité, aujourd'hui bien maîtrisée par les modèles CFD requiert la discrétisation de l'espace, afin de résoudre les équations sur un nombre fini de mailles. Le flux des différentes variables physiques au niveau des interfaces des mailles est déterminé par interpolation à partir de la valeur d'une variable à l'intérieur de cette maille. La résolution se fait alors sur toutes les mailles au même instant en considérant les variables les unes après les autres.

I.1- Mise en œuvre des simulations

La mise en œuvre des simulations du réacteur de dépôt a nécessité de suivre une certaine méthodologie imposée par le logiciel de CFD Fluent, dont la version 6.3.26 est utilisée [77]. Tout d'abord, il nous faut définir la géométrie et construire le maillage du système étudié en 2D (D pour dimension) ou en 3D, soit le réacteur. On peut alors par simplification ajouter l'existence d'une symétrie, ce qui donne l'avantage de considérer une partie du système.

Maillage du système

Le logiciel Fluent nécessite l'utilisation d'un autre logiciel conçu pour la réalisation de maillages, Gambit [77]. Etant donné la symétrie de l'enceinte réactionnelle et les temps de calcul de nos simulations, nous avons privilégié des maillages en 2D. Ce logiciel permet la réalisation de maillages composés de mailles structurées, non structurées et hybrides. Les mailles structurées sont quadrilatérales et de formes carré, rectangulaire, parallélogramme ou losange et les mailles non structurées sont triangulaires. Les mailles hybrides sont l'association des deux types de mailles.

Le réacteur LPCVD tubulaire vertical que nous avons étudié est de forme cylindrique avec une cloche sur le dessus. Malgré l'injection des gaz qui ne se fait que d'un côté du réacteur, nous avons supposé une symétrie axiale parfaite du réacteur puisque les wafers qui sont installés sur une nacelle en quartz subissent une rotation complète selon cet axe afin d'uniformiser le dépôt. Dans notre étude, nous allons donc mailler la moitié d'un plan axial du réacteur. Le fait de travailler sous pression réduite exalte les transferts diffusifs et donc le fait de modéliser une couronne d'injection à la place d'un point ne devrait pas avoir d'incidence notable sur les résultats. Etant donné la géométrie du réacteur et le transfert de matière que nous voulons simuler, nous avons choisi un maillage structuré, Fig.6.1. Pour les zones d'entrée et de sortie des gaz, ainsi que pour la zone de dépôt, là où se situent les wafers et la zone annulaire où circulent les gaz, nous avons un maillage composé de mailles rectangulaires ou carrés. Pour la zone de la cloche du réacteur, la courbure impose des mailles de géométries losange ou parallélogramme. Puisque les dépôts se font selon deux modes, nous avons deux maillages, l'un pour la charge totale, soit 170 wafers, composé de 37724 mailles, Fig.6.1, et un seconde contenant 99 wafers, composé de 27237 mailles. Enfin, pour diminuer de manière importante les temps de calculs lors des phases de mise au point du modèle, nous avons également utilisé un maillage représentant seulement la zone d'entrée du réacteur ainsi que les premiers wafers, au nombre de 13. Ce petit maillage comporte alors 2055 mailles structurées.

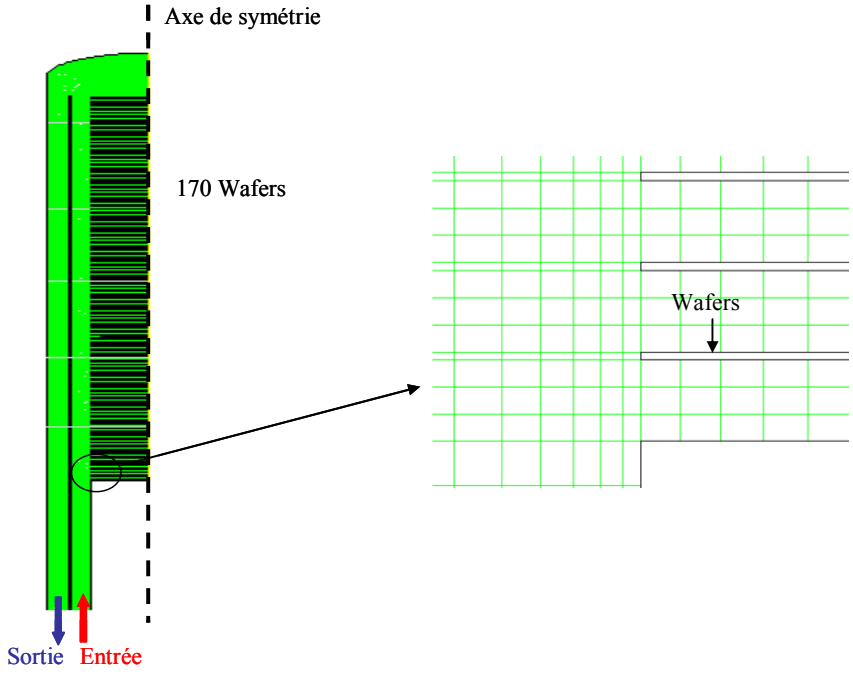


Figure 6.1 : Maillage 2D de la moitié du réacteur LPCVD avec la charge totale, soit 170 wafers. Le zoom représente la zone d'entrée du réacteur avec une zone correspondant à l'interface entre la zone annulaire où circulent les gaz et le début des wafers d'épaisseur 0,74 mm. La distance entre les wafers bord à bord est de 4,5 mm.

Hypothèses

Après avoir construit le maillage du système, il nous faut choisir le modèle physique de transport de la matière, soit ici le régime laminaire, puisque le nombre de Reynolds est de l'ordre de 1. Puis, nous devons définir les propriétés des fluides employés, soit dans notre cas, des gaz comprenant les possibles gaz porteurs ; dihydrogène H_2, azote N_2 ou encore hélium He et les précurseurs gazeux issus de la décomposition du silane et enfin des espèces solides issues encore une fois de la décomposition du silane et contribuant au dépôt. Dans notre système, le nombre de Mach est inférieur à 0,1, les écoulements de matière sont donc compressibles et les gaz sont supposés parfaits. La simulation du dépôt de couches épaisses, souvent en conditions diluées, est effectuée en régime permanent. La simulation du dépôt de nanoplots est réalisée en régime transitoire. Le pas de temps a été fixé à 10^{-2} s, après une étude de sensibilité et d'optimisation de ce paramètre. L'hypothèse isotherme est réalisée. Les coefficients de diffusion sont calculés pour chaque espèce dans le mélange gazeux, par la méthode utilisant la théorie cinétique. Après avoir défini ces propriétés, nous pouvons envisager la résolution des équations correspondant aux transferts réactifs.

Résolution des équations

La résolution des équations se fait au sein de chaque maille au même instant en considérant les variables les unes après les autres et en assurant la continuité physique entre les mailles voisines. Ainsi, l'algorithme effectue la résolution de l'équation de continuité, de l'équation de conservation de la quantité de mouvement et des espèces. Ensuite, à chaque itération, cet algorithme réalise la mise à jour des propriétés des fluides figurant dans le réacteur, soient la densité volumique, la capacité calorifique, la viscosité dynamique, les coefficients de diffusion, la vitesse d'écoulement, la pression et les concentrations molaires des gaz. Enfin, la résolution des équations, est soumise à une étape de vérification des critères de convergence.

Critères de convergence

Ces critères sont fixés par l'utilisateur et comparés aux résidus de chaque variable à chaque itération. Un résidu dans la résolution d'une équation est une indication sur son état de convergence. Les résidus sont calculés dans chaque volume élémentaire puis normés par un facteur associé au flux de la variable considérée et enfin sommés sur l'ensemble des éléments finis, soient les mailles composant le maillage du système. D'une manière générale, le choix du critère de convergence est une tâche où l'expérience et l'intuition sont requises. En effet, non seulement l'évolution de ces résidus est à observer par l'utilisateur mais également les valeurs calculées qui sont associées aux variables. Par défaut, ces critères de convergence sont fixés à 10^{-3} ; dans nos simulations nous avons travaillé avec un intervalle compris entre 10^{-4} et 10^{-6} selon les variables pour atteindre la convergence des équations.

Les conditions aux limites

Sur la Fig.6.1, les différentes zones représentant les frontières du réacteur doivent être définies précisément afin de traduire des phénomènes physiques qui leurs sont inhérents. Ces zones sont l'entrée, les parois, les wafers, l'axe de symétrie et la sortie du réacteur.

En entrée du réacteur, expérimentalement nous connaissons la nature du gaz injecté, son débit massique (en $kg.m^{-2}.s^{-1}$), les proportions s'il s'agit d'un mélange de différents gaz, la direction du flux, la température et la pression opératoire. Ainsi, l'ensemble de ces données

peut-être fixé dans le logiciel Fluent. La direction du flux est toujours la direction du vecteur normal à la zone d'entrée.

La sortie du réacteur est définie avec une condition imposant la pression à l'ensemble du réacteur, ainsi que la température. Les dérivées des concentrations par espèce suivant la coordonnée axiale sont imposées égales à 0, conditions de Danckwerts [140].

Sur les parois du réacteur et sur les wafers, la condition classique d'adhérence de la vitesse d'écoulement du gaz est appliquée.

Enfin, l'axe de symétrie est choisi au centre des wafers tel que la vitesse d'écoulement normale à l'axe soit nulle pour simuler un flux convectif nul. Il n'y a également aucun flux radial diffusif thermique, ni de transfert de matière sur cette frontière.

Gestion de sites de surface dans Fluent

Le logiciel Fluent permet la prise en compte de sites de surface lors de la modélisation de réactions hétérogènes. Dans notre cas, un site initial se transforme en un nouveau site selon la réaction qui lui est appliquée. Initialement, nous définissons une densité surfacique de sites en kmol/m^2, ainsi que les fractions surfaciques qui représentent les taux de couverture des divers sites sur la surface. Notons que la somme de l'ensemble des taux de couverture de tous les sites est constamment égale à 1.

Ce mode de gestion n'est pas adapté à la simulation d'une croissance 3D, puisqu'il implique que le nombre total d'atomes déposés soit égal au nombre d'atomes qui ont nucléé sur la surface multiplié par le nombre de couches verticales. Pour un mode de croissance en 3D, c'est-à-dire une croissance en volume et pas seulement verticale, la création de sites de surface supplémentaires par rapport à ceux initialement définis est nécessaire. Cette contrainte doit être contournée. Pour cela, nous avons introduit un concept de sites virtuels sur la surface, qui constituent une source de sites disponibles. Ce point, fait l'objet d'une explication plus détaillée dans la prochaine partie de ce chapitre.

Après avoir défini ces divers paramètres, la modélisation de ces transferts réactifs et du dépôt de silicium nécessite alors l'implémentation des lois cinétiques inhérentes aux différentes réactions chimiques qui ont lieu dans la phase gazeuse et sur les surfaces de dépôt.

I.2- Traitement des réactions chimiques

A l'entrée du réacteur, nous avons vu que des gaz précurseurs sont injectés pour réaliser le dépôt, ces espèces chimiques sont alors transportées par convection dans l'enceinte du réacteur et diffusent entre les plaquettes où ont lieu les dépôts de nanoplots. Le logiciel Fluent nous permet seulement de considérer des lois cinétiques de type Arrhénius. Or, dans le premier chapitre, nous avons vu que les lois cinétiques associées à la décomposition thermique du silane sont des lois de type non Arrhénius car elles dépendent, en plus de la température et de l'énergie d'activation, de la pression totale. Ainsi, il faut incorporer dans les algorithmes de résolution de nouvelles lois cinétiques appropriées au dépôt LPCVD. De plus, il faut différencier les réactions selon la phase dans laquelle elles ont lieu, c'est-à-dire la phase gazeuse ou homogène et la phase solide ou hétérogène.

Dans la phase homogène, la seule réaction considérée est celle de la décomposition du silane (R1). Il faut alors définir dans un sous-programme l'expression des constantes de décomposition et de formation du silane (en $kmol.m^{-3}.s^{-1}$). Ainsi, dans chaque cellule de la phase gazeuse du système, ces expressions sont appelées et permettent le calcul des cinétiques de consommation et de production du silane en fonction des concentrations molaires des espèces en jeu.

$$SiH_4 \leftrightarrow SiH_2 + H_2 \qquad (R1)$$

Dans la phase hétérogène, les deux seules réactions considérées sont celles impliquant les deux principaux précurseurs gazeux responsables du dépôt de silicium, le silane SiH_4, et le silylène SiH_2, suivant les réactions (R3) et (R4). Il faut alors ici aussi définir dans un sous programme l'expression des constantes de réaction du silane et du silylène (en $kmol.m^{-2}.s^{-1}$). Ainsi, dans chaque cellule de la phase hétérogène, c'est-à-dire les cellules adjacentes aux parois et aux wafers, ces expressions sont appelées et permettent le calcul des cinétiques de dépôt des précurseurs gazeux en fonction des concentrations molaires des espèces en jeu.

$$SiH_{4(g)} \rightarrow Si_{(s)} + 2H_{2(g)} \qquad (R3)$$
$$SiH_{2(g)} \rightarrow Si_{(s)} + H_{2(g)} \qquad (R4)$$

Les lois cinétiques appliquées à ces mécanismes pour le dépôt de couches épaisses ont été présentées dans le premier chapitre.

La mise en place des simulations faites, présentons les résultats de calculs que l'on peut obtenir avec ce modèle à l'échelle du procédé avec les cinétiques classiques de la littérature.

II Analyse des résultats de simulation

Avec ces simulations, il est possible de résoudre les équations en régime permanent (stationnaire) ou en régime transitoire (instationnaire). Pour le régime permanent, les équations sont largement simplifiées en comparaison avec le régime transitoire, ce qui a pour effet de diminuer de manière importante la durée des calculs. Afin de déterminer dans quel régime nous allons effectuer nos travaux, il nous a donc fallu évaluer le temps de mise en régime hydrodynamique du gaz dans le réacteur.

L'ensemble des résultats présentés ici s'appliquent aux dépôts de couches épaisses. Néanmoins, les résultats relatifs à l'écoulement du gaz sont aussi valables pour les dépôts LPCVD de nanoplots. Par simplicité, prenons en exemple un dépôt LPCVD de couches épaisses avec les conditions opératoires suivantes : température de 580°C, pression opératoire de 0,12 Torr et un débit en silane pur de 500 sccm (de l'anglais standard cubic centimeters per minute, soit un débit en centimètre cube par minute dans les conditions standard de température et de pression, c'est-à-dire 25°C et 101,325 kPa). Dans ces conditions opératoires, la loi cinétique hétérogène de Wilke *et al.* [70] est suivie pour le dépôt du silane.

II.1- Temps de mise en régime du réacteur

Il s'agit de déterminer le temps nécessaire pour que le réacteur se remplisse complètement de son gaz précurseur. Prenons le cas du silane et simulons en régime transitoire son écoulement, sans réaction chimique, dans les conditions opératoires LPCVD. Ainsi, malgré la géométrie du réacteur qui impose un écoulement purement diffusif dans l'espace inter-wafers, les temps de mise en régime demeurent assez faibles, ils sont de l'ordre de 0,5 à 5 secondes selon les conditions opératoires de dépôt. Ce temps de mise en régime varie de manière croissante avec la pression, car celle-ci ralentit les transferts diffusifs.

Cependant, le temps de mise en régime maximum n'excède pas cinq secondes pour les conditions opératoires extrêmes. Or, les temps de dépôts de nanoplots dans le réacteur tubulaire du LETI sont généralement compris entre 7 et 50 secondes. Ainsi, on constate que l'écoulement du gaz atteint un régime permanent avant la fin du dépôt des nanoplots. Toutefois, ces dépôts doivent être modélisés en régime transitoire puisque la nature chimique de la surface de dépôt évolue avec le temps. Pour les dépôts de couches épaisses, où les durées de dépôts sont très longues, on peut privilégier des modélisations en régime permanent et réaliser un gain en temps de calcul. En régime permanent, les résultats importants à analyser sont les profils d'écoulement et de fractions massiques des différentes espèces ainsi que les vitesses de dépôt.

II.2- Profils d'écoulement et de fractions massiques

L'un des résultats observables à partir de ces simulations est le profil d'écoulement du gaz dans le réacteur. Etant donné le régime laminaire, on observe bien un profil d'écoulement parabolique dans la zone annulaire avec une vitesse maximale de l'ordre de 13 m/s, puis une diminution de la vitesse d'écoulement dans la cloche du réacteur correspondant au changement de direction du flux vers le contre-tube, Fig.6.2. Dans la zone inter-wafers, la vitesse d'écoulement est très faible, de l'ordre de 0,6 m/s ; en effet dans cette zone, le transfert est seulement diffusif (voir le zoom de la Fig.6.2). Notons également que cette vitesse d'écoulement est fonction du débit en silane, plus il est élevé et plus la vitesse sera élevée.

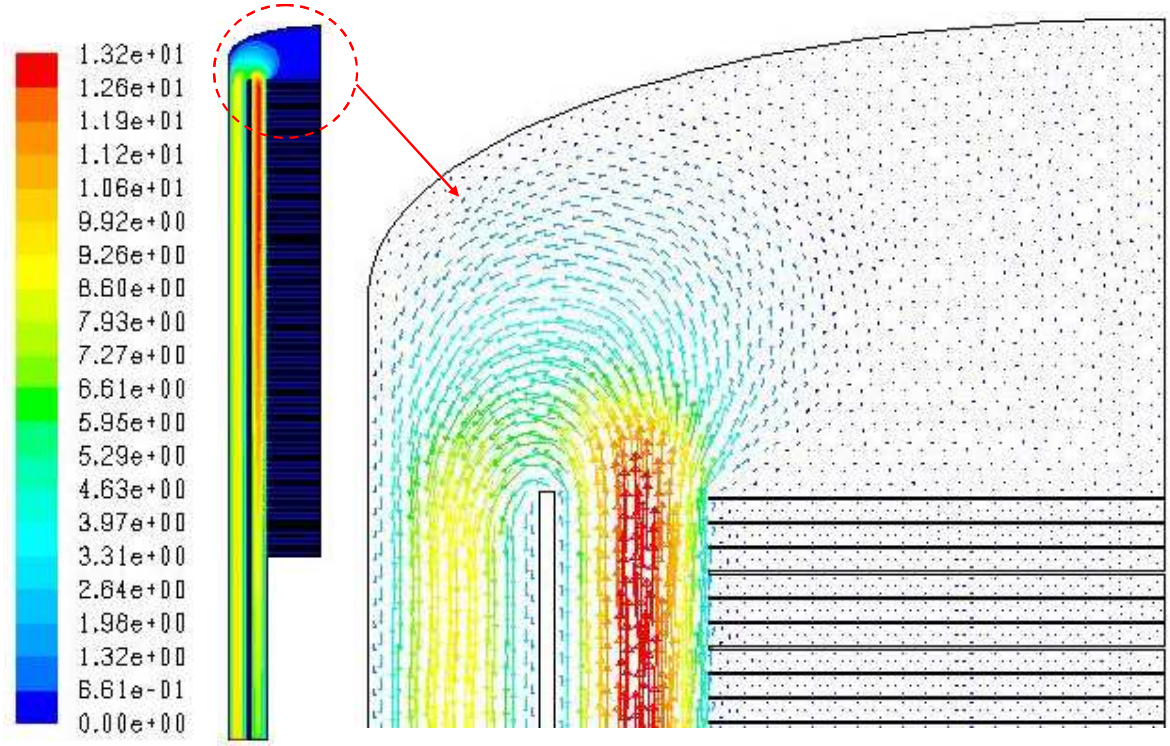


Figure 6.2 : Profil simulé de la vitesse d'écoulement du gaz dans le réacteur (en m/s) pour l'exemple considéré. Et zoom sur la région de fin d'injection du gaz où l'on observe les vecteurs de la vitesse d'écoulement sur : la zone annulaire où la vitesse est élevée au centre et de forme parabolique, la zone inter-wafers où les vitesses sont très faibles et le changement de direction du flux vers le contre-tube.

Ensuite, après le traitement des réactions chimiques dans les deux phases, les fractions massiques (ou molaires ou les concentrations molaires) des différentes espèces SiH_4, SiH_2, et H_2 peuvent être analysées sur l'ensemble du réacteur. Notons qu'une étude en considérant davantage d'espèces (disilane Si_2H_6, trisilane Si_3H_8 et tétrasilane Si_4H_{10}) a été menée par Cocheteau [49] ; elle a révélé que leurs fractions massiques sont négligeables et ne constituent pas dans le réacteur LPCVD des espèces influant suffisamment sur les mécanismes de dépôt en comparaison du silylène et du silane. On observe le long de la charge du réacteur une déplétion croissante du silane jusqu'à la cloche, Fig.6.3 (a). En bas du réacteur, la fraction massique du silane est de 1, alors qu'au niveau de la cloche elle est de 0,944 pour l'exemple considéré. Cette consommation du silane correspond à la fois à sa décomposition en phase homogène qui conduit à la formation du silylène et de l'hydrogène et surtout à sa décomposition en phase hétérogène conduisant au dépôt de silicium en produisant de l'hydrogène dans la phase gazeuse. Cependant, la fraction massique de silylène formé est très faible, elle est maximale loin des parois, de l'ordre de $1{,}61.10^{-6}$ dans la cloche, puisqu'il s'agit d'une espèce radicalaire extrêmement réactive sur les surfaces, Fig.6.3 (b). Il s'avère donc que le silane est en grande majorité responsable du dépôt de silicium ; ainsi il est également principalement responsable de la formation d'hydrogène. La fraction massique de l'hydrogène représente ainsi le complémentaire de celle du silane, Fig.6.3 (c).

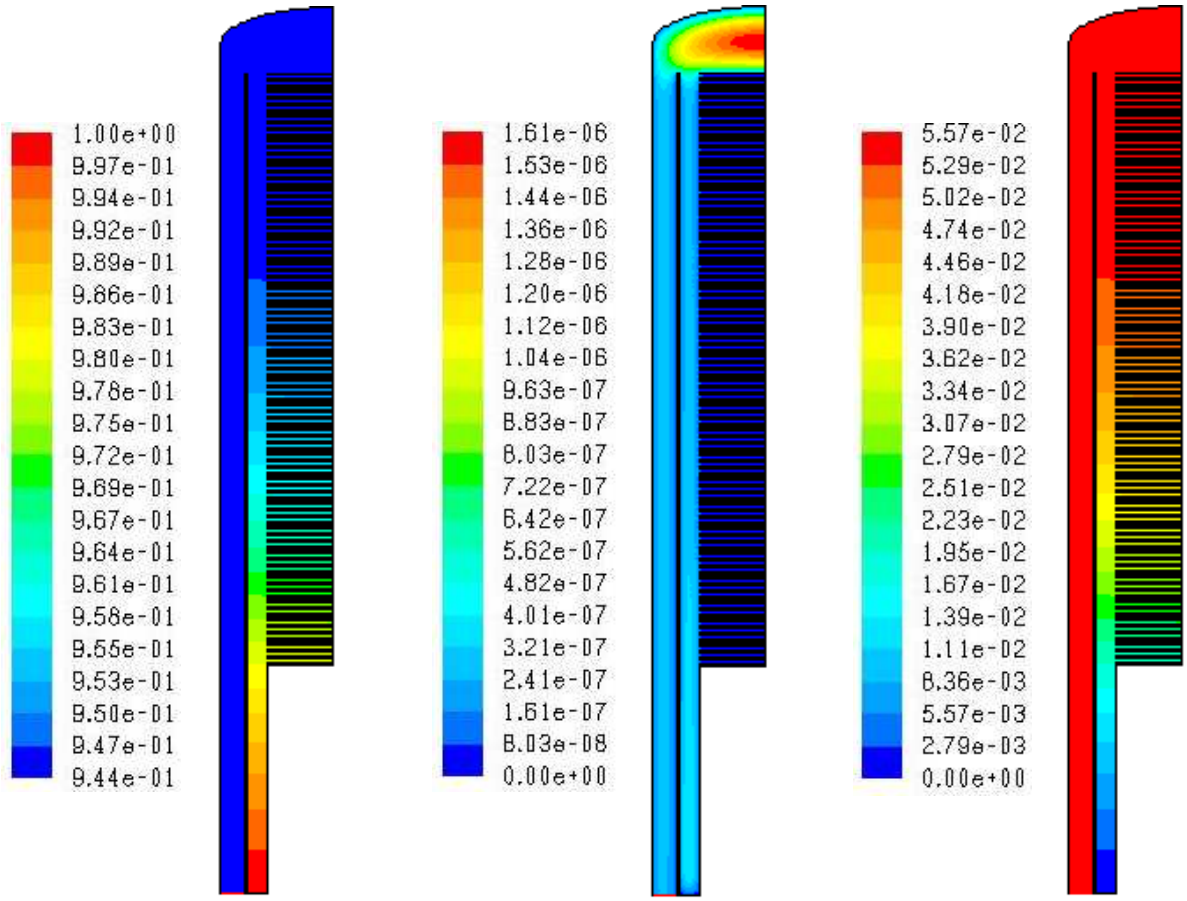


Figure 6.3 : Profils simulés en régime permanent des fractions massiques des espèces gazeuses dans le réacteur pour l'exemple considéré ; (a) pour le silane, (b) pour le silylène et (c) pour le dihydrogène.

Les concentrations du silane et du silylène près des parois et des wafers permettent alors le calcul des vitesses de dépôt sur ces surfaces. Ces données, en les intégrant sur une durée, fournissent alors la quantité de silicium déposée au cours du dépôt LPCVD dans le cas de couches épaisses.

II.3- Les vitesses de dépôt

Réalisons une analyse de ces vitesses de dépôt sur les wafers le long du réacteur, que nous avons numéroté de 1 à 170 le long de la charge en partant du bas du réacteur près de l'entrée jusqu'au haut, près de la cloche. Nous remarquons que la vitesse de dépôt de silicium issue de la décomposition directe du silane sur la surface diminue le long du réacteur, Fig.6.4. Par contre, la vitesse de dépôt de silicium issue de la décomposition du silylène est quasiment constante, sa contribution au dépôt total est voisine de 3,5 à 4,3 % selon la hauteur de charge considérée, Fig.6.4. Ainsi, le silane contribue très majoritairement au dépôt et ici à sa non uniformité sur la charge du réacteur.

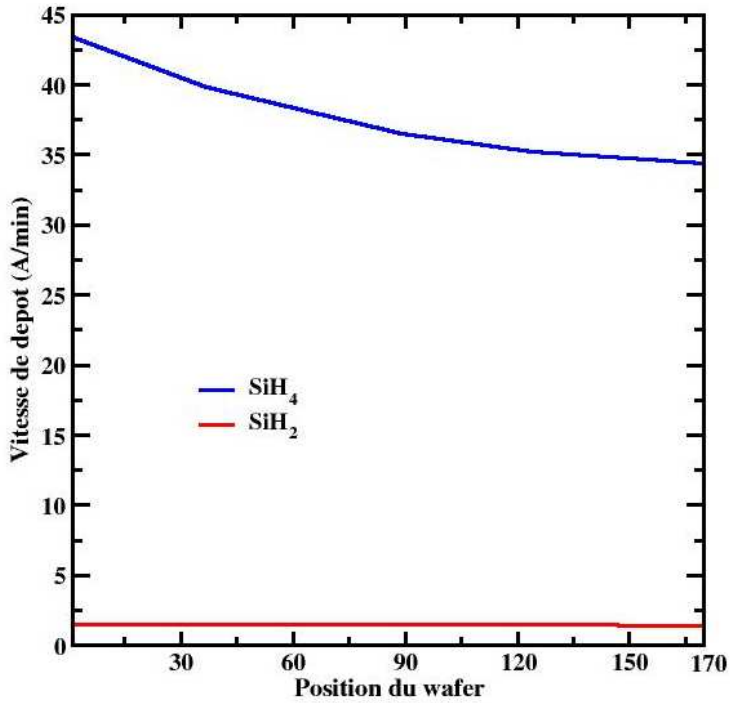
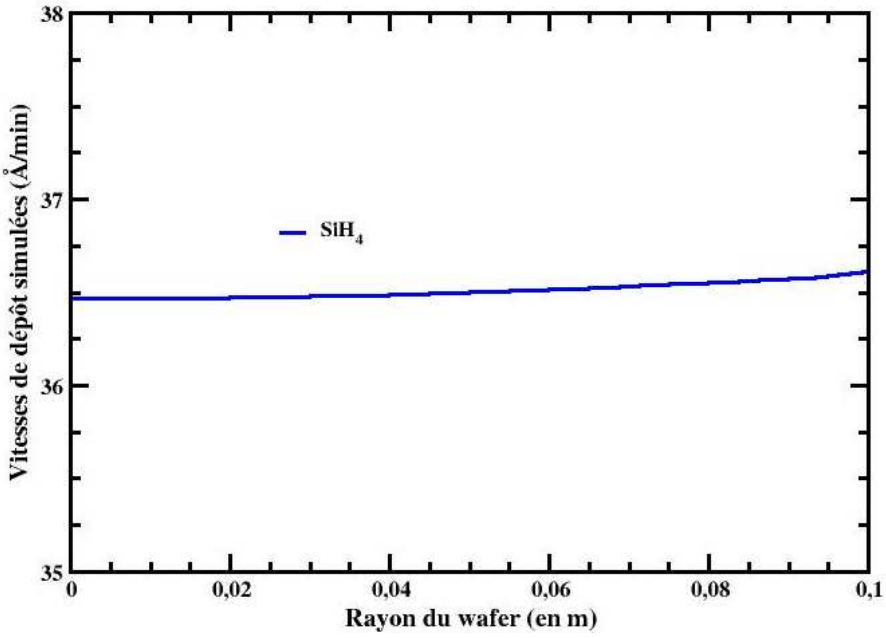
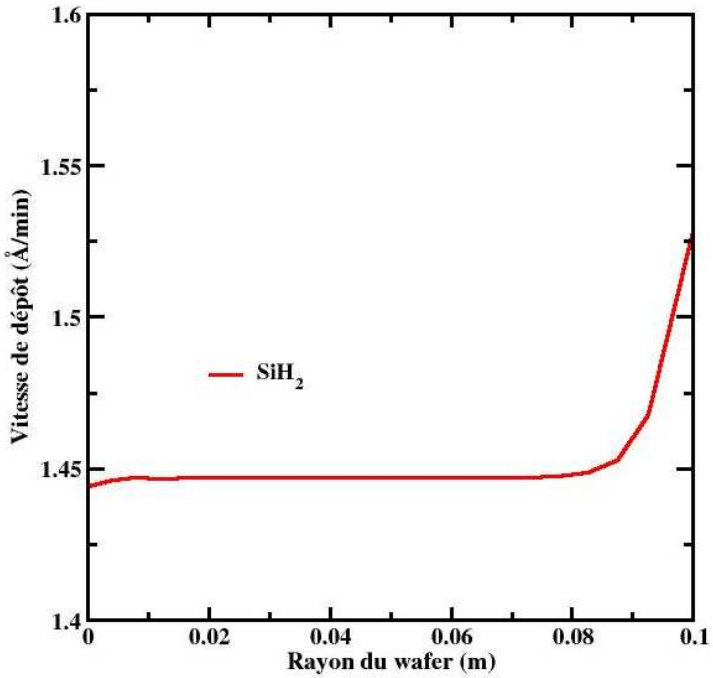


Figure 6.4 : Vitesses de dépôts du silane et du silylène simulées (en Å/min) calculées aux centres des wafers du réacteur en fonction de leur position sur la charge.

Grâce à ces simulations, l'uniformité du dépôt le long du rayon des wafers peut également être étudiée, Fig.6.5 (a) et (b). La vitesse de dépôt du silicium issue du silane, Fig.6.5 (a), est assez uniforme le long du rayon alors que celle issue du silylène, Fig.6.5 (b) l'est moins. En effet, la vitesse de dépôt issue du silylène augmente vers la zone d'arrivée du gaz, la zone annulaire, conformément au fait que le silylène soit une espèce extrêmement réactive sur la surface du substrat. Néanmoins, cette non uniformité du dépôt issue du silylène n'influe que très peu sur la vitesse totale de dépôt étant donnée sa faible contribution au dépôt.



(a)



(b)

Figure 6.5 : Vitesses de dépôts simulées (en Å/min) sur le rayon du wafer 89 : (a) pour le silane et (b) pour le silylène.

II.4- Intérêt de la DFT pour l'élaboration de nouvelles lois cinétiques

Les dépôts simulés en régime permanent ainsi que les lois cinétiques classiques qui leur sont associées ne peuvent que représenter le dépôt de couches épaisses (soit des épaisseurs supérieures à plusieurs dizaines de nm). Nous avons déjà vu que ces lois négligent l'influence du substrat sur lequel est réalisé le dépôt. Cet inconvénient représente un véritable verrou pour l'étude de la nucléation et de la croissance des nanoplots de silicium. Pour apporter des connaissances sur les interactions existant entre les différents précurseurs gazeux et les sites de surface du substrat de SiO_2, nous avons, dans le chapitre précédent, établi des chemins réactionnels associés aux premiers instants de dépôt de silicium grâce aux calculs DFT. Nous avons ainsi calculé les énergies associées à ces réactions de surface et cela jusqu'à la disparition de l'influence de l'oxyde du substrat, qui correspond à la croissance.

Comment faire le lien entre les énergies de réactions et les lois cinétiques hétérogènes ?

Le lien entre les énergies calculées en DFT et ces lois cinétiques se fait grâce aux coefficients de collage dont le calcul va être présenté dans la prochaine partie. Ainsi, pour les réactions d'incorporation, nous choisissons la théorie cinétique des gaz, pour évaluer les vitesses de dépôt, équation (6.4), qui requiert uniquement le coefficient de collage.

$$V_{\text{dépôt/SiH}_4\ \text{SiH}_2} = \gamma_{SiH_4/SiH_2} \times \frac{1}{4} \times \sqrt{\frac{8RT}{\pi \times M_{SiH_4/SiH_2}}} \times \frac{1}{RT} \times P_{SiH_4/SiH_2} \quad \text{en mol.m}^{-2}\text{.s}^{-1} \tag{6.4}$$

Où γ_{SiH_4/SiH_2} représente le coefficient de collage de l'espèce qui s'incorpore et $P_{SiH4/SiH2}$ représente la pression partielle de cette espèce.

Pour les réactions de désorption, nous choisissons une loi cinétique de type Arrhénius du premier ordre, équation (6.5). Ce formalisme requiert la barrière d'activation de la réaction, E_a, que nous avons déterminée dans le second chapitre pour différentes réactions, et un facteur pré-exponentiel, ν, dont les données expérimentales de la littérature prédisent des valeurs compris entre 10^{10} et 10^{15} s^{-1} [92,97,98,141-143].

$$V_{\text{désorption}\ H_2} = \nu \times e^{\frac{-E_a}{kT}} \quad \text{en s}^{-1} \tag{6.5}$$

Le choix de la valeur du paramètre pré-exponentiel, ν, va être discuté dans le prochain chapitre.

Dans la prochaine partie, nous allons proposer un modèle multi-échelles permettant de faire le lien entre les chemins réactionnels élaborés par DFT et les simulations à l'échelle du procédé. En premier lieu, nous allons voir comment calculer le coefficient de collage d'un précurseur gazeux sur un site de surface donné.

Partie 7

Stratégie multi-échelles

III Théorie du coefficient de collage

Nous allons ici expliquer comment nos résultats DFT du deuxième chapitre pour établir des lois cinétiques de dépôt par espèce et par site de surface.

III.1- Calcul du coefficient de collage

D'après nos réflexions, la représentation du diagramme d'énergie suivant la coordonnée de réaction d'un chemin réactionnel du silane ou du silylène sur le substrat est donnée sur la Fig.7.1. La première étape d'adsorption du précurseur gazeux conduit soit à la chimisorption, soit à la physisorption de la molécule, ainsi on appelle θ le taux de couverture associé à cette étape, il s'agit d'une grandeur adimensionnelle. Nous désignons par Φ les différents flux correspondant à une fraction de molécules par seconde susceptibles de franchir les énergies associées au mécanisme en jeu (en s^{-1}) que nous définissons de la manière suivante :

- Φ_i : flux incident, $\Phi_i = \frac{P_{molécule} \times S \times N_A}{\sqrt{2\pi \times M_{molécule} \times R \times T}}$ où $P_{molécule}$ est la pression partielle de la molécule incidente, S la surface d'impact de la molécule, N_A le nombre d'Avogadro, $M_{molécule}$ la masse molaire, R la constante des gaz parfaits et T la température.

- $\Phi_{réflexion}$, flux de réflexion lors de l'incidence de la molécule. $\Phi_{réflexion} = (1-\theta) \times \Phi_i$

- Φ_d : flux de désorption, il est proportionnel au taux T_d de franchissement de l'énergie de désorption par la molécule. $\Phi_d = \theta \times T_d$ où $T_d = \nu \times e^{\frac{-E_d}{kT}}$, T_d en s^{-1}, avec ν la fréquence de vibration de la molécule, E_d correspond à l'énergie de désorption et k la constante de Boltzmann.

- Φ_r : flux de réaction, il est proportionnel au taux T_r de franchissement de l'énergie de réaction par la molécule, $\Phi_r = \theta \times T_r$ où $T_r = \nu \times e^{\frac{-E_r}{kT}}$, T_r en s^{-1}, E_r correspond à l'énergie de réaction, soit la barrière d'activation.

- $\Phi_{évaporation}$: flux d'évaporation, il est lié à l'énergie de réversibilité de la réaction, soit la somme de l'énergie de réaction et de l'enthalpie de formation.

Ici nous choisissons $\nu = 10^{14}$ s^{-1} pour les deux molécules, silane et silylène. Notons qu'au sujet de cette valeur, aucun consensus n'existe dans la littérature, sa valeur varie entre 10^{13} et 10^{15} s^{-1} [141-143]. Ainsi, nous avons privilégié la valeur déterminée par la théorie cinétique [141], soit la théorie que nous envisageons d'utiliser dans notre modèle.

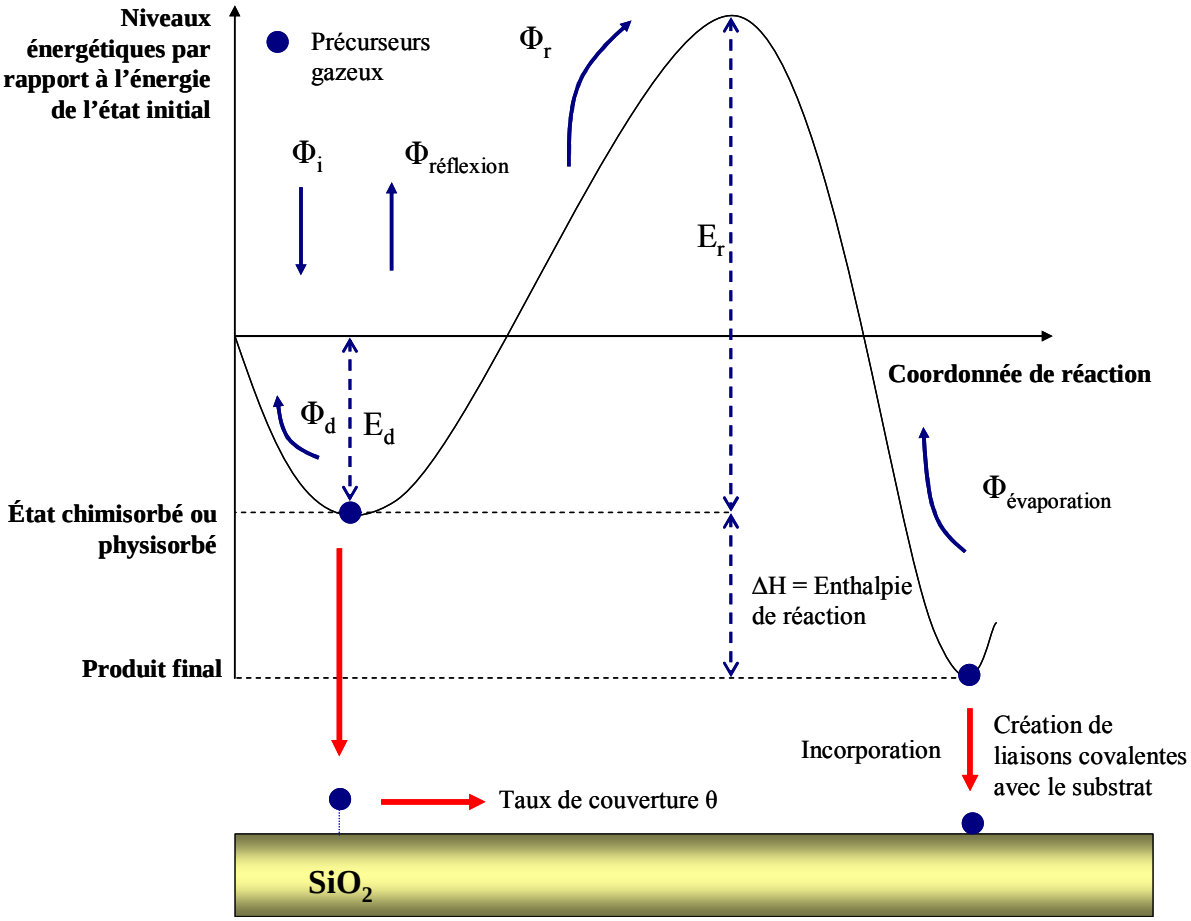


Figure 7.1 : Schéma énergétique correspondant au chemin réactionnel d'un précurseur sur la surface de dépôt, les flux correspondent au nombre de molécules par seconde susceptibles de franchir l'énergie associée au processus en jeu.

L'évolution temporelle du taux de couverture θ est donnée par l'équation (7.1).

$$\frac{d\theta}{dt} = \Phi_{réflexion} - \Phi_d - \Phi_r - \Phi_{évaporation} \quad \text{en } s^{-1} \tag{7.1}$$

Dans les réactions d'incorporation que nous avons étudiées dans le second chapitre, étant donné soit dans un cas les fortes barrières d'activation ou dans un autre les fortes enthalpies (exothermiques) de réactions rencontrées, nous avons négligé le flux d'évaporation, relation (7.2).

$$\Phi_{\text{évaporation}} << \Phi_i, \Phi_d, \Phi_r \tag{7.2}$$

Ainsi, l'expression (7.1) devient :

$$\frac{d\theta}{dt} = (1-\theta)\Phi_i - \theta \times T_d - \theta \times T_r \tag{7.3}$$

L'expression du coefficient de collage est donnée par le rapport du flux de réaction sur le flux incident, équation (7.4).

$$\gamma = \frac{\Phi_r}{\Phi_i} = \frac{\theta \times T_r}{\Phi_i} \tag{7.4}$$

A partir de l'expression différentielle (7.3), il existe une solution de cette équation permettant l'évaluation du taux de couverture θ en fonction du temps :

$$\theta = \frac{\Phi_i}{\Phi_i + T_d + T_r} \times \left[1 - e^{-(\Phi_i + T_d + T_r)t}\right] \tag{7.5}$$

Le calcul de Φ_i indique que le flux incident des précurseurs gazeux pour des pressions et des températures de la LPCVD est négligeable par rapport à la fréquence de vibration de ces molécules, qui est la fréquence maximum de réaction ou de désorption. En effet, le flux incident est de l'ordre de 10^4 s^{-1} pour le silane et 10^{-1} s^{-1} pour le silylène, alors que la fréquence de vibration est de l'ordre de 10^{14} s^{-1}. Ainsi, la fréquence d'impact des précurseurs gazeux sur la surface est très faible par rapport à la vibration propre des molécules. De plus, la somme des termes T_d et T_r, fournit, pour tous les chemins réactionnels que nous avons déterminés dans le seconde chapitre, une fréquence très élevée, au minimum de l'ordre de 10^{10} s^{-1}. Or, dans notre étude du dépôt de nanoplots, l'échelle de temps est beaucoup plus grande que celle des phénomènes pouvant survenir sur des durées aussi courtes que 10^{-10} s. Ainsi, nous pouvons supposer l'hypothèse suivante :

$$t >> \frac{1}{\Phi_i + T_d + T_r} \tag{7.6}$$

L'expression du taux de couverture, en régime stationnaire, est alors comme suit :

$$\theta = \frac{\Phi_i}{\Phi_i + T_d + T_r} \tag{7.7}$$

En combinant les équations (7.4), (7.5) et (7.7), en négligeant l'influence du temps (équation (7.6)), le coefficient de collage peut alors être formulé de la manière suivante :

$$\gamma = \frac{T_r}{\Phi_i + T_d + T_r} \tag{7.8}$$

Le terme Φ_i du flux incident est directement proportionnel à la pression opératoire, ainsi on peut différencier différents régimes selon la gamme de pression utilisée. Ainsi, si on considère, la gamme opératoire de la LPCVD, c'est-à-dire lorsque la pression partielle de la molécule considérée est très faible, nous obtenons :

$$\gamma = \frac{T_r}{T_d + T_r} \tag{7.9}$$

Si au contraire, la pression partielle de la molécule considérée est très élevée et que l'on a $\theta = 1$, on obtient l'expression suivante :

$$\gamma = \frac{T_r}{\Phi_i} \tag{7.10}$$

Ainsi, le calcul du coefficient de collage dans les conditions de notre étude se fait avec l'expression (7.9). Cette expression du coefficient de collage est confirmée dans l'article de Davis [144] et toujours d'après le travail de Davis, elle est équivalente au coefficient d'accommodation décrit dans les travaux sur la théorie cinétique des gaz de Maxwell [145-147].

III.2- Résultats de coefficient de collage

A partir des énergies associées aux mécanismes réactionnels d'incorporation, il nous est alors possible de déterminer les coefficients de collage d'un précurseur envers un site de surface précis. Rappelons quelles sont ces énergies pour les réactions de première incorporation du silane et du silylène, tableau 7.1.

Précurseurs	Sites de surface	Énergies d'adsorption (eV) soit E_d	Barrières d'activation (eV) soit E_r	Energies de formation (eV)	Réactions
SiH_2	Si-OH	0,48	0,76	-2,59	(1)
SiH_2	Si-O-Si	0,15	0,63	-1,5	(2)
SiH_4	Si-OH	0	3,03	-0,74	(3)
SiH_4	Si-O-Si	0	3	+0,75	(4)

Tableau 7.1 : Énergies des chemins réactionnels (1) à (4) de première incorporation du silane et du silylène sur la surface du SiO_2.

Les coefficients de collage associés aux réactions (1) à (4) sont donnés dans le tableau 7.2. Etant donnée la dépendance du coefficient de collage avec la température, nous avons choisi de présenter les coefficients à différentes températures caractéristiques de la gamme de dépôt. Notons que ce coefficient augmente avec la température.

Réactions	Précurseurs	Sites de surface	Coefficients de collage γ		
			500°C	550°C	600°C
(1)	SiH_2	Si-OH	0,0145	0,019	0,0234
(2)	SiH_2	Si-O-Si	0,0007	0,0011	0,0017
(3)	SiH_4	Si-OH	2.10^{-20}	3.10^{-19}	$3,5.10^{-18}$
(4)	SiH_4	Si-O-Si	3.10^{-20}	$4,6.10^{-19}$	$5,2.10^{-18}$

Tableau 7.2 : Coefficients de collage des chemins réactionnels (1) à (4) en fonction des températures 500, 550 et 600°C représentant la gamme utilisée dans les dépôts LPCVD de nanoplots de notre étude.

Les coefficients de collage du silane sur les sites de surface du SiO_2 sont très faibles et confirment ainsi la très faible probabilité de réaction pour la première réaction d'incorporation de ce précurseur. A l'opposé, ceux du silylène sont beaucoup plus élevés, ce qui indique que la réaction de première incorporation provient exclusivement d'un précurseur insaturé tel que le silylène. Cependant, contrairement à la plupart des travaux de la littérature, où le coefficient de collage du silylène est évalué unitaire et indique une réactivité maximum sur la surface, ici les coefficients de collage sont proches de 10^{-2} sur Si-OH et de 10^{-3} sur Si-O-Si. Rappelons que des valeurs inférieures à 1 ont été trouvées par Tsai *et al.* et Robertson *et al.* [74,80]. De plus, étant donné que l'énergie d'adsorption de la molécule de silylène sur la surface est trois fois plus grande sur un site Si-OH en comparaison avec un site Si-O-Si, le coefficient de collage sur Si-OH est 14 à 20 fois supérieur à celui sur Si-O-Si en considérant des températures respectives allant de 600 à 500°C. Ainsi, ce résultat confirme les observations expérimentales d'une nucléation préférentielle sur les sites hydroxyles plutôt que sur les ponts siloxanes [22,24-27,30,31,35,49].

Les faibles coefficients de collage du silylène et ceux négligeables du silane sont en accord avec les résultats et interprétations du second chapitre qui font état, à ce niveau de la nucléation, de la forte influence du substrat et confirment en partie le temps d'incubation observé expérimentalement [35,49,53].

Pour les réactions de seconde incorporation, les énergies associées aux chemins réactionnels établies au second chapitre sont données dans le tableau 7.3. Rappelons ici que les termes Si^* et Si^{**} indiquent que ces atomes de silicium présentant deux liaisons pendantes sont issus respectivement des premières incorporations sur Si-OH et sur Si-O-Si.

Précurseurs	Sites de surface	Énergies d'adsorption (eV) soit E_d	Barrières d'activation (eV) soit E_r	Energies de formation (eV)	Réactions
SiH_2	Si^*	1,91	0	-1,91	(5)
SiH_2	Si^{**}	2,1	0	-2,1	(6)
SiH_4	Si^*	0	0,52	-1,72	(7)
SiH_4	Si^{**}	0	0,35	-1,72	(8)

Tableau 7.3 : Énergies des chemins réactionnels (5) à (8) de seconde incorporation du silane et du silylène sur la surface du SiO_2.

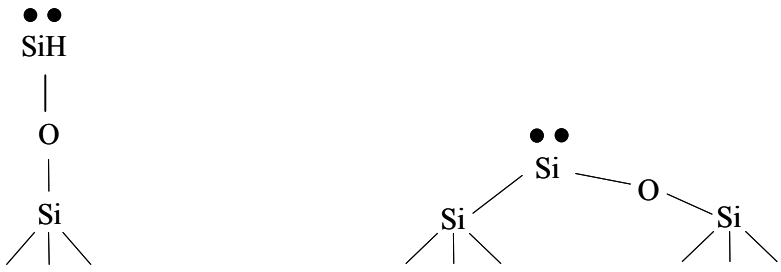
Les coefficients de collage associés aux réactions (5) à (8) sont donnés dans le tableau 7.4.

Réactions	Précurseurs	Sites de surface	Coefficients de collage γ		
			500°C	550°C	600°C
(5)	SiH_2	Si^*	1	1	1
(6)	SiH_2	Si^{**}	1	1	1
(7)	SiH_4	Si^*	0,0004	0,0006	0,001
(8)	SiH_4	Si^{**}	0,0057	0,0078	0,01

Tableau 7.4 : Coefficients de collage des chemins réactionnels (5) à (8) en fonction des températures 500, 550 et 600°C représentant la gamme utilisée dans les dépôts LPCVD de nanoplots de notre étude.

Lors de l'étape de seconde incorporation, le silylène a un coefficient de collage unitaire sur les deux types de sites de surface envisagés. Ainsi dès ce stade de la nucléation, le silylène a une probabilité maximum de réaction sur la surface, ce qui est en accord avec les résultats de la littérature sur silicium et montre la disparition de l'influence de l'oxyde du substrat. Pour le silane, les coefficients de collage sont dès cette deuxième étape d'incorporation beaucoup plus élevés que ceux obtenus lors de la première incorporation. Ainsi, le silane a une probabilité de réaction suffisante pour contribuer au dépôt. Notons également que le coefficient de collage du silane est environ 10 fois plus grand sur un site Si^{**} que sur un site Si^* ; ceci peut s'expliquer par le fait que l'influence de l'oxygène est sans doute moins forte pour Si^{**} que pour Si^*, d'après la structure des sites, Fig.7.2.

Un résultat à noter est que ces coefficients de collage du silane sont supérieurs à ceux issus des cinétiques classiques de Wilke *et al.*, par exemple, qui sont de l'ordre de 10^{-5} à 600°C. Cependant, ce coefficient de collage empirique prend aussi en compte la désorption d'hydrogène, ce qui contribue au ralentissement de l'ensemble du processus d'incorporation. Ceci implique qu'il n'est donc pas comparable avec celui que nous avons déterminé à partir des calculs DFT qui considèrent seulement l'incorporation du silane. Nous reviendrons sur cette comparaison au quatrième chapitre.



(a) site Si^* (b) Site Si^{**}

Figure 7.2 : Structures finales issues de la première incorporation du silylène puis de la première désorption de H_2 (voir second chapitre), (a) Si^* à partir d'une première incorporation sur Si-OH et (b) Si^{**} à partir d'une première incorporation sur Si-O-Si.

Les coefficients de collage n'évoluent plus à partir de la seconde incorporation du point de vue local tel que celui considéré dans les calculs DFT présentés dans le second chapitre, ainsi la croissance peut être initiée. Ces résultats confirment de nouveau la disparition de l'influence de l'oxyde du substrat.

Ainsi l'ensemble de ces coefficients de collage permet le calcul des lois cinétiques hétérogènes qui reproduisent les premiers instants de dépôt et la phase de croissance en considérant les coefficients de collage des précurseurs obtenus sur silicium. Dans le prochain paragraphe, nous allons expliquer la stratégie multi-échelles, de l'élaboration des schémas cinétiques jusqu'à la modélisation à l'échelle du procédé du dépôt de nanoplots.

IV Couplage multi-échelles

Le couplage multi-échelles correspond à l'intégration des chemins réactionnels déterminés par les calculs DFT avec leurs lois cinétiques associées dans le logiciel de CFD Fluent. Pour modéliser la croissance de nanoplots, nous allons utiliser la gestion de type sites de surface, telle que présentée dans la partie 6. Ce modèle s'articule de la manière suivante : définition d'une densité de site, dans notre cas les sites de surface hydroxyle et pont siloxane du SiO_2, ensuite implémentation des mécanismes réactionnels correspondant à la nucléation, sur ces sites de surface, et à la croissance de nanoplots et enfin évaluation de la quantité d'atomes déposée sur le substrat. Ainsi, la mise en place du modèle nécessite la connaissance des densités de sites de surface du SiO_2, qui sont rappelons-le variables avec la température et le prétraitement chimique subi par le substrat. Nous allons débuter cette sous-partie par le calcul des densités de sites de surface.

IV.1- Densités de sites de surface

La gamme de températures opératoires dans le cas de dépôt de nanoplots de silicium par LPCVD se situe entre 500 et 620°C. Nous nous sommes alors servis des résultats de l'étude de Vansant *et al.* [33] détaillés au premier chapitre (partie 2) pour établir la densité de sites de surface sur un substrat SiO_2 juste avant le dépôt. Pour ces températures, ces sites se composent essentiellement de sites silanols isolés Si-OH et de ponts siloxanes Si-O-Si. D'après les différents auteurs, une surface complètement hydroxylée contient 4,55 à 4,6 sites OH/nm^2, nous avons donc pris comme hypothèse qu'à la surface de SiO_2, la quantité totale de sites Si-OH et Si-O-Si est en permanence égale à 4,6 sites/nm^2, voir la Fig.2.6 du premier chapitre [45].

Pour une surface de dépôt ayant subi un prétraitement au HF, nous avons choisi les résultats donnés par [33] entre 500 et 600°C, soient ceux obtenus aux températures voisines de celles privilégiées lors du dépôt de nanoplots. Les résultats de la littérature montrent qu'une surface complètement hydroxylée soumise aux températures de 500 et 600°C, contient respectivement 1,8 et 1,5 sites OH/nm^2. On peut donc en déduire la valeur complémentaire pour les sites Si-O-Si à 500 et 600°C, soit respectivement 2,8 et 3,1 sites Si-O-Si/nm^2. De plus, sur la Fig.2.6, nous observons que les sites OH correspondent à la fois à des sites isolés et à des sites géminés. Cependant, le nombre de sites géminés est faible par rapport aux sites isolés, de l'ordre de 0,25 à 0,2 sites/nm^2 pour des températures respectives de 500 et 600°C. Ainsi, dans notre étude, par simplicité, nous négligerons l'existence des sites hydroxyles géminés et nous considérons qu'un site géminé correspond à un site hydroxyle simple, l'erreur ainsi engendrée est très faible.

Pour une surface de dépôt non traitée, nous n'avons pas trouvé d'étude dans la littérature donnant le nombre de sites OH de surface. Nous nous sommes alors appuyés sur les

résultats de thèse de Mazen [35]. Pour cela, nous avons examiné les densités de nanoplots déposés. Mazen *et al.* ont effectué différents recuits sur un substrat traité afin de mesurer la diminution des sites Si-OH de surface et son impact direct sur la densité de nanoplots déposés. Ils ont ainsi mesuré une densité de site Si-OH allant de 1,7 à 0,4 sites OH/nm^2 pour des températures de recuit allant respectivement de 600 à 1100°C. La densité de nanoplots déposés correspondante est alors de $1{,}5.10^{12}$ à $1{,}5.10^{11}$ NP/cm^2. Sur une surface non traitée ayant subi un recuit à 600°C, Mazen *et al.* ont mesuré une densité de nanoplots de 3.10^{11} NP/cm^2. La même densité a été mesurée sur une surface traitée ayant subi un recuit à 980°C.

Or sur cette surface le nombre de sites Si-OH a été estimé à 0,55 OH/nm^2. Par analogie nous avons donc conclu qu'une surface non traitée soumise à la température de 600°C contient 0,55 OH/nm^2. De même, pour la température de 500°C, nous avons supposé que la surface contient 0,3 sites OH/nm^2 de plus qu'à 600°C, soit alors une densité de 0,85 OH/nm^2.

Le tableau 7.5 présente les densités de sites de surface que nous avons retenues sur des substrats traités et non traités, soumis aux températures de 500 et 600°C.

Substrats	Températures (°C)	Densité de sites (en sites/nm^2)		
		Sites OH	Sites Si-O-Si	Totale
Traité	500	1,8	2,8	4,6
Non traité		0,85	3,75	
Traité	600	1,5	3,1	
Non traité		0,55	4,05	

Tableau 7.5 : Densités de sites de surface Si-OH et Si-O-Si à 500 et 600°C sur substrat SiO_2 traité et non traité en compilant des données de la littérature [33,35,45].

Les densités de sites de surface définies, nous allons présenter le schéma cinétique de nucléation à implémenter dans la simulation.

IV.2- Schéma cinétique de la nucléation

Dans le schéma de simulation, les phases de nucléation et de croissance des nanoplots sont distinguées. Rappelons que d'après la littérature, ces phases se déroulent simultanément : pendant qu'un nanoplot se forme sur la surface, un autre est en phase de croissance et cela jusqu'à la phase de coalescence.

Nous avons donc implémenté dans le logiciel de simulation à l'échelle du procédé, Fluent, un schéma cinétique de nucléation prenant en compte les deux types de substrats SiO_2, ayant subi un prétraitement HF ou sans prétraitement. Ce schéma cinétique, Fig.7.4, se décompose selon les possibilités de réactions sur les deux sites de surface Si-OH ou Si-O-Si.

D'après nos résultats à l'échelle atomique, chapitre 2, seule l'espèce radicalaire SiH_2 est susceptible de réagir sur les différents sites de surface lors de la première réaction d'incorporation. Les espèces saturées, ici le silane, ne réagissent pas sur la surface, leur collision sur le substrat conduit alors soit à la réflexion de la molécule dans la phase gazeuse soit à la diffusion de l'espèce sur la surface. Néanmoins, notre modèle à l'échelle du procédé ne permet pas de prendre en compte ces mécanismes ; nous considérons simplement que la

molécule de silane, avec des coefficients de collage négligeables pour cette étape, de l'ordre de 10^{-18} à 10^{-20}, ne réagit pas.

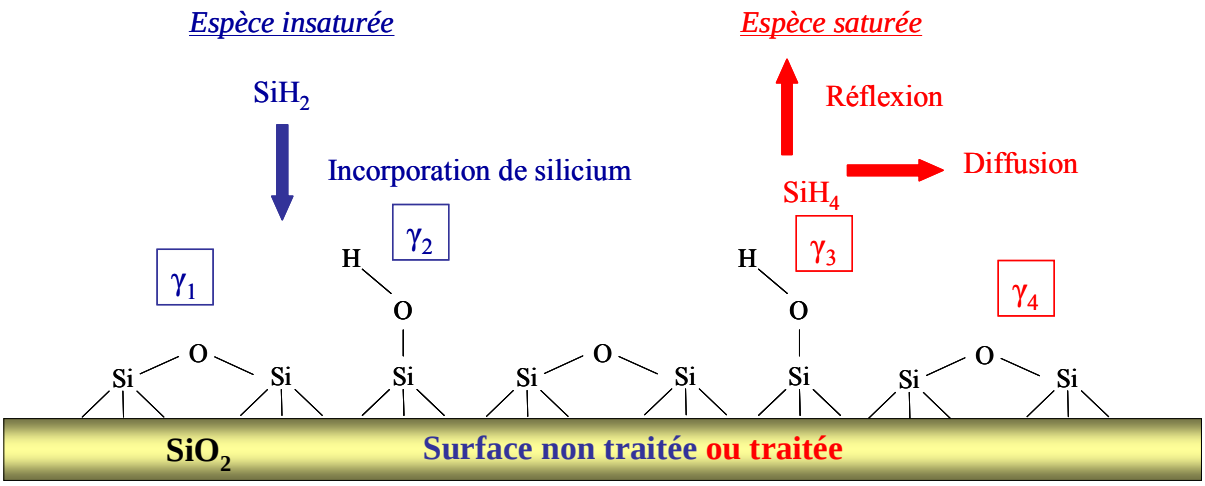


Figure 7.4 : Schéma initial d'insertion du premier atome de silicium sur la surface du substrat, avec les coefficients de collage γ_1 à γ_4 associés respectivement aux réactions (1) à (4), voir tableau 7.2.

La modélisation avec gestion de sites de surface impose alors pour le calcul de la cinétique de dépôt du silylène, la multiplication de la vitesse de réaction par le taux de couverture du site sur lequel la réaction se déroule, équations (7.11 et 7.12). Lors de nos simulations, nous définissons la densité totale de sites de surface (voir le tableau 7.5), en kmol par unité de surface, puis les taux de couverture respectifs des sites Si-OH et Si-O-Si, notés $\theta_{Si\text{-}OH}$ et $\theta_{Si\text{-}O\text{-}Si}$ réévalués par le logiciel à chaque itération.

$$V_{incoroporation\text{-}Si\text{-}OH}(t) = \gamma_1 \times \frac{1}{4} \times \sqrt{\frac{8RT}{\pi \times M_{SiH_2}}} \times \frac{1}{RT} \times P_{SiH_2} \times \theta_{Si-OH}(t) \qquad \text{en kmol.m}^{-2}\text{.s}^{-1} \qquad (7.11)$$

$$V_{incorporation\text{-}Si\text{-}O\text{-}Si}(t) = \gamma_2 \times \frac{1}{4} \times \sqrt{\frac{8RT}{\pi \times M_{SiH_2}}} \times \frac{1}{RT} \times P_{SiH_2} \times \theta_{Si-O-Si}(t) \qquad \text{en kmol.m}^{-2}\text{.s}^{-1} \qquad (7.12)$$

La première réaction d'incorporation issue de la décomposition du silylène sur Si-OH et Si-O-Si conduit alors à la formation de deux nouveaux sites de surface, respectivement sites 1 et sites 2, Fig.7.5. À partir de ces sites, nous avons implémenté les réactions de désorption de H_2 afin de créer de nouveaux sites d'incorporation. Les deux nouveaux sites de surface issus de cette désorption de H_2 sont notés sites 3 et 4 selon les désorptions respectives sur les sites 1 et 2, Fig.7.5.

La cinétique de désorption d'hydrogène est alors calculée avec une loi cinétique d'ordre un de type Arrhénius que nous multiplions par la densité des sites sur lesquels la désorption se déroulent, dont la valeur est calculée par le produit du taux de couverture des sites de désorption et de la densité totale de sites de surface (en kmol/m^2), équation (7.13).

$$V_{des\text{-}H_2}(t) = \nu \times e^{\frac{-E_a}{kT}} \times \theta_{des-H_2}(t) \times D_{totale} \qquad \text{en kmol.m}^{-2}\text{.s}^{-1} \qquad (7.13)$$

Où $D_{Totale} = 7{,}64.10^{-9}$ kmol/m^2.

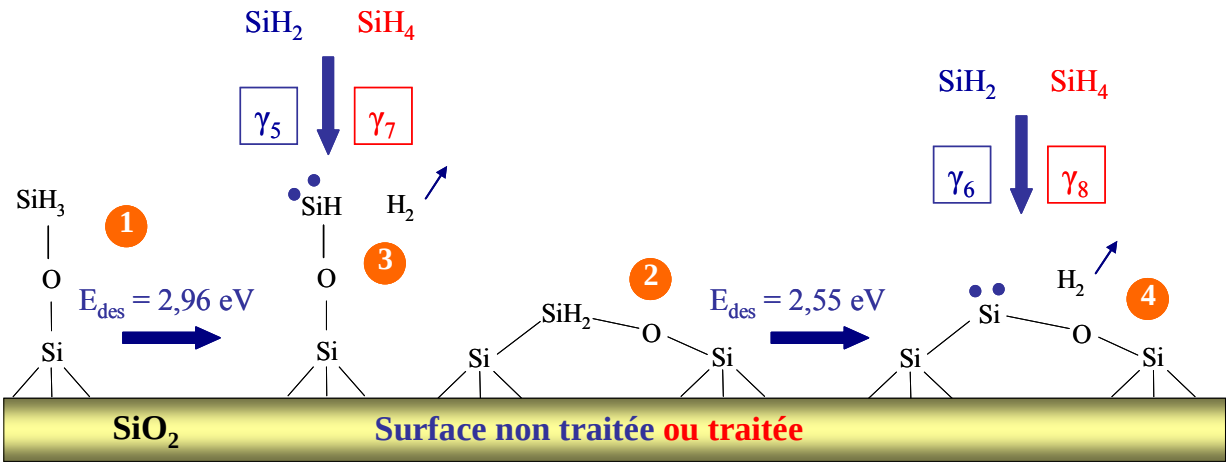


Figure 7.5 : Schéma de la première désorption de H_2 sur les sites 1 et 2, et création des sites 3 et 4 servant à l'étape de seconde incorporation avec les coefficients de collage γ_5 à γ_8 associés respectivement aux réactions (5) à (8), voir tableau 7.4. Sur les schémas, les points représentent les liaisons pendantes.

Pour les deuxièmes réactions d'incorporation, impliquant les coefficients de collage γ_5 à γ_8, nous utilisons à nouveau la théorie cinétique des gaz en multipliant ici la vitesse de réaction du précurseur par le taux de couverture du site sur lequel la réaction se produit, équation (7.14), où γ_i représente le coefficient associé à la réaction considérée.

$$V_{\text{incorporation-site}}(t) = \gamma_i \times \frac{1}{4} \times \sqrt{\frac{8RT}{\pi \times M_{SiH_4/SiH_2}}} \times \frac{1}{RT} \times P_{SiH_4/SiH_2} \times \theta_{Site}(t) \quad \text{en kmol.m}^{-2}.\text{s}^{-1} \qquad (7.14)$$

Comme expliqué à différentes reprises, le dépôt de silicium par LPCVD génère une concentration molaire du silane environ 10^6 à 10^7 fois plus forte que celle du silylène. Donc lors de la deuxième réaction d'incorporation de silicium ce sont les sites formés par la réaction avec le silane qui sont majoritaires, soit sur la Fig.7.6, les sites 6 et 8.

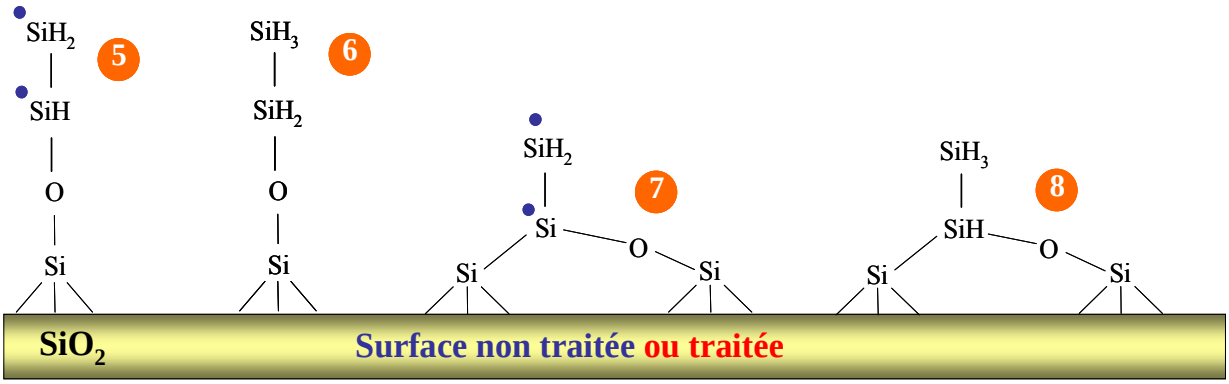


Figure 7.6 : Schéma des sites issus de la seconde incorporation : sites 5 et 7 issus des réactions du silylène respectivement sur les sites 3 et 4, et sites 6 et 8 issus des réactions du silane respectivement sur les sites 3 et 4.

Ensuite, nous avons implémenté l'étape de seconde désorption d'hydrogène sur les deux sites 6 et 8. Le schéma de ces désorptions est représenté sur la Fig.7.7. La cinétique de désorption a ici aussi été traduite par une cinétique chimique de type loi d'Arrhénius d'ordre 1, équation (7.13). Les deux nouveaux sites obtenus après désorption d'hydrogène sont représentés par les sites 9 et 10.

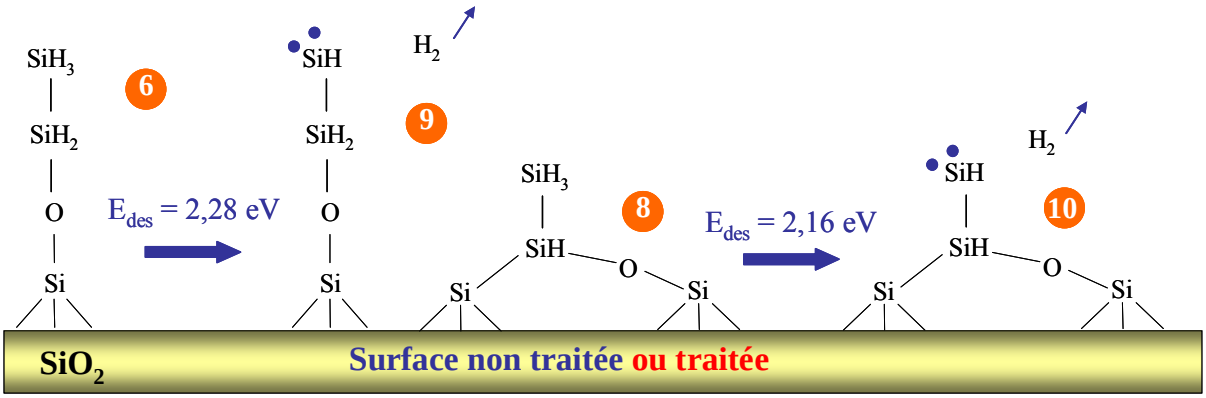


Figure 7.7 : Schéma des sites issus de la seconde désorption : sites 9 et 10.

Les deux nouveaux sites 9 et 10 de la Fig.7.7 sont très proches d'un point de vue moléculaire respectivement des sites 5 et 7 de la Fig.7.6 issus de la seconde incorporation du silylène. Dans le chapitre 2, nous avons conclu que les structures 5 et 7 sont plus stables que les structures 9 et 10. De plus, nous avons trouvé des barrières d'énergie nulle pour réaliser la migration d'un hydrogène lié à un atome de silicium enterré vers un atome de silicium de surface. Nous avons donc considéré que la cinétique de migration d'hydrogène pour cette étape était nulle. Dans le schéma cinétique de nucléation, nous considérons alors que les sites 9 et 10 sont équivalents aux sites 5 et 7. Cette simplification permet ainsi de considérer non plus quatre types de sites après la seconde étape d'insertion mais deux types de sites, les sites 5 et 7, sur lesquels de nouveaux précurseurs peuvent s'incorporer. Ainsi, le nombre de mécanismes pour les prochaines étapes est divisé par deux. Cette simplification permet alors un gain important sur les temps de calcul.

À partir de ce stade, dans le chapitre 2, nous avons supposé que le schéma cinétique atteint la fin de la nucléation avec comme structures finales les sites 5 et 7, Fig.7.6. Cependant, il est certain que beaucoup d'autres configurations moléculaires de sites de surface existent à ce stade de la nucléation. Néanmoins par simplicité et par manque de temps nous concentrons notre étude sur ces deux sites.

Transition entre la nucléation et la croissance

On observe sur les deux configurations des sites 5 et 7 qu'elles présentent deux liaisons pendantes face à l'arrivée de nouveaux précurseurs gazeux. De plus, la gestion de sites imposée par le logiciel opère de la sorte que le nombre total de sites reste constant, un site est remplacé par un autre. À la fin de la nucléation, la simulation considère une espèce solide enterrée, soit le premier élément incorporé, et un site de surface correspondant au dernier élément incorporé. Cependant, seuls des sites peuvent interagir avec des molécules provenant de la phase gazeuse et non pas des espèces solides enterrées. Pour contourner ce fait et permettre aux sites 5 et 7 de pouvoir recevoir chacun deux précurseurs gazeux dus aux deux liaisons pendantes présentes sur chacun de ces sites, une étape de transition est créée entre la nucléation et la croissance. Ainsi, la cinétique de réaction appliquée sur les sites 5 et 7

est multipliée par deux pour simuler la possibilité de double réaction sur ces sites, à la fois sur l'atome de silicium enterré et sur celui de surface, équation (7.15). Dans l'expression de l'équation (7.15), nous avons choisi les coefficients de collage γ_5 pour le silylène et γ_7 pour le silane, qui correspondent aux coefficients applicables lors de la phase de croissance. En effet, sur la Fig.7.5, l'incorporation du silane sur la structure 3, de part sa configuration, nous apparaît comme la plus représentative du mode de chimisorption du silane lors de la phase de croissance.

$$V_{transition}(t) = \gamma_i \times \frac{1}{4} \times \sqrt{\frac{8RT}{\pi \times M_{SiH_4/SiH_2}}} \times \frac{1}{RT} \times P_{SiH_4/SiH_2} \times \theta_{Site}(t) \times 2 \qquad \text{en kmol.m}^{-2}\text{.s}^{-1} \qquad (7.15)$$

Ensuite, il faut implémenter une étape prenant en compte la désorption d'hydrogène dans les mécanismes d'incorporation de silicium. Pour cela, nous avons à nouveau considéré une cinétique d'Arrhénius d'ordre un. Nous avons choisi comme barrière d'activation la valeur de 2,16 eV, celle qui correspond au mécanisme de désorption pendant la phase de croissance.

Cette étape permet alors la création de deux concentrations de sites qui sont à la base de la formation des nanoplots de silicium, l'une issue des réactions sur Si-OH et l'autre issue des réactions sur Si-O-Si. Les sites ainsi créés correspondent aux premiers sites de croissance, dont la phase peut-être initiée puisque nous avons vu au second chapitre que la croissance est supposée démarrer après la deuxième incorporation de silicium.

IV.3- Schéma cinétique de la croissance

Après avoir modélisé la phase de nucléation, il nous faut définir le schéma utilisé pour représenter la croissance des nanoplots de silicium. Dans cette partie, nous allons définir comment la densité de nanoplots est calculée et à partir de ce stade, la méthodologie qui permet d'établir le schéma cinétique de la croissance. Grâce aux observations du premier chapitre, nous faisons l'hypothèse que les nanoplots ont une forme hémisphérique. La considération d'une telle forme géométrique permet alors la détermination du rayon moyen des nanoplots à chaque instant du dépôt. De plus, la quantité totale d'atomes de silicium déposés au cours du dépôt est calculée en considérant l'ensemble des sites issus d'une réaction de dépôt à partir des précurseurs gazeux.

Redéfinition de la densité totale de sites de surface

La gestion par sites de surface, nous l'avons vu, opère par le remplacement d'un site de surface par un autre. Ce schéma de simulation du dépôt limite le nombre d'atomes déposés au nombre total de sites initialement définis et au nombre de couches de superpositions verticales, correspondant aux arrivées successives de nouveaux précurseurs gazeux, Fig.7.8. Ce mode de gestion de sites implique que le nombre total d'atomes déposés soit égal au nombre d'atomes qui ont nucléé sur la surface multiplié par le nombre de couches verticales.

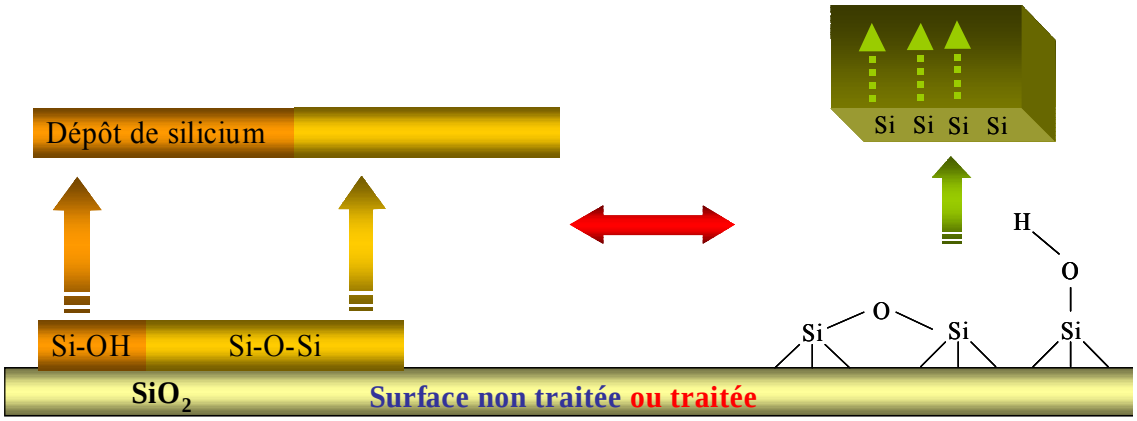


Figure 7.8 : Schéma de la croissance verticale.

Cependant, la forme des nanoplots indique un mode de croissance en 3D, c'est-à-dire une croissance en volume et pas seulement verticale. Il nous faut donc prendre en compte des incorporations dans toutes les directions. Il nous faut donc contourner la gestion de sites imposée par le logiciel Fluent. Pour cela, nous introduisons une source de sites virtuels, tel que présenté dans la partie 6, disponible lors de la phase de croissance, qui ne sert pas lors de la phase de nucléation, Fig.7.9. Ce mode de gestion permet à la simulation de créer des sites de surface supplémentaires, qui proviennent des réactions issues de la croissance, par rapport aux sites composant la surface du substrat.

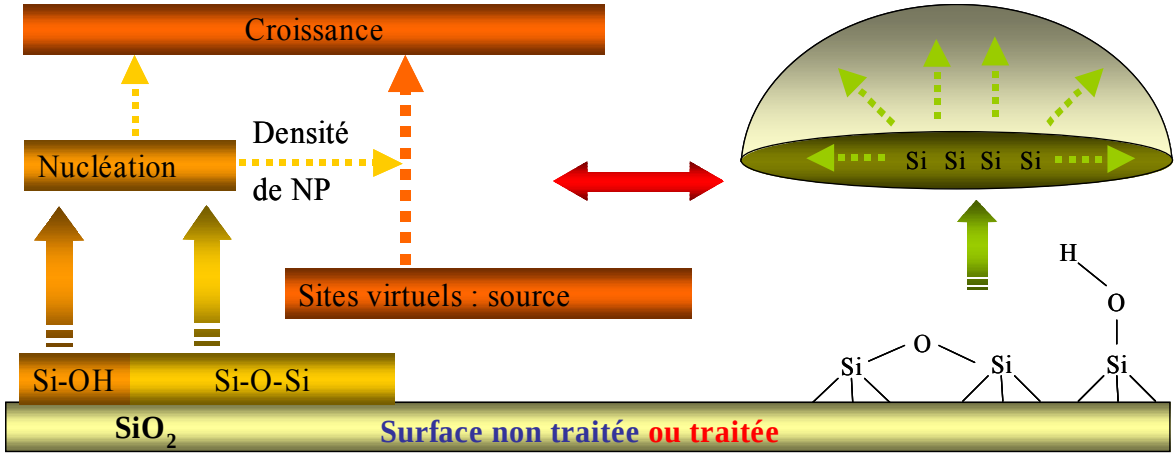


Figure 7.9 : Schéma de la croissance en volume avec la source de sites virtuels.

Le nombre de sites virtuels doit être suffisamment important pour ne jamais limiter la croissance. Pour cela nous avons fait l'hypothèse que chaque site de surface Si-OH ou Si-O-Si peut être à l'origine d'un nanoplot de silicium de 9 niveaux atomiques, ce qui surestime largement ce qui peut survenir dans la réalité. Nous considérons également que chaque atome de silicium offre deux liaisons pendantes aux précurseurs gazeux incidents, on considère alors 2^9 soit 512 fois plus de sites que le nombre de sites initiaux de surface. Dans nos simulations, au lieu de définir une densité initiale de site de $4{,}6.10^{18}$ sites/m^2 comme présenté précédemment, nous prenons une densité virtuelle beaucoup plus importante, équation (7.16).

$$\text{Densité}^{*}_{\text{virtuelle}} = \text{Densité}_{\text{réelle}} \times 2^{9} = 2{,}35.10^{21} \qquad \text{en sites/m}^2 \tag{7.16}$$

Dans le tableau 7.6, nous regroupons les différentes fractions de sites utilisées selon le traitement du substrat, dans le cas où la source de sites virtuels nécessaire pour la croissance n'est pas prise en compte et dans le tableau 7.7, dans le cas où ces sites sont utilisés. Dans le logiciel de simulation, rappelons que la somme de tous les taux de couverture des sites de surface doit toujours être égale à 1.

Substrats	Températures (°C)	Taux de couverture θ		
		Sites OH	Sites Si-O-Si	Total
Non traité	500	0,185	0,815	1
Traité au HF		0,39	0,61	1
Non traité	600	0,12	0,88	1
Traité au HF		0,33	0,67	1

Tableau 7.6 : Taux de couverture initial des sites de surface réels du substrat.

Substrats	Températures (°C)	Taux de couverture θ^{*}			
		Sites OH	Sites Si-O-Si	Sites virtuels	Total
Non traité	500	$3{,}6.10^{-4}$	$1{,}59.10^{-3}$	0,99805	1
Traité au HF		$7{,}7.10^{-4}$	$1{,}18.10^{-3}$	0,99805	1
Non traité	600	$2{,}3.10^{-4}$	$1{,}72.10^{-3}$	0,99805	1
Traité au HF		$6{,}4.10^{-4}$	$1{,}31.10^{-3}$	0,99805	1

Tableau 7.7 : Taux de couverture initial des sites de surface réels du substrat prenant en compte les sites virtuels servant à la phase de croissance.

Lors des simulations du dépôt de nanoplots, nous utilisons donc les taux de couverture θ^{*} qui prennent en compte les sites virtuels, avec $\theta^{*} = \frac{\theta}{512}$.

L'introduction du concept de sites virtuels implique donc une très large sous-estimation des sites réels de surface lors de l'initialisation, puisqu'ils ont un taux de couverture initial, θ^{*}, 512 fois plus petit que leur véritable taux de couverture, θ. Or, ce taux de couverture des sites réels est utilisé lors du calcul des cinétiques de réactions de la phase de nucléation, il nous faut donc en tenir compte lors du calcul des cinétiques afin de prendre en compte les véritables taux de couverture. Pour cela, nous multiplions les constantes de réaction par le ratio entre sites virtuels et sites réels afin de simuler les véritables taux de couverture de tous les sites de nucléation, équation (7.17), où γ_i représente le coefficient de collage associé à la réaction de nucléation considérée.

$$V_{\text{nucléation}}(t) = \gamma_i \times \frac{1}{4} \times \sqrt{\frac{8RT}{\pi \times M_{SiH_4/SiH_2}}} \times \frac{1}{RT} \times P_{SiH_4/SiH_2} \times \theta^{*}_{site}(t) \times 512 \qquad \text{en kmol.m}^{-2}.\text{s}^{-1} \tag{7.17}$$

Cette correction n'est pas nécessaire pour les cinétiques de désorption d'hydrogène. En effet, dans le calcul de la cinétique de désorption, équation (7.18), il apparaît le terme de densité totale de sites, D^*_{Totale}, équation (7.19), cette densité intègre déjà le nombre de sites virtuels et donc le facteur 512. En multipliant la densité totale de sites par le taux de couverture du site de nucléation concerné par la désorption, on retrouve donc implicitement le taux de couverture réel du site de désorption.

$$V_{des\text{-}H_2}(t) = \nu \times e^{\frac{-E_a}{kT}} \times \theta^*_{des\text{-}H_2}(t) \times D^*_{Totale} \qquad \text{en kmol.m}^{-2}\text{.s}^{-1} \qquad (7.18)$$

$$D^*_{Totale} = D_{Totale} \times 512 \qquad (7.19)$$

Pour le schéma cinétique de croissance, nous utilisons la morphologie des nanoplots afin de considérer la croissance sur une surface de dépôt, c'est-à-dire sur la surface d'hémisphères. Il nous faut alors connaître le nombre de nanoplots créés. Pour cela, nous allons utiliser les atomes de silicium déposés lors de la phase de nucléation comme base de formation des nanoplots de silicium.

Calcul de la densité de nanoplots déposés

L'étude des chemins réactionnels par DFT nous a montré que l'influence de l'oxyde du substrat disparaît à partir de la deuxième incorporation de silicium, que les coefficients de collage n'évoluent plus à partir de ce stade et ainsi que la croissance peut-être initiée. Nous définissons alors comme seuil de nucléation, l'instant où le nanoplot se compose de deux couches de silicium sur le rayon de son hémisphère. Pour compter la création d'un nanoplot, nous allons donc considérer ce seuil et trouver le nombre d'atomes incorporés directement sur le substrat qui correspond à ce seuil, soit le nombre d'atomes à l'interface entre le substrat et le nanoplot.

Calculons d'abord le rayon de ce seuil de nucléation. Pour cela, il nous faut connaître le paramètre de maille du silicium. Le silicium a une structure de type diamant, Fig.7.10.

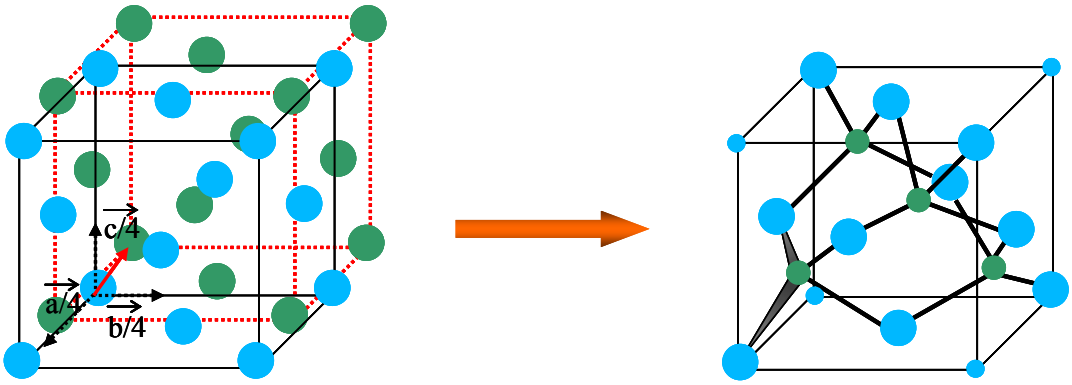


Figure 7.10 : Assemblage de deux réseaux cubique face centrée pour former une structure diamant avec ses liaisons tétraédriques, les sphères représentent les atomes de silicium.

De manière géométrique, cette configuration est l'assemblage de deux mailles cubique face centrée, la deuxième étant la translation de la première sur le vecteur de coordonnées (a/4,b/4,c/4). Le paramètre de maille de cette structure reconstruite est égal à a = 5,43 Å [148]. Le réseau du diamant est relativement vide; la proportion maximale de l'espace qui puisse être remplie par des sphères dures est seulement de 0,34 soit environ 46 % du taux de remplissage d'une structure compacte. La maille élémentaire conventionnelle de la Fig.7.10 contient huit atomes, équation (7.20).

$$\text{atomes} = 4 + 4\times\frac{1}{2} + 4\times\frac{1}{2} = 8 \qquad \text{atomes par maille} \tag{7.20}$$

Et, on compte deux atomes de silicium à la surface d'une maille élémentaire, équation (7.21).

$$\text{atomes} = 1 + 2\times\frac{1}{2} = 2 \qquad \text{atomes à la surface d'une maille} \tag{7.21}$$

Avec le paramètre de maille de la structure diamant du silicium, nous pouvons alors fixer le seuil de nucléation, les deux couches de silicium impliquent que le nanoplot critique doit avoir un rayon seuil égal à 1,09 nm, équation (7.22).

$$R_{seuil} = 2\times 5,43.10^{-10} = 1,09.10^{-9} \qquad \text{en m} \tag{7.22}$$

Notons que Nicotra *et al.* [50] ont élaboré un modèle cinétique de nucléation qui par comparaison avec leurs données expérimentales a fourni un rayon critique de 0,8 nm ; ils estiment qu'il s'agit du rayon minimum pour entamer la phase de croissance. Nous remarquons que cette valeur est assez proche de celle que nous considérons.

Il nous faut ensuite déterminer la surface de contact entre le nanoplot seuil et le substrat. Avec le rayon seuil établi, nous pouvons calculer la surface seuil de nucléation en supposant que les nanoplots de silicium ont une forme hémisphérique, équation (7.23).

$$S_{seuil} = \pi\times {R_{seuil}}^2 = 3,71.10^{-18} \qquad \text{en m}^2 \tag{7.23}$$

Pour connaître le nombre d'atome à l'interface avec le substrat, il nous d'abord évaluer le nombre d'atomes de silicium par unité de surface. Grâce au paramètre de maille du silicium et en sachant qu'il y a deux atomes de silicium à la surface d'une maille élémentaire, on trouve 7.10^{18} atomes de silicium par m^2, équation (7.24).

$$N_{Si/m^2} = \frac{2}{a^2} = \frac{2}{(5,43.10^{-10})^2} \approx 7.10^{18} \qquad \text{en atomes/m}^2 \tag{7.24}$$

Ainsi en multipliant la surface seuil par le nombre d'atomes de silicium par unité de surface, nous obtenons le nombre d'atomes de silicium présent à l'interface entre le substrat SiO_2 et le nanoplot critique, soit 25 atomes de silicium, équation (7.25).

$$N_{seuil} = S_{seuil}\times N_{Si/m^2} \approx 25 \qquad \text{atomes de silicium} \tag{7.25}$$

L'oxyde de silicium est un matériau amorphe, cependant l'oxyde thermique sur lequel est réalisé le dépôt peut être représenté par une structure de type β-cristobalite sur laquelle figurent également deux atomes à la surface de la maille élémentaire. Ce nombre d'atomes d'interface est donc en accord sur les deux structures d'interface considérées, celle du silicium et celle de son oxyde.

Dans le schéma cinétique de croissance, nous considérons donc qu'il faut 25 atomes de silicium incorporés directement sur le substrat pour initier la croissance d'un nanoplot. Lors des simulations, il nous est possible de déterminer le nombre d'atomes de silicium qui se sont incorporés directement sur le substrat, grâce à l'évaluation des taux de couverture des sites de surface, équation (7.26).

$$N_{atomes_nucléation}(t) = (\theta^{*}_{Si\text{-}OH_initial} - \theta^{*}_{Si\text{-}OH}(t) + \theta^{*}_{Si\text{-}O\text{-}Si_initial} - \theta^{*}_{Si\text{-}O\text{-}Si}(t)) \times D^{*}_{Totale} \times N_A \qquad (7.26)$$

Où D^{*}_{Totale} représente la densité totale de sites de surface en mol/m^2 et N_A, la constante d'Avogadro ; leur produit représente alors le nombre total de sites par unité de surface considérés dans ces simulations. $N_{atomes_nucléation}$ est le nombre d'atomes de silicium déposés sur le substrat par unité de surface. Ainsi, pour obtenir la densité de nanoplots par unité de surface, il faut diviser le nombre $N_{atomes_nucléation}$ par le nombre d'atomes seuil, équation (7.27).

$$D_{NP}(t) = \frac{N_{atomes_nucléation}(t)}{N_{seuil}} = \frac{N_{atomes_nucléation}(t)}{25} \qquad \text{nanoplots/m}^2 \qquad (7.27)$$

Une fois la densité de nanoplots connue, il faut déterminer la surface de dépôt présentée par les nanoplots aux précurseurs gazeux incidents. La cinétique de croissance sera ainsi appliquée sur cette zone de dépôt par l'intermédiaire d'un taux de couverture des sites présents à la surface des nanoplots.

Calcul du taux de couverture des sites de surface des nanoplots

Afin de déterminer ce taux de couverture, il nous faut calculer le nombre d'atomes de silicium présents à la surface des nanoplots, ce qui implique la connaissance du rayon d'un nanoplot en croissance. Cependant, la simulation nous permet seulement l'évaluation à chaque instant du nombre total d'atomes de silicium déposés par unité de surface provenant des sites créés pendant la phase de nucléation, $\theta^{*}_{sites_nucléation}$, et de ceux provenant des sites créés pendant la phase de croissance, $\theta^{*}_{sites_croissance}$, équation (7.28).

$$N_{atomes_total}(t) = \sum (\theta^{*}_{sites_nucléation}(t) + \theta^{*}_{sites_croissance}(t)) \times D^{*}_{Totale} \times N_A \qquad (7.28)$$

Cette donnée peut alors conduire à l'évaluation du nombre d'atomes de silicium par nanoplot puisque l'on connaît la densité de nanoplot, équation (7.29). Néanmoins, ce raisonnement nécessite l'approximation qu'à chaque instant tous les nanoplots contiennent le même nombre d'atomes de silicium, ce qui n'est pas le cas. Dans notre modèle cinétique, nous n'effectuons pas de raffinement sur la dispersion en taille des nanoplots. Notons que nous travaillons sur des valeurs moyennes ; ainsi nous supposons que tous les nanoplots en croissance ont le même rayon à un instant donné.

$$N_{atomes_NP}(t)=\frac{N_{atomes_total}(t)}{D_{NP}(t)} \quad \text{atomes de silicium par nanoplot} \quad (7.29)$$

Une fois connu le nombre d'atomes de silicium par nanoplot, on peut déterminer le volume occupé par ces atomes dans un nanoplot afin de remonter à son rayon. Pour cela, nous utilisons le nombre d'atomes de silicium par unité volumique en sachant qu'il y a huit atomes de silicium dans une maille élémentaire, équation (7.30).

$$N_{Si/m^3}=\frac{8}{a^3}=\frac{8}{(5,43.10^{-10})^3}\approx 5.10^{28} \quad \text{atomes/m}^3\text{, où a est le paramètre de maille} \quad (7.30)$$

Ensuite, pour obtenir le volume occupé par les atomes de silicium dans un nanoplot, nous divisons le nombre d'atomes de silicium par nanoplot par le nombre d'atomes de silicium par unité volumique, équation (7.31).

$$V_{NP}(t)=\frac{N_{atomes_NP}(t)}{N_{Si/m^3}} \quad \text{en m}^3 \quad (7.31)$$

Ainsi, avec l'expression du volume d'un hémisphère, équation (7.32), nous pouvons déterminer le rayon moyen des nanoplots en croissance, R_{NP}, équation (7.33).

$$V_{hémisphère}=\frac{2}{3}\times\pi\times R^3 \quad \text{en m}^3 \quad (7.32)$$

$$R_{NP}(t)=\sqrt[3]{\frac{3}{2}\times\frac{V_{NP}(t)}{\pi}} \quad \text{en m} \quad (7.33)$$

Avec ce rayon, on peut déterminer la surface de dépôt en croissance, grâce à l'expression donnant la surface d'un hémisphère, équation (7.34).

$$S_{NP}(t)=2\times\pi\times R_{NP}(t)^2 \quad \text{en m}^2 \quad (7.34)$$

La connaissance de cette surface permet de déterminer le nombre d'atomes présents sur la surface de dépôt de chaque nanoplot, équation (7.35) en utilisant le nombre d'atomes de silicium par unité de surface.

$$N_{atomes_surface_NP}(t)=S_{NP}(t)\times N_{Si/m^2} \quad \text{atomes de silicium de surface par nanoplot} \quad (7.35)$$

Cependant, il nous faut soustraire, aux sites de surface des nanoplots, les sites de croissance en surface sur lesquels la désorption de H_2 n'est pas encore effectuée, $N_{atomes_surface_avec_H2}$. Ce nombre d'atomes est calculé à partir de l'équation (7.36).

$$N_{atomes_surface_avec_H_2}(t)=\theta^*_{sites_avec_H_2\,NP}(t)\times D^*_{Totale}\times N_A \quad \text{atomes de silicium de surface avant désorption de } H_2 \text{ par m}^2 \quad (7.36)$$

Ensuite, pour obtenir le nombre d'atomes par nanoplot avant désorption, nous divisons le nombre total d'atomes de silicium de surface avant désorption de H_2 par la densité de nanoplots, équation (7.37).

$$N_{atomes_surface_avec_H_2_NP}(t) = \frac{N_{atomes_surface_avec_H_2}(t)}{D_{NP}(t)} \quad \text{atomes de silicium de surface avant désorption de } H_2 \text{ par nanoplot} \tag{7.37}$$

Ainsi, on peut calculer le nombre de sites actifs après la désorption de H_2 en calculant la différence entre le nombre d'atomes de silicium de surface par nanoplot et le nombre d'atomes de silicium de surface avant désorption de H_2 par nanoplot, équation (7.38).

$$N_{atomes_surface_actifs_NP}(t) = N_{atomes_surface_NP}(t) - N_{atomes_surface_avec_H_2_NP}(t) \tag{7.38}$$

atomes de silicium de surface actifs par nanoplot

Enfin, nous pouvons calculer le taux de couverture sur l'ensemble des nanoplots, qui correspond au taux de couverture des sites actifs de croissance de la surface des nanoplots après la désorption de H_2. Pour cela, nous divisons le nombre d'atomes actifs à la surface d'un nanoplot par le nombre d'atomes de silicium par unité de surface pour obtenir la surface active par nanoplot pendant la croissance, équation (7.39). Puis, nous multiplions cette surface par la densité totale de nanoplots pour obtenir le taux de couverture de la phase de croissance pour tous les nanoplots, équation (7.40).

$$S_{active_croissance_NP}(t) = \frac{N_{atomes_surface_actifs_NP}(t)}{N_{Si/m^2}} \quad \text{en } m^2 \text{ par nanoplot} \tag{7.39}$$

$$T_{couverture_dépôt}(t) = S_{active_croissance_NP}(t) \times D_{NP}(t) \quad \text{(sans unité)} \tag{7.40}$$

Ainsi, pour la phase de croissance nous multiplions directement les constantes de réaction par le taux de couverture calculé dans l'équation (7.40) pour modéliser la surface de dépôt à considérer, équation (7.41), où γ_i représente le coefficient de collage associé aux réactions de croissance, soit $\gamma_i = 1$ pour le silylène et pour le silane, ce coefficient évolue entre γ_7 et γ_8, ce point va être approfondi dans le quatrième chapitre.

$$V_{croissance}(t) = \gamma_i \times \frac{1}{4} \times \sqrt{\frac{8RT}{\pi \times M_{SiH_4/SiH_2}}} \times \frac{1}{RT} \times P_{SiH_4/SiH_2} \times T_{couverture_dépôt}(t) \quad \text{en } kmol.m^{-2}.s^{-1} \tag{7.41}$$

Remarque :

Ce modèle cinétique de nucléation et de croissance ne permet pas de connaître le temps au bout duquel les nanoplots entrent en phase de coalescence. Les nanoplots continuent à se créer au cours du temps sans critère d'arrêt de la nucléation. Une solution envisagée serait l'élaboration d'un critère issu de données expérimentales qui indiquerait le début de la phase de coalescence. Pour cela, on pourrait considérer que ce critère prenne en compte le taux de couverture du substrat. Les observations expérimentales pourraient alors indiquer, en fonction des conditions opératoires, le seuil de coalescence.

V Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons mis en place le modèle de simulation à l'échelle du procédé. Nous avons d'abord rappelé que les travaux de modélisation de Cocheteau *et al.* [49,75-76] indiquent que les cinétiques hétérogènes classiques de la littérature ne permettent pas de simuler le dépôt de nanoplots de silicium. Nous avons alors implémenté dans le logiciel de simulation CFD une cinétique issue des calculs DFT à l'échelle atomique. Pour cela, nous avons dû déterminer comment faire le lien entre d'un côté des énergies de réaction issues de la théorie de l'état de transition et de l'autre les cinétiques hétérogènes.

Ce lien se fait en utilisant la théorie cinétique des gaz pour les réactions d'incorporation. Nous avons alors étudié le moyen de calculer les coefficients de collage des précurseurs gazeux à partir des énergies de réactions. Les résultats obtenus indiquent que seul SiH_2 peut se chimisorber à la surface du substrat, avec un coefficient de collage largement inférieur à un. Le silane ne peut se chimisorber que sur des atomes de silicium déjà déposés et après déshydrogénation du site, avec un coefficient de collage compris entre 4.10^{-4} et 10^{-2} suivant les sites pour des températures allant de 500 à 600°C. Dès la seconde chimisorption, sur un site déshydrogéné, le silylène a un coefficient de collage égal à un, ce qui indique que l'oxyde du substrat n'est plus influant. Ces résultats expliquent la période d'incubation observée dans la littérature et le caractère auto-catalytique des dépôts.

Enfin, nous avons présenté les schémas cinétiques de nucléation et de croissance que nous avons développés. Le schéma cinétique de nucléation permet d'établir la densité de nanoplots qui se forment à la surface du substrat. Le schéma cinétique de croissance permet d'évaluer le nombre total moyen d'atomes de silicium déposés et le rayon moyen des nanoplots au cours du dépôt. Ce modèle de croissance présente l'avantage de considérer seulement la surface de dépôt offerte par les nanoplots en formation. Cependant, il ne permet pas de représenter la coalescence des nanoplots.

Dans le prochain chapitre, nous allons analyser les résultats de simulation obtenus à l'échelle du procédé en les comparant aux données expérimentales dans l'objectif de valider le modèle multi-échelles et d'évaluer son intérêt pour l'amélioration du procédé de dépôt de nanoplots de silicium.

Chapitre IV

Simulations et études expérimentales à l’échelle du procédé

La simulation un gain pour l’élaboration du dépôt de nanoplots ?

Partie 8

Analyse et validation du modèle multi-échelles

I Le réacteur LPCVD

Les nanoplots comme les couches épaisses sont élaborés dans un réacteur vertical tubulaire à murs chauds LPCVD de marque Tokyo Electronic Limited (TEL). Ce four permet le dépôt sur des wafers de 8 pouces de diamètre, soit environ 200 mm. Le schéma du réacteur avec ses dimensions en mm est présenté sur la Fig.8.1.

Dans la chambre du réacteur, les wafers (d'épaisseur 740 μm) sont disposés sur une nacelle qui peut en contenir 170, espacés les uns des autres de 4,5 mm. Les wafers sont numérotés du bas vers le haut, à partir du piédestal jusqu'à la cloche du réacteur, de 1 à 170.

Les gaz sont injectés par le bas du réacteur, circulent perpendiculairement à la nacelle dans la zone annulaire, puis dans les conditions LPCVD diffusent entre les wafers et redescendent derrière le contre-tube. Une pompe à l'extérieur régule le flux de sortie de manière à obtenir en sortie la pression opératoire souhaitée. Les gaz injectés sont très purs, pureté voisine de 99,99 %.

Le four est chauffé par l'intermédiaire de résistances électriques disposées autour du tube externe. La régulation de la température au sein de la chambre se fait grâce à des thermocouples. Ils sont au nombre de 5 et disposés le long de la charge à des distances à partir du bas du réacteur de 303, 490, 774, 1104 et 1306 mm. La gamme de températures possibles est de 400 à 800°C.

La gamme de pression est comprise entre 0,035 et 3 Torr. Notons qu'au delà de 2-3 Torr de pression partielle en silane, il y a des risques de poudrage en phase homogène. Or, la formation de particules de silicium en volume est rédhibitoire dans ce procédé LPCVD. Si ce phénomène se produit, il faut alors arrêter le fonctionnement du réacteur et nettoyer sa chambre.

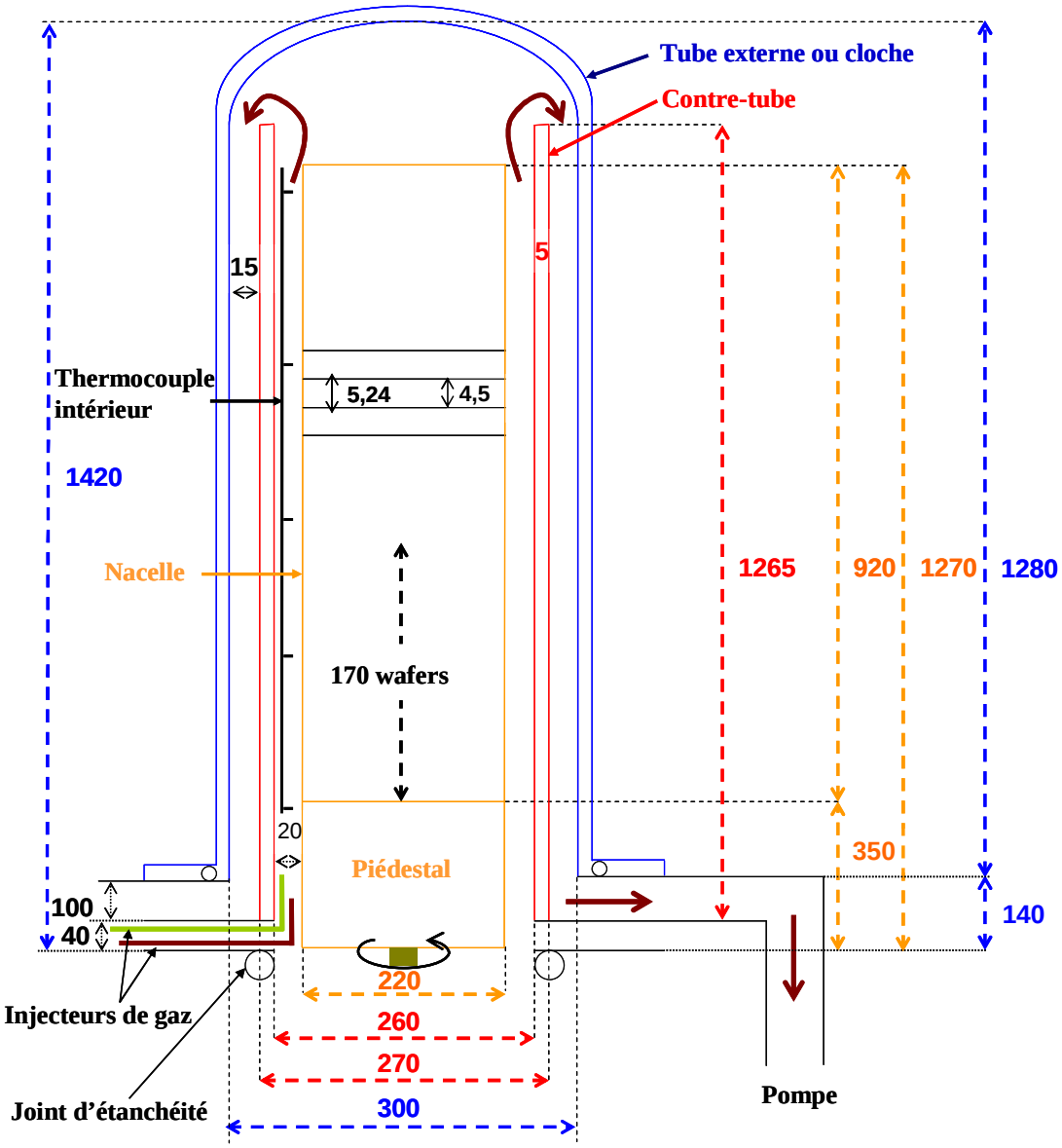


Figure 8.1 : Schéma du réacteur tubulaire à murs chauds LPCVD du CEA-LETI.

Automatisation du procédé de dépôt

L'ensemble des opérations conduisant au dépôt LPCVD dans ce réacteur se déroule de manière automatisée à l'aide de programmes où seules les conditions opératoires sont spécifiées par l'opérateur responsable de l'équipement en salle blanche.

Le déroulement d'un dépôt est le suivant :

- Introduction de la nacelle puis des wafers dans le tube du réacteur déjà chauffé à la température de 400°C.
- Activation de la pompe pour atteindre une très faible pression, de l'ordre de quelques dixièmes de Pascals.
- Injection d'azote pur pour remplir l'enceinte du réacteur et atteindre la pression opératoire souhaitée grâce à l'action de la pompe.

- Chauffage du réacteur pour passer de 400°C à la température opératoire désirée ; étant données les dimensions du réacteur, cette étape dure entre 3 et 4 heures selon la température.
- Injection des gaz de dépôt et arrêt de l'injection d'azote : silane pur ou silane dilué avec un deuxième gaz.
- Dépôt pendant la durée désirée, de 7 s à plusieurs minutes. La pression et la température restent constantes, sauf aux températures comprises entre 580 et 600°C où le fait de créer un gradient de température le long de la charge permet de compenser la chute de concentration des réactifs en augmentant la vitesse de réaction.
- Arrêt de l'injection des gaz, atteinte du vide limite.
- Injection d'azote pour atteindre la pression de déchargement des wafers.
- Diminution de la température jusqu'à 400°C.
- Fin des opérations : déchargement des wafers et de la nacelle.

Lors de l'injection des gaz précurseurs, la pression opératoire est modifiée à cause de l'évacuation de l'azote, il faut alors une certaine durée pour retrouver la pression souhaitée.

Ces durées ont été évaluées entre 7 et 11 s pour des pressions respectives de 0,035 et 1 Torr et des débits respectifs de 100 et 300 sccm. Ainsi, si la durée de dépôt est voisine de 10 s, il est fortement probable que la pression évolue tout au long du dépôt. Pour que ce temps de mise en régime influence faiblement les dépôts, des durées supérieures à 30 s doivent être privilégiées. L'objectif de cette partie est entre autres de trouver des conditions opératoires permettant ces durées.

Gradients de température utilisés

Des gradients de températures sur la charge du réacteur sont utilisés pour les dépôts dont les températures opératoires sont comprises entre 580 et 620°C, voir le tableau 8.1.

Position sur la charge à partir du bas du réacteur (mm)	Gradient de température appliqué pour la température consigne de (°C)				
	580	590	600	610	620
303	578	588	598	608	618
490	580	590	600	610	620
774	580	590	600	610	620
1104	588	598	608	618	628
1306	591	601	611	621	631

Tableau 8.1 : Gradients de température dans le réacteur LPCVD du CEA-LETI.

II Dépôts expérimentaux de nanoplots à partir de SiH_4 pur

La validation du modèle multi-échelles présenté dans le troisième chapitre, nécessite la confrontation des résultats de simulation avec des données expérimentales. Pour cela, nous avons choisi des dépôts effectués à partir de silane pur, dont les conditions opératoires figurent dans le tableau 8.2, issus des thèses de Mazen [35] (dépôt 10), Cocheteau [49] (dépôt 11 et 12) et de nos résultats expérimentaux (dépôts 12 à 14). Le dépôt D12 a été réalisé à la fois par Cocheteau [49] et par nous même, en vue de vérifier la reproductibilité des résultats.

Ces dépôts ont été caractérisés par MEB FEG (Hitachi S5000) et ellipsométrie au CEA-LETI afin de déterminer la densité de nanoplots à partir des vues MEB FEG et de calculer un rayon moyen en combinant les deux techniques de caractérisation. Notons que les erreurs de mesure sont de l'ordre de 25 %, ce qui engendre des incertitudes assez élevées sur les résultats.

Dépôts	Conditions opératoires				
	Température (°C)	Pression (Torr)	Durée de dépôt (s)	Wafer étudié (position)	Substrat
D10	600	0,2	5-10-15-20	38	Non traité
D11	590	0,12	15	11	Traité au HF
D12	600	0,12	7	38 / 39	Non traité / Traité au HF
D13	500	1	60-120-180	38 / 39	Non traité / Traité au HF
D14	500	0,5	180-240-300	38 / 39	Non traité / Traité au HF

Tableau 8.2 : Conditions opératoires du dépôt de nanoplots à partir de silane pur, dépôt 10 issu de la thèse de Mazen [35], dépôt 11 et 12 sur substrat traité au HF issu de la thèse de Cocheteau [49] et dépôt 12 à 14 issus de nos résultats expérimentaux sur les deux types de substrat.

II.1- Dépôts à fortes températures et faibles pressions

Dans ce paragraphe, les résultats expérimentaux des dépôts D10 à D12 sont analysés. Sur les Fig.8.2 et 8.3, respectivement, la densité et le rayon moyen de ces nanoplots sont représentés ; notons que les mesures expérimentales ont été effectuées aux centres des wafers. D'après les données expérimentales obtenues lors de la thèse de Mazen [35], le dépôt 10 atteint la phase de coalescence dans la période située entre 15 et 20 secondes. Sur la Fig.8.2, ce phénomène se traduit par la diminution de la densité entre ces deux durées. La coalescence du dépôt D10 est également observable sur la Fig.8.3, où le rayon moyen des nanoplots augmente brusquement entre 15 et 20 secondes.

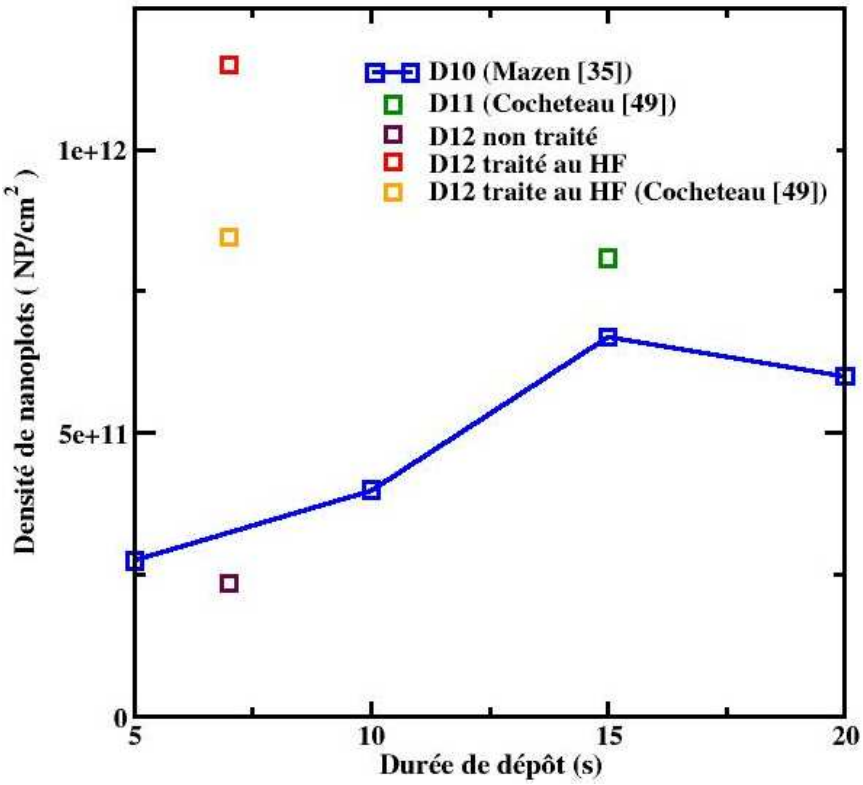


Figure 8.2 : Densités expérimentales moyennes des dépôts D10 à D12, mesurées aux centres des wafers.

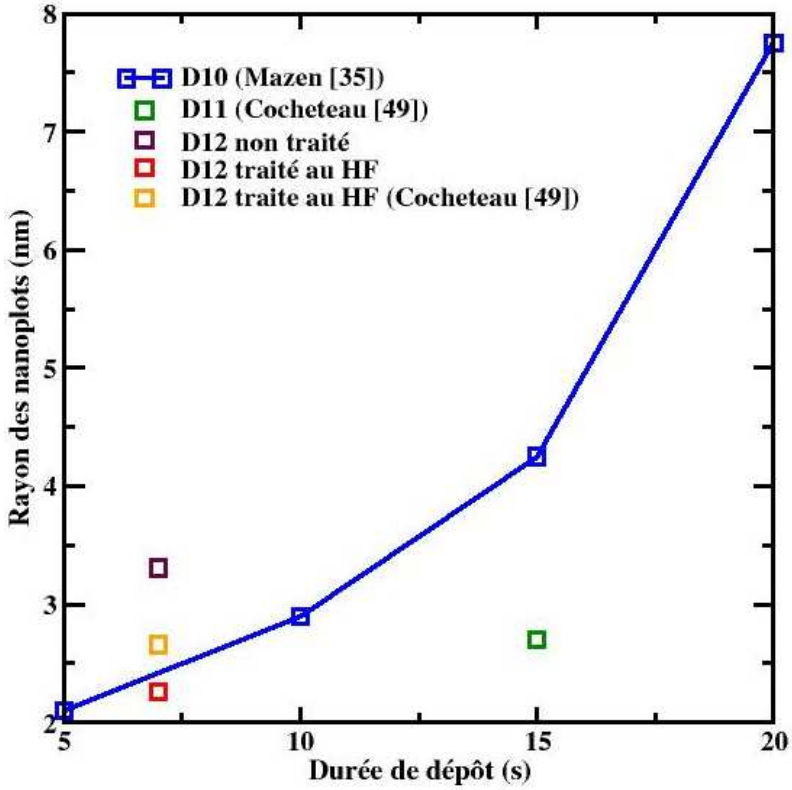
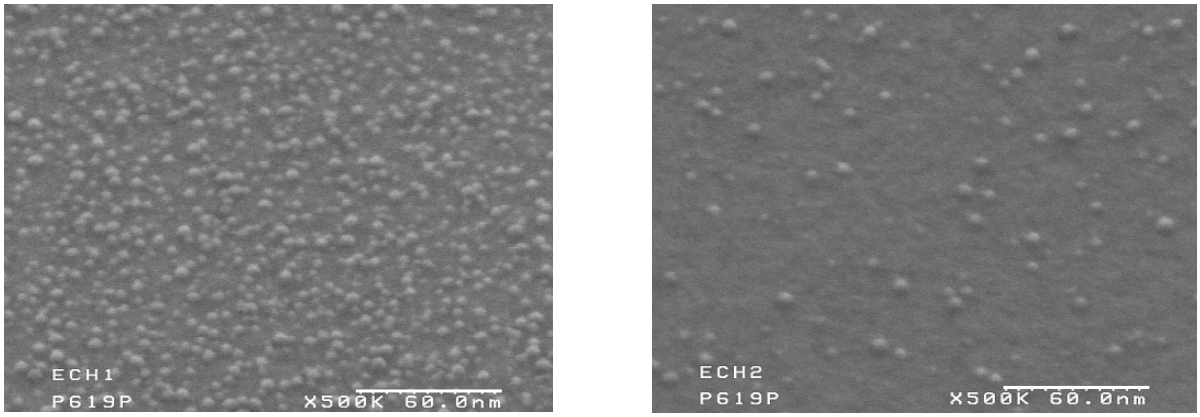


Figure 8.3 : Rayons expérimentaux moyens des dépôts D10 à D12, mesurés aux centres des wafers.

Le dépôt D12 est réalisé à la même température que le dépôt D10 mais avec une pression et une durée inférieures. De plus, pour le dépôt D12, deux types de substrat ont été testés : des substrats non traités et des substrats prétraités au HF, qui présentent plus de sites silanols que les surfaces non traitées. La comparaison entre les deux types de substrat avec le dépôt D12, confirme la nucléation préférentielle observée sur les surfaces prétraitées au HF. En effet, sur le substrat ayant subi un prétraitement au HF (wafer 38), la densité de nanoplots mesurée est de $1{,}1.10^{12}$ NP/cm^2 alors que le substrat n'ayant pas subi de prétraitement de surface (wafer 39), la densité de nanoplots mesurée est de $2{,}3.10^{11}$ NP/cm^2, Fig.8.4. La densité de nanoplots est donc pour ce dépôt environ cinq fois plus grande sur un substrat prétraité au HF. Cette observation confirme de nouveau l'influence positive des liaisons silanols, Si-OH, sur la nucléation des nanoplots. Dans le tableau 7.5 du précédent chapitre, nous observons que le nombre de sites Si-OH sur un substrat traité est trois fois supérieur à celui existant sur un substrat non traité à 600°C. Or, ici la densité de nanoplots déposés est 3,6 à 5 fois plus grande sur un substrat ayant subi un traitement HF, respectivement à partir des données issues de Cocheteau [49] ou de nos travaux. Cela signifie que l'augmentation du nombre de liaisons Si-OH a un effet de forte exaltation de la nucléation, dont le lien de cause à effet ne suit pas exclusivement une loi de proportionnalité. Ce point va être discuté, plus loin, dans l'analyse du régime de nucléation du modèle multi-échelles.



(a) (b)

Figure 8.4 : Vues au MEB FEG du dépôt D12 de nanoplots de silicium : (a) sur un substrat prétraité au HF (wafer 38) et (b) sur un substrat non traité (wafer 39).

On observe sur la Fig.8.3 que le rayon moyen des nanoplots sur le substrat non traité du dépôt D12 est légèrement supérieur à ceux obtenus sur le substrat ayant subi un prétraitement au HF. Cette observation est liée au phénomène de zone de capture, présenté dans le premier chapitre, qui implique que les précurseurs gazeux impactant sur la surface diffusent préférentiellement vers les nanoplots déjà formés plutôt que de créer de nouveaux nucléi et cela d'autant plus que la surface est moins recouverte de liaisons Si-OH. Ainsi, pour un même dépôt, sur un substrat où la densité de nanoplots est plus faible que sur un autre, le rayon des nanoplots est supérieur, puisque la croissance est exaltée sur les nanoplots en formation.

Le dépôt D11, réalisé sur un substrat prétraité au HF à la même pression que le dépôt D12 et pour une température de 10°C inférieure, indique que la densité de nanoplots est plus faible que celles obtenues pour le dépôt D12 (substrat prétraité au HF) et que le rayon est par contre très voisin de ceux obtenus pour D12. Ici, la densité de nanoplots augmente donc avec une hausse de 10°C de température, d'autant plus que le dépôt D11 est plus long que le dépôt D12 sur substrat traité et que le régime de coalescence n'est pas atteint.

II.2- Dépôts à faibles températures et fortes pressions

Dans ce paragraphe, les résultats expérimentaux des dépôts de nanoplots D13 et D14 sont analysés. Ces dépôts ont été réalisés dans des conditions originales de température et pression en reprenant des résultats qui étaient très prometteurs de Cocheteau [30]. Sur la Fig.8.5, la densité de ces nanoplots est représentée ; ici aussi, les mesures expérimentales ont été réalisées aux centres des wafers. Pour ces dépôts à 500°C, nous observons toujours que la densité de nanoplots déposés est supérieure sur les substrats traités au HF par rapport à ceux n'ayant pas subi de prétraitement. Les densités, avec prétraitement de surface ou pas, sont supérieures pour le dépôt D13 par rapport au dépôt D14 pour une même durée de dépôt, soit ici 180 s. Cette différence vient probablement du fait que le dépôt D13, réalisé avec une pression totale de 1 Torr, permet la production de plus d'espèce insaturée SiH_2, en privilégiant la réaction en phase homogène de décomposition du silane, plutôt que le dépôt D14, réalisé à 0,5 Torr. Comme nous avons montré, dans le second chapitre, que le SiH_2 contribue essentiellement à la création de la première incorporation de silicium, une concentration plus élevée de cette espèce favorise donc la nucléation. De plus, les densités de nanoplots augmentent plus rapidement avec la durée de dépôt pour l'essai D13 que pour le D14. Ici encore cette observation est liée à l'exaltation du silylène qui est plus importante à 1 Torr plutôt qu'à 0,5 Torr de pression totale, et cela encore une fois pour les deux types de substrat.

Pour ces deux dépôts, les mesures par ellipsométrie n'ont pas apporté de résultats exploitables, nous n'avons donc pas de données fiables pour le rayon moyen des nanoplots.

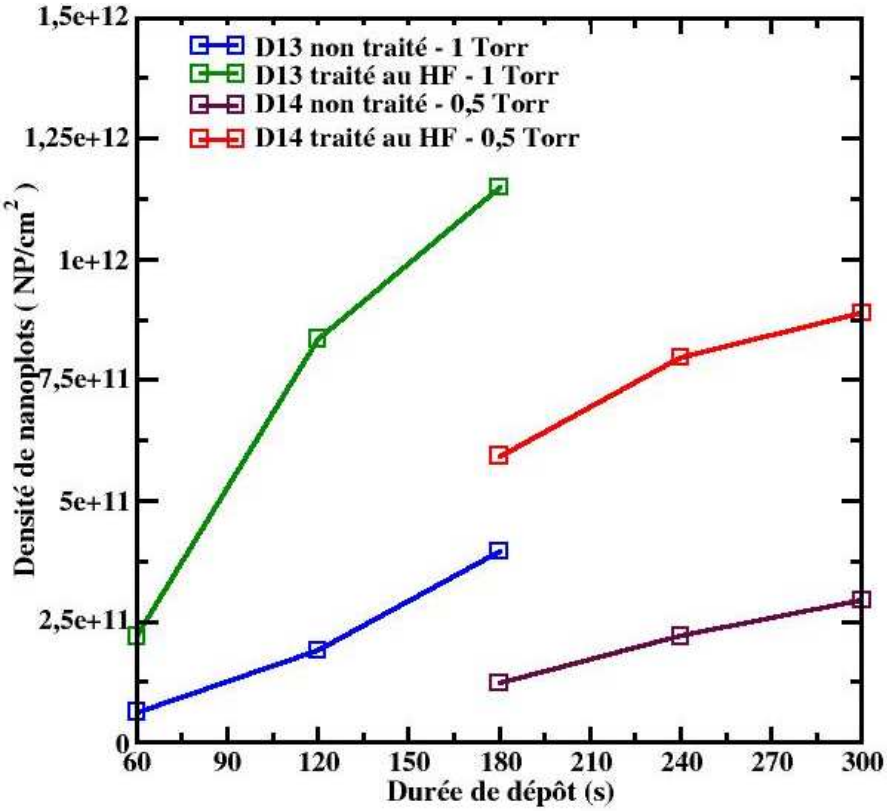


Figure 8.5 : Densités expérimentales moyennes des dépôts D13 et D14, mesurées aux centres des wafers.

III Simulation multi-échelles des dépôts de nanoplots à partir de SiH_4 pur

Les dépôts D13 et D14 n'ont pas été simulés ici puisqu'une partie des résultats expérimentaux n'est pas exploitable. Pour simuler les dépôts D10 à D12, nous avons utilisé le maillage simple présenté au chapitre 3 partie 6, avec pour objectif la mise au point du schéma cinétique tout en minimisant les temps de calculs. Ce maillage comprend la zone d'entrée des gaz précurseurs et les treize premiers wafers sur lesquels sont simulés les dépôts de nanoplots de silicium, voir la Fig.8.6. Notons que le critère de temps de calcul, est très important à cause des mécanismes cinétiques assez complexes que nous avons incorporés au code Fluent qui ralentissent de manière drastique l'exécution des simulations. De plus, les mesures expérimentales ont été effectuées aux centres des wafers, sur les wafers 38 ou 39 ou dans le cas du dépôt D11, sur le wafer 11. Ainsi lors des simulations sur le maillage simple comprenant les wafers 1 à 13, nous devons garder à l'esprit cette contrainte de simulation.

Notons que pour ces simulations, le gradient de température n'est pas considéré puisque nous considérons seulement une petite partie du réacteur où la température est isotherme.

III.1- Choix de simulations

III.1.a- Schéma cinétique global

Les lois cinétiques homogènes sont celles de formation et disparition de silylène à partir du silane présentées au premier chapitre, partie 3. Dans le maillage simple utilisé, figurent deux types de surface, d'une part celle des parois du réacteur et d'autre part celle des wafers. Ces deux régions ne sont donc pas constituées du même type de substrat : en effet les parois sont recouvertes de silicium alors que les wafers sont composés d'oxyde de silicium. Ces deux régions ne subissent donc pas les mêmes mécanismes chimiques. Pour prendre en compte cette différence, nous avons créé deux types de mécanismes. Le premier mécanisme (mécanisme 1 sur la Fig.8.6) correspond aux schémas cinétiques de nucléation et de croissance multi-échelles définis dans le troisième chapitre (septième partie). Ce mécanisme est appliqué sur les wafers où le dépôt des nanoplots a lieu. Le deuxième mécanisme (mécanisme 2 sur la Fig.8.6) correspond à un schéma cinétique classique du dépôt de silicium sur substrat de silicium pour couches épaisses, tel que présenté dans la partie 3, au premier chapitre. Ce second mécanisme est appliqué sur les parois du réacteur. Ce découpage cinétique a permis une meilleure représentation des conditions expérimentales des dépôts.

III.1.b- Choix du maillage

La zone de maillage dans laquelle la simulation doit rendre compte le plus précisément possible des valeurs physiques du procédé de dépôt des nanoplots est la zone inter-wafers. Nous avons donc effectué une étude de sensibilité du maillage dans cette zone. Pour cela nous avons choisi d'étudier cinq maillages dont le nombre de mailles entre chaque wafer varie suivant les valeurs 3, 6, 8, 10 et 12 mailles.

Pour étudier l'impact du nombre de mailles dans l'espace inter-wafers, nous avons considéré la simulation du dépôt D10 d'une durée de 20s. Nous avons réalisé les simulations sur les différents maillages et nous avons réalisé une comparaison sur la concentration molaire du silylène dans la zone de dépôt des wafers, puisqu'il s'agit d'une espèce très peu concentrée mais d'une très grande importance pour le régime de nucléation. Il est donc primordial d'effectuer un calcul le plus fin possible pour cette espèce radicalaire.

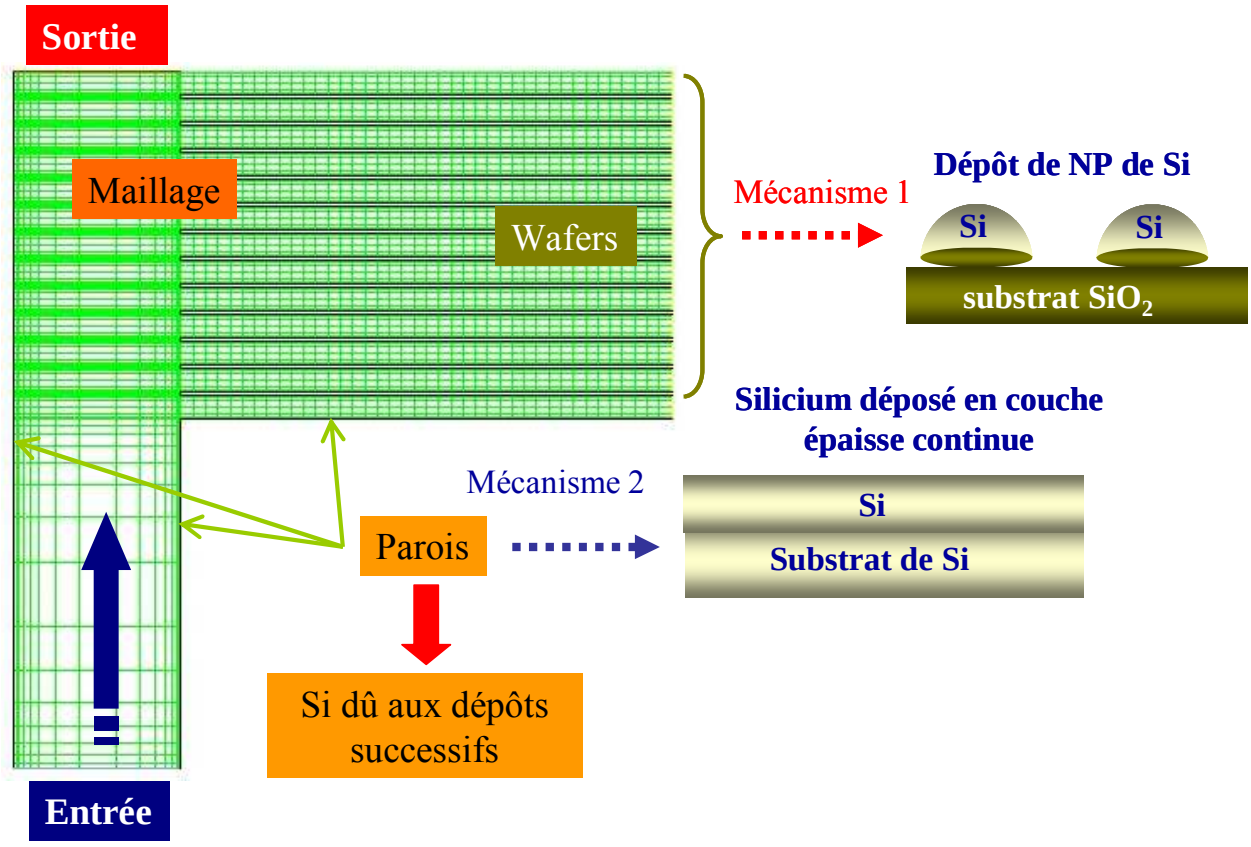


Figure 8.6 : Schéma des zones de dépôt sur le bas du réacteur (13 premiers wafers), mécanisme 1 : sur les wafers et mécanisme 2 : sur les parois du réacteur.

Entre les différents maillages l'écart de concentration est de 0,4 % maximum à 5 secondes de dépôt, puis pour les autres temps de dépôt il est au maximum de 5 %. Cet écart peut-être considéré comme important. Cependant en termes de densité de nanoplots déposés, cet écart se situe entre 0,1 à 1,5 %. Il apparaît donc que l'influence du nombre de mailles est faible pour la quantification du régime de nucléation. Cependant pour ces maillages, les temps de calcul constituent un critère important de choix, il est donc judicieux de privilégier une finesse de maillage qui permette également des temps de calculs pas trop longs. En effet, pour les maillages dont la zone inter-wafers est constituée d'au moins huit mailles, les temps de calcul sont rédhibitoires, plusieurs mois. Notre choix se portera donc sur une zone inter-wafers constituée de trois mailles car les résultats sont très similaires de celle composée de six mailles. Ce maillage simple est alors constitué de 2055 mailles et permet des temps de calculs plus courts, en moyenne une semaine pour simuler 5 secondes de dépôt.

III.2- Simulations des dépôts de nanoplots

Dans ce paragraphe, nous analysons les deux phases qui régissent le dépôt des nanoplots, soit la nucléation et la croissance. Or, rappelons que lors des dépôts, il y a une phase initiale d'injection d'azote pur, avant l'injection ici du silane pur, pour remplir l'enceinte du réacteur et atteindre la pression opératoire souhaitée grâce à l'action de la pompe. Pour simuler cette phase, nous avons effectué des premières simulations en régime permanent qui ne prennent en compte que l'hydrodynamique du dépôt avec balayage d'azote pur dans les conditions opératoires du dépôt.

Ensuite, le résultat de ces premières simulations est utilisé comme initialisation des simulations des dépôts de nanoplots. Le calcul des écoulements et du transfert de matière est ensuite effectué en régime transitoire. Pour le dépôt D10, nous avons représenté sur la Fig.8.7, le profil de la vitesse d'écoulement des gaz à la fin du dépôt, soit au bout de 20 secondes. Nous observons que le fait de considérer seulement une petite partie du réacteur n'affecte pas l'écoulement des gaz : dans la zone annulaire le profil d'écoulement est bien parabolique et dans la zone inter-wafers, la vitesse d'écoulement est très faible, pour ce dépôt, de l'ordre de 0,18 m/s, soit un transfert seulement diffusif.

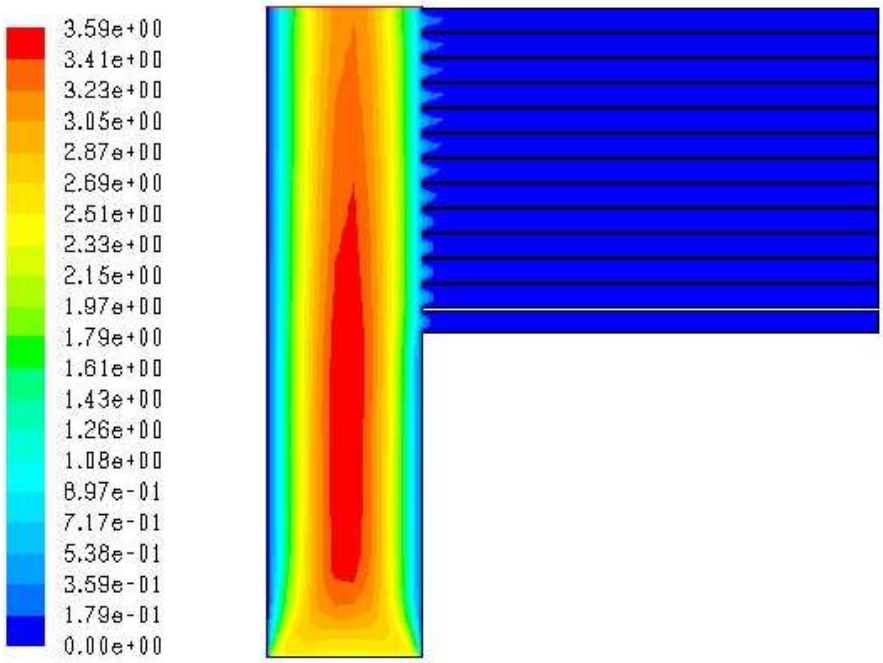


Figure 8.7 : Profil simulé de la vitesse d'écoulement du gaz sur le bas du réacteur (en m/s) pour le dépôt D10 à la fin du dépôt (20 s).

III.2.a- Simulations de la nucléation et comparaisons avec l'expérience

Le dépôt D10 a été réalisé sur un substrat n'ayant pas subi de prétraitement HF, ainsi nous avons attribué à la surface de dépôt les taux de couverture des sites de surface correspondant au substrat non traité définis dans le tableau 7.7 du chapitre précédent. Pour l'essai D11, ont été employés des substrats ayant subi un prétraitement HF, et pour D12, les deux types de substrats ont été utilisés, ainsi les simulations pour D11 et D12 sur substrat traité ont été définies avec des surface qui prennent en compte le nombre plus élevé de sites silanols. Cependant, le logiciel de simulation Fluent considère la matière de manière continue, ce qui implique que le caractère discret des différents sites de surface sur le substrat de SiO_2 ne peut pas être pris en compte. De plus, les mécanismes de diffusion de surface, qui ont lieu lors des dépôts LPCVD ne sont pas pris en compte par notre approche. Or, sur un substrat qui a subi un prétraitement au HF, nous avons vu que le nombre de sites plus réactifs à la nucléation, soit les sites silanols, est plus important. Cela implique que les sites de chimisorption sont plus nombreux, donc les phénomènes de diffusion de surface sont certainement moins importants sur ce type de substrat que sur un substrat non traité. Rappelons que dans le modèle développé dans le troisième chapitre, nous avons évalué que le nombre d'atomes de silicium présent à l'interface entre le substrat SiO_2 et un nanoplot, nécessaire pour compter la création d'un nanoplot supplémentaire doit être de 25 atomes de silicium. De part le caractère discret des sites de surface qui n'est pas considéré par le logiciel et notre manque de représentation des phénomènes de diffusion de surface, sur un substrat traité au HF, le nombre minimum d'atomes de silicium présent à l'interface entre le substrat SiO_2 et un nanoplot stable doit être inférieur à celui que nous avons évalué au troisième chapitre. Donc, pour optimiser le calcul du nombre d'atomes de silicium à considérer pour compter la naissance d'un nanoplot sur la surface selon le type de substrat, nous avons réalisé une étude de sensibilité de ce paramètre. Nous avons trouvé que sur un substrat n'ayant pas subi de prétraitement de surface, le nombre de 25 atomes convient idéalement à la représentation de la nucléation. Et nous avons estimé pour les simulations de dépôts sur des substrats traités au HF que le nombre de 3 atomes convient pour représenter le nombre seuil comptant pour la naissance d'un nanoplot. Ces deux nombres sont les seules paramètres ajustables de notre modèle de nucléation.

Puis nous avons utilisé les coefficients de collage des différentes réactions définies dans les tableaux 7.2 et 7.4 présentés également dans le chapitre précédent. Sur la Fig.8.8, nous avons représenté l'évolution temporelle de la densité simulée des nanoplots déposés au centre du wafer 13 et les densités expérimentales présentées au paragraphe précédent afin d'analyser notre modèle multi-échelles.

Sur la Fig.8.8 on observe que les simulations des différents dépôts suivent les tendances expérimentales aussi bien pour les cas des substrats traités que pour ceux non traités. Ces simulations présentent un écart par rapport aux données expérimentales, dans la gamme de l'erreur de comptage manuel des images MEB FEG, qui est rappelons le de 25 %, pour les temps de 15 et de 20 secondes du dépôt D10 et pour les dépôts D11 et D12. Pour le dépôt D10, Mazen *et al.* [35] ont observé sur les valeurs expérimentales entre 15 et 20 secondes de dépôt l'apparition du régime de coalescence, nos simulations ne permettent pas de prendre en compte ce phénomène. À la place on observe une augmentation moins prononcée de la densité des nanoplots. La prise en compte de ce phénomène constitue une perspective de ce travail de modélisation.

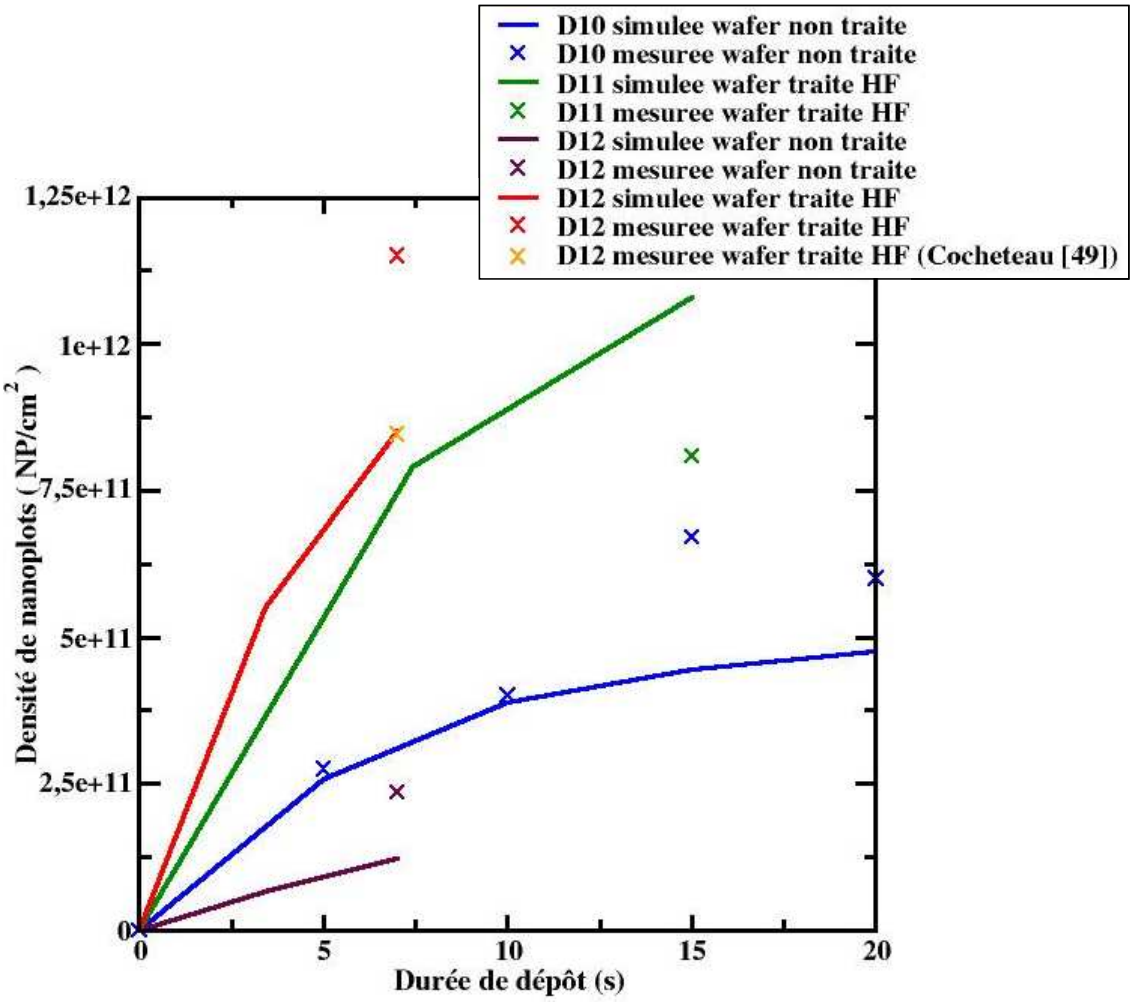


Figure 8.8 : Densités simulées (courbes) et expérimentales (croix) des dépôts D10 à D12 calculées aux centres des wafers.

Nous remarquons que les données simulées suivent particulièrement bien la densité expérimentale issue des travaux de Cocheteau [49] pour le dépôt D12 et des travaux de Mazen [35] pour les temps de 5 et 10 secondes du dépôt D10. Il nous appartient alors d'émettre des critiques quant aux méthodes de mesures expérimentales et/ou à la reproductibilité des dépôts. En effet, rappelons que la mesure de la densité étant manuelle, la différence d'opérateur est un facteur contribuant beaucoup à l'imprécision des mesures. De plus, étant données les courtes durées de ces dépôts, il est fort probable que les dépôts ne soient pas assez reproductibles. Dans la suite de ce manuscrit, nous discuterons à nouveau de ces verrous d'élaboration et de caractérisation.

Grâce au suivi de l'évolution temporelle des sites de surface, nos simulations nous permettent de savoir de quels sites initiaux sont issus les sites de nucléation, ainsi nous pouvons analyser l'importance des deux types de sites de surface présents sur le SiO_2 pour la nucléation. Nous avons évalué la contribution des sites Si-OH à la nucléation, le complément étant la contribution des sites de surface Si-O-Si. On observe que la contribution des sites hydroxyles à la nucléation simulée est comprise entre 66 et 68 % au cours des dépôts sur les substrats n'ayant pas subi de prétraitement et de l'ordre de 88 % pour les substrats qui ont subi un prétraitement au HF. Ce résultat confirme les observations expérimentales concluant que les sites de surface Si-OH favorisent la nucléation des nanoplots.

De plus, si l'on prend l'exemple du dépôt D10, de 5 à 20 secondes, 1,4 à 2,5 % des sites initiaux de surface sont recouverts. Sur tous les autres dépôts simulés, on trouve également ce faible pourcentage de sites initiaux consommés par la première incorporation. Dans le paragraphe sur le régime de croissance, nous comparerons ce taux de couverture avec celui trouvé expérimentalement.

En conclusion pour la nucléation, le modèle multi-échelles est adapté pour suivre le comportement du dépôt de nanoplots quel que soit le type de substrat puisque la densité des nanoplots est plutôt bien suivie par rapport aux valeurs expérimentales si l'on tient compte de l'erreur de comptage réalisée lors de l'observation des images MEB FEG. Analysons à présent le régime de croissance.

III.2.b- Simulations de la croissance et comparaisons avec l'expérience

Lors des essais expérimentaux, l'appareil de mesure utilisé pour déterminer la taille des nanoplots est l'ellipsomètre. Cependant rappelons que cet appareil ne permet pas d'accéder directement au diamètre des nanoplots. En effet, l'ellipsométrie permet la mesure de la quantité de silicium déposé totale grâce à l'épaisseur moyenne de silicium mesurée e_{Si}. La connaissance de cette épaisseur combinée à celle de la densité de nanoplots comptée sur les images MEB FEG, permet alors d'exprimer une valeur du rayon moyen des nanoplots en faisant par exemple l'hypothèse de nanoplots hémisphériques, relation (8.1).

$$V_{NP} = \frac{2}{3} \times \pi \times {R_{NP}}^3 = \frac{e_{Si}}{D_{NP}} \text{ en } m^3 \tag{8.1}$$

Soit:

$$e_{Si} = \frac{{R_{NP}}^3 \times 2\pi \times D_{NP}}{3} \text{ en m} \tag{8.2}$$

Ainsi, grâce à cette épaisseur on peut calculer le nombre d'atomes de silicium déposés par unité de surface de wafer afin de réaliser une comparaison avec les données issues des simulations, équation (8.3).

$$N_{atomes_Si_exp} = e_{Si} \times N_{Si/m^3} \text{ en atomes/m}^2 \tag{8.3}$$

Où $N_{Si/m3}$ représente le nombre d'atomes de silicium par unité de volume présenté au troisième chapitre.

Dans notre modèle multi-échelles, rappelons que pour la cinétique de désorption de l'hydrogène, il n'y a aucun consensus dans la littérature sur le choix du facteur pré-exponentiel. Ainsi, pour obtenir un paramètre fiable dans nos simulations, nous avons testé différentes valeurs pour ce facteur en fonction des données disponibles dans la littérature qui vont de 10^{10} à 10^{15} s^{-1} pour ce paramètre. Or, la cinétique de désorption de H_2 contrôle le nombre de sites disponibles lors de la croissance. Le facteur pré-exponentiel est donc d'une grande importance pour la modélisation du dépôt. En effet, lors de nos différents essais, nous avons pu constater que sa variation d'un facteur seulement deux influe de manière très forte sur le nombre total d'atomes déposés. Le facteur pré-exponentiel qui donne alors la croissance la plus proche des valeurs expérimentales a pour valeur 7.10^{12} s^{-1}. Cette valeur a été utilisée dans toutes nos simulations des dépôts de nanoplots. C'est le seul paramètre ajustable de notre modèle de croissance.

Sur la Fig.8.9, nous comparons le nombre total d'atomes de silicium déposés simulé au cours du temps avec le nombre d'atomes mesuré expérimentalement pour les différents dépôts. La quantité d'atomes de silicium déposés au cours des dépôts est une indication directe de l'avancée du régime de croissance. On observe que la simulation suit les tendances expérimentales. Cependant les différences entre les données expérimentales et simulées demeurent importantes, supérieures à 50 %, pour les dépôts D11, D12 sur un substrat non traité et au temps de 20 secondes pour le dépôt D10. En effet, seuls les ordres de grandeur sont respectés. Et pour le dépôt D10, pour lequel nous disposons de plusieurs points en fonction du temps, nous observons que l'évolution de la quantité totale d'atomes déposés est assez bien reproduite par le modèle multi-échelles. Cependant, nous devons faire preuve d'un regard critique à ce stade, sur l'analyse des résultats expérimentaux puisque la mesure de l'épaisseur moyenne de silicium déposée par ellipsométrie montre des différences avec les observations visuelles des images MEB FEG. Sur de nombreuses images, la taille observée des nanoplots semble plus importante que celle calculée à partir des mesures d'ellipsométrie. Ici encore, des limites de la caractérisation apparaissent. Néanmoins, pour les dépôts D12, sur un substrat traité, et D10, de 0 à 15 secondes, les points expérimentaux sont assez bien reproduits par le modèle multi-échelles.

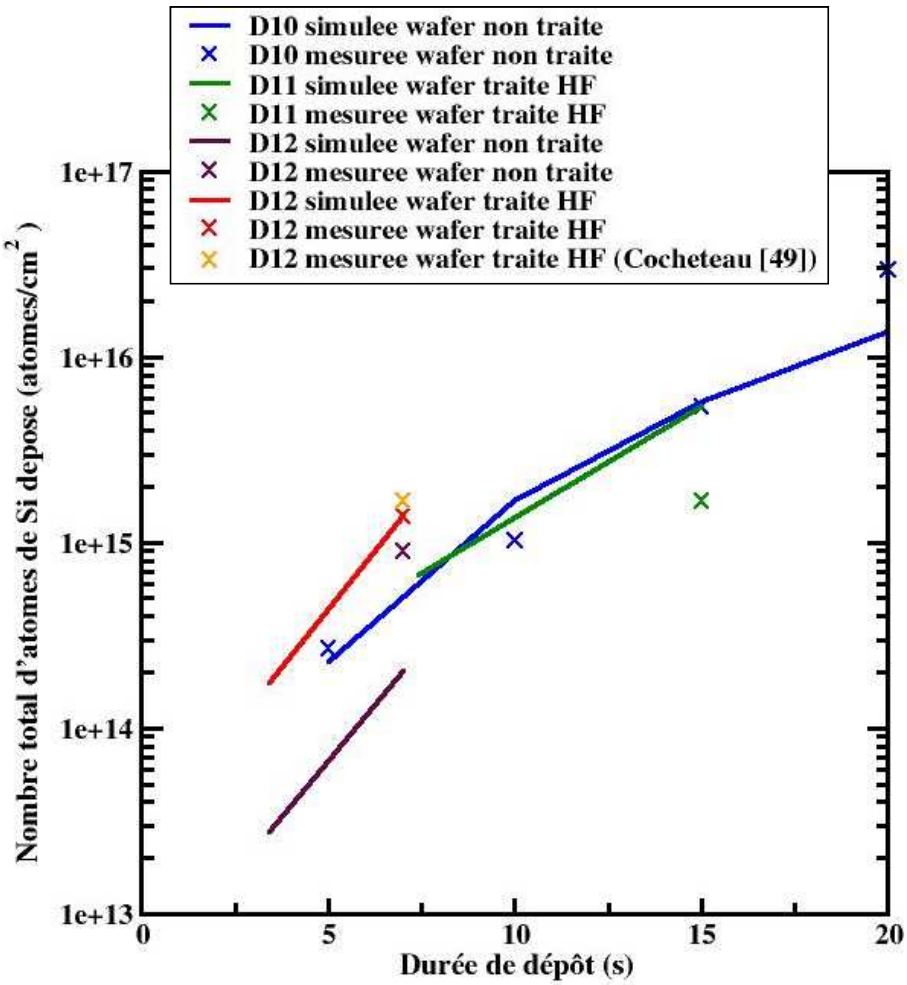


Figure 8.9 : Nombre total d'atomes de silicium déposés au cours du temps, simulé (courbes) et expérimentale (croix) des dépôts D10 à D12 calculé aux centres des wafers.

Pour le temps de 20 s du dépôt D10, où la différence entre simulation et valeurs expérimentales est importante par rapport aux trois autres temps caractéristiques de ce dépôt, nous attribuons cette mauvaise représentation du comportement du dépôt encore une fois au régime de coalescence.

Une des caractéristiques influant de manière importante sur le fonctionnement des mémoires non volatiles est le rayon des nanoplots. Cette donnée morphologique doit être maîtrisée lors de leur élaboration. Ainsi il est intéressant de savoir si le modèle multi-échelles représente correctement son évolution. Sur la Fig.8.10, nous avons représenté la comparaison du rayon issu de la simulation et du rayon expérimental des nanoplots au cours des dépôts étudiés. On observe également pour cette caractéristique quelques écarts, au maximum de 30 %, entre simulations et points expérimentaux pour les dépôts D11, D12 sur un substrat non traité et au temps de 20 secondes pour le dépôt D10. Ici encore, la non prise en compte de l'étape de coalescence par le modèle est perceptible pour le dernier point expérimental du dépôt D10. Pour les dépôts D12, sur un substrat traité, et D10, de 0 à 15 secondes de dépôt, nous remarquons que l'écart calculé entre simulation et points expérimentaux est très faible, il est même inférieur à l'erreur de mesure, de l'ordre de 25 %.

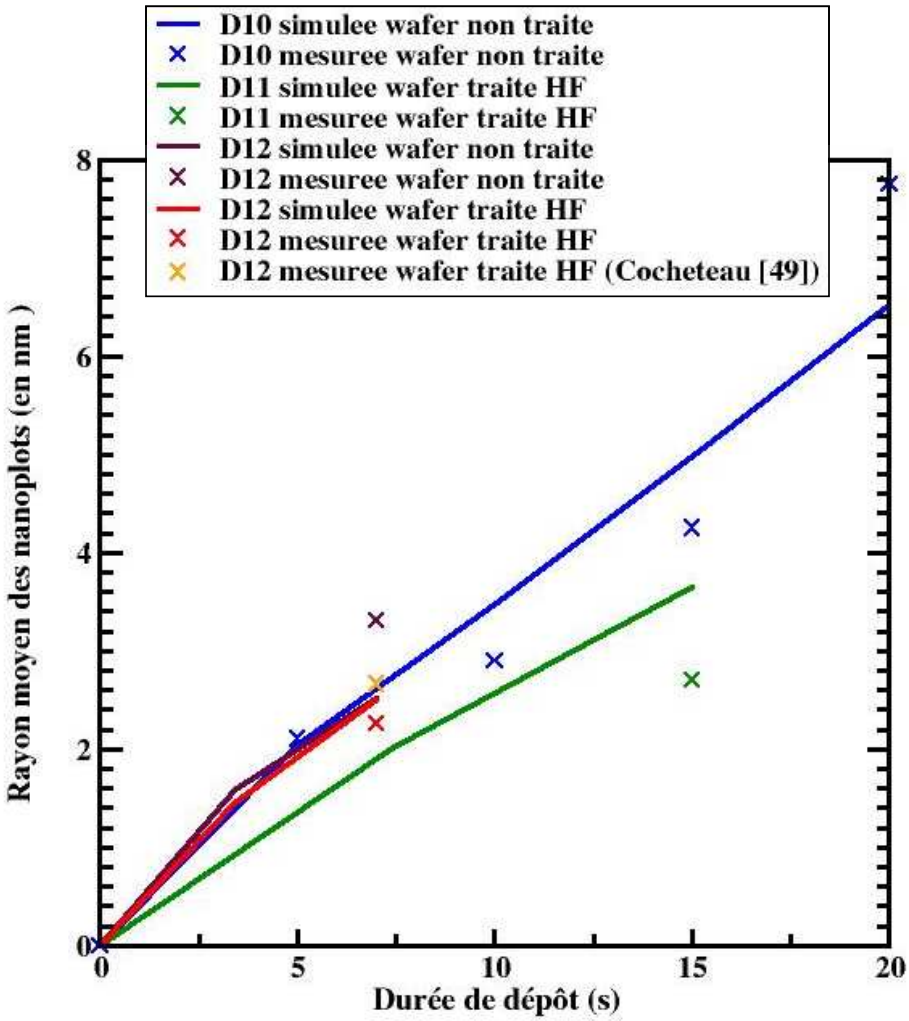


Figure 8.10 : Rayons moyens des nanoplots (en nm) au cours du temps, simulés (courbes) et expérimentales (croix) des dépôts D10 à D12 calculés aux centres des wafers.

Rappelons que lors de l'analyse du régime de nucléation, nous avons vu que 1,4 à 2,5 % des sites initiaux de surface sont recouverts pour le dépôt D10. Ici la connaissance du rayon moyen des nanoplots et de leur densité nous permet de déterminer le taux de couverture total de ces nanoplots supposés hémisphériques sur le wafer. Pour le dépôt D10, ce taux est donné sur le tableau 8.3.

Temps du dépôt D10 (s)	Taux de couverture de la surface d'un wafer par les nanoplots (%)	
	Expérimental	Simulé
5	3,8	3,4
10	10,6	14,7
15	38	34,7
20	100 (Complète coalescence)	63,5

Tableau 8.3 : Taux de couverture de la surface d'un wafer par les nanoplots expérimentaux et simulés aux différents temps du dépôt D10.

Tout d'abord, notons que le taux de couverture total d'un wafer par les nanoplots est correctement représenté par la simulation avant l'atteinte du régime de coalescence. Ces taux de couverture sont très supérieurs à ceux correspondant aux sites initiaux de surface recouverts par les sites de premières incorporations provenant de la première décomposition du silylène. En effet, dans nos simulations, les sites issus de la première décomposition du silylène sont des indications pour représenter les sites initiant la formation des nanoplots et non la couverture totale de la surface des wafers. Nous l'expliquons par le fait que la majorité des atomes qui se lient à la surface peuvent provenir de mécanismes issus du régime de croissance des nanoplots et donc de leur aptitude à créer des liaisons entre les atomes des nanoplots et les sites de surface. Dans notre modèle, ces incorporations sur le substrat ne peuvent pas être considérées. Il s'agit là d'une perspective de travail. Pour représenter la couverture totale de la surface, les seuls paramètres indicateurs dans nos simulations sont alors le rayon et la densité des nanoplots.

La simulation de ces quatre dépôts et leur comparaison avec les résultats expérimentaux nous indiquent que le modèle multi-échelles permet une représentation correcte en tendance du comportement des dépôts.

III.3- Analyse des cinétiques de dépôt

Le modèle multi-échelles permet de différencier les vitesses de dépôt des différents précurseurs en distinguant même les deux principaux régimes des dépôts, soit la nucléation et la croissance.

III.3.a- Simulations de la cinétique de dépôt de nucléation

La modélisation de ce régime de dépôt est directement liée à la prédiction de la densité de nanoplots déposés. Dans ce sous-paragraphe, nous allons analyser si le silylène est effectivement l'espèce prépondérante pour le régime de nucléation. Nous avons exprimé les vitesses de nucléation en Å/min sur la surface des wafers à des fins de comparaison avec les cinétiques de croissance.

Vitesse de dépôt du silylène : SiH_2

Sur la Fig.8.11, nous avons représenté l'évolution des vitesses de dépôt simulées issues de la décomposition du silylène pour le régime de nucléation des dépôts D10 à D12. Cette cinétique représente la vitesse à laquelle les deux premiers atomes de silicium issus de la décomposition du silylène sont incorporés à la surface. En fait, seule la première chimisorption apparaît ici, car la deuxième a une vitesse très faible puisque à ce niveau le silane entre en concurrence directe avec le silylène et du fait de sa plus forte concentration contribue plus que le silylène à la seconde chimisorption. Nous remarquons sur ce graphique que la vitesse de nucléation diminue avec le temps. Cette observation est directement liée à la diminution de la contribution du silylène à la nucléation au profit de la croissance. En effet, le collage du silylène est favorisé sur la surface des nanoplots en croissance plutôt que sur le substrat de SiO_2, où les différents coefficients de collage du silylène sont inférieurs à un.

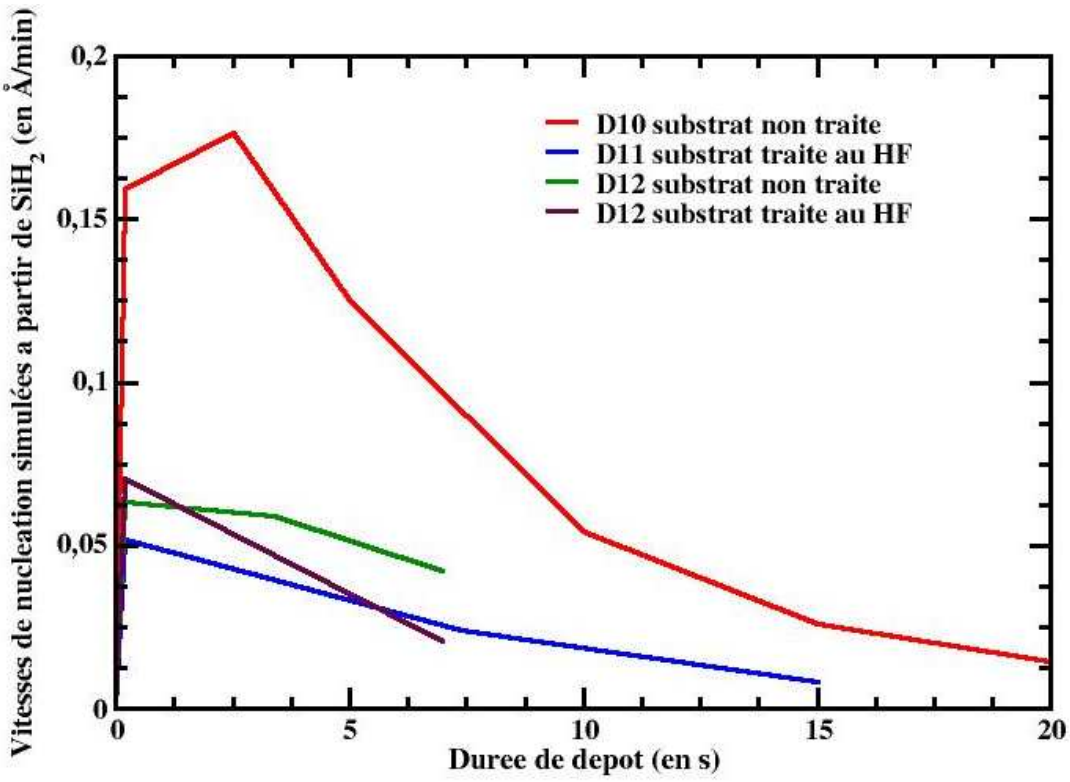


Figure 8.11 : Simulations des vitesses des dépôts D10 à D12, issues de la décomposition du silylène pour le régime de nucléation (en Å/min) au cours du temps, calculées aux centres des wafers.

Parmi l'ensemble des dépôts analysés, le dépôt D10 est réalisé aux plus hautes températures et pressions utilisées ; ainsi on observe sur la Fig.8.11 que la cinétique de nucléation du silylène est la plus élevée pour ce dépôt. Le dépôt D12 est réalisé à la même température que D10, soit 600°C, mais avec une pression opératoire inférieure, ici la cinétique de dépôt du silylène est alors inférieure à celle du dépôt D10. De plus, le dépôt D12 a été réalisé sur les deux types de substrat, on observe qu'au début du dépôt la cinétique de nucléation du SiH_2 est supérieure sur le substrat traité au HF puis très rapidement croise la courbe de la cinétique sur le substrat n'ayant pas subi de prétraitement. Le fait que les cinétiques de nucléation se croisent pour le dépôt D12 s'explique par la consommation plus élevée du silylène sur le substrat traité au HF, comme on peut le voir sur la Fig.8.9, où la quantité d'atomes déposés est plus importante sur le substrat traité en raison de la densité

beaucoup plus forte de nanoplots et donc de la surface de dépôt proposée aux précurseurs gazeux incidents. Notons aussi que la faible concentration du silylène dans le réacteur accentue fortement la différence de consommation de cette espèce. De plus, sur ce dépôt la distinction que nous avons faite dans notre modèle en considérant deux nombres différents d'atomes seuil pour le calcul de la densité se justifie si l'on observe l'aire considérée par les deux courbes simulées de la vitesse de nucléation. En effet, l'aire pour le substrat non traité est supérieure à celle obtenue pour le substrat traité au HF, ainsi il paraît justifié d'utiliser un nombre d'atomes seuil inférieur dans le cas des substrats traités au HF, soit comme nous avons préalablement déterminé 3 atomes seuil dans le cas des substrats traités au HF au lieu de 25 dans le cas des substrats non traités. Enfin, le dépôt D11 réalisé à une température inférieure au dépôt D12 mais à la même pression opératoire, présente la cinétique de nucléation la plus faible.

L'impact du silylène sur la nucléation a une forte intensité aux premiers instants des dépôts. Néanmoins, il apparaît que son influence est présente jusqu'à la fin des dépôts, puisque des nanoplots sont crées en permanence, même si elle est moins prononcée.

Vitesse de dépôt du silane : SiH_4

Sur la Fig.8.12, nous avons représenté l'évolution des vitesses de dépôt simulées issues de la décomposition du silane pour le régime de nucléation des dépôts D10 à D12. Cette cinétique représente la vitesse à laquelle le silane s'incorpore aux sites issus de la première incorporation du silylène et ayant subi la première désorption de H_2. Cette cinétique de nucléation est donc limitée par ces deux mécanismes et traduit la vitesse de consommation des sites du deuxième niveau de la nucléation alors que le silylène considère lui les deux niveaux de chimisorption de ce régime. Cette vitesse de nucléation du silane est à peu près constante au cours du temps. En effet, nous venons de voir que la nucléation du silylène se produit sur toute la durée des dépôts. Ainsi tant que des premiers sites d'incorporation sont créés par la décomposition du silylène, le silane peut contribuer à la nucléation. De plus, la consommation du silane par rapport à la quantité introduite est faible, ce qui implique que sa concentration varie peu au cours des dépôts. Grâce à sa très forte concentration en comparaison de celle du silylène, le silane a une cinétique de nucléation pour la deuxième incorporation beaucoup plus forte, il est même le responsable exclusif de cette seconde chimisorption. De plus, les sites sur lesquels a lieu cette réaction sont consommés très rapidement après leur formation. L'ensemble de ces phénomènes contribue à rendre la vitesse de nucléation du silane constante au cours du temps.

Pour les dépôts D10 à D12, la cinétique de nucléation du silane suit les mêmes tendances que celles observées avec le silylène en fonction des différentes conditions opératoires de pressions et de températures. Néanmoins, le traitement de surface n'a aucun effet sur la nucléation du silane comme nous le constatons sur les deux courbes du dépôt D12. En effet, seule la première incorporation, celle du silylène, est influencée par le prétraitement de surface. Pour la nucléation du silane, soit seulement la deuxième incorporation, la forte concentration du silane n'entraîne pas une différence importante en fonction des deux types de substrat puisque cette incorporation implique un nombre très faibles de sites de surface qui sont de plus créés et consommés très rapidement.

En conclusion, le silane contribue pour la seconde incorporation environ à 97,5 % pour les premiers instants des dépôts jusqu'à 99 % pour la fin des dépôts. Cependant, comme la cinétique de nucléation du silane ne concerne pas la première incorporation, le régime de nucléation est uniquement initié par la décomposition du silylène. Donc pour contrôler le

régime de nucléation et par là la densité de nanoplots déposés, il est indispensable de maîtriser la production en phase gazeuse du silylène, l'espèce prépondérante pour ce régime.

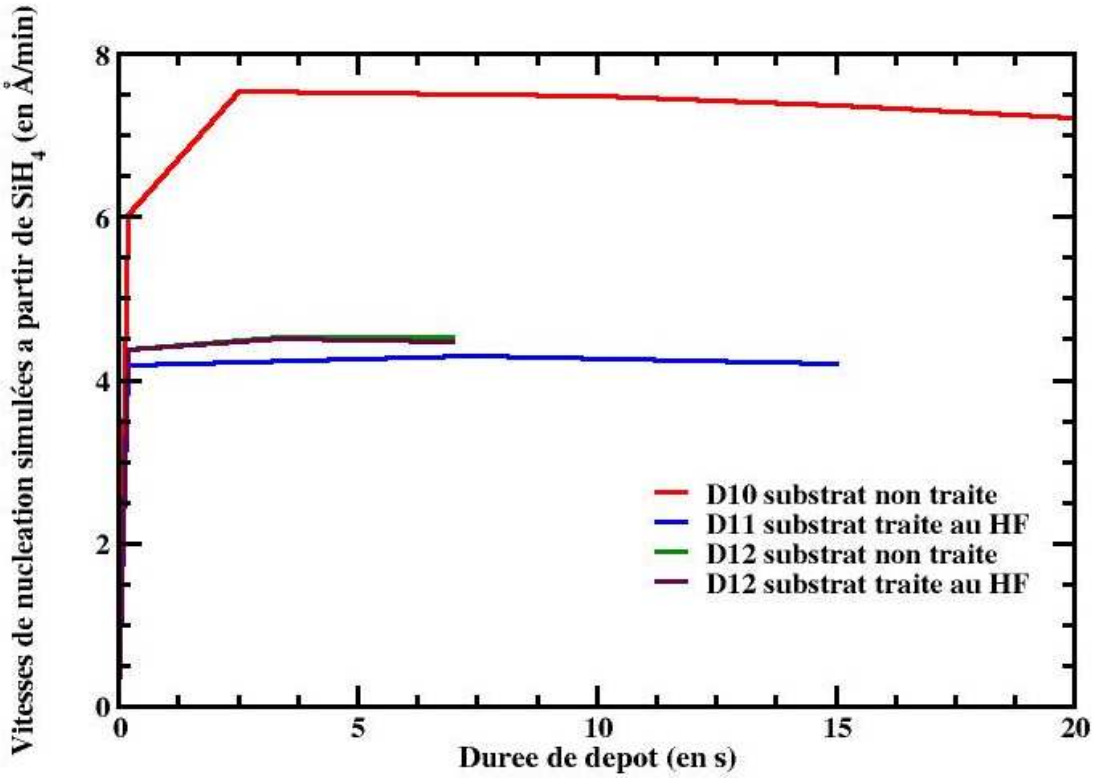


Figure 8.12 : Simulation des vitesses des dépôts D10 à D12, issues de la décomposition du silane pour le régime de nucléation (en Å/min) au cours du temps, calculées aux centres des wafers.

III.3.b- Simulations de la cinétique de dépôt de croissance

Ce régime de dépôt est lié à la prédiction de la quantité totale d'atomes de silicium déposés. Dans ce deuxième sous-paragraphe, nous allons analyser pourquoi les cinétiques classiques de la littérature ne permettent pas de reproduire la croissance du dépôt de nanoplots. Notons qu'ici toutes les vitesses de dépôt sont rapportées à la surface du wafer.

Vitesse de dépôt du silylène : SiH_2

Sur la Fig.8.13, nous avons représenté l'évolution des vitesses de dépôt simulées issues de la décomposition du silylène pour le régime de croissance des dépôts D10 à D12. Sur ce graphique, de manière opposée au régime de nucléation, la vitesse de dépôt augmente avec le temps. Cette observation est logique puisque la vitesse de croissance représente la cinétique de dépôt sur des nanoplots dont la surface de dépôt augmente constamment au cours du temps.

De plus, en accord avec les observations expérimentales, on note que la cinétique de croissance du silylène est plus élevée pour la température la plus élevée, dépôt D10 et D12 par rapport à celle du dépôt D11. De même pour la pression opératoire, à la même température et à pression plus élevée, dépôt D10, la cinétique de croissance est supérieure à celle du dépôt D12. Le prétraitement de surface au HF joue également un rôle sur la cinétique de croissance du silylène. En effet, lorsque la surface initiale de dépôt subit un prétraitement au HF la

densité de nanoplots déposés est plus importante et donc la surface totale de dépôt offerte aux précurseurs gazeux est plus importante. Ainsi, la cinétique de croissance est plus importante pour un même dépôt, ici le dépôt D12, sur un substrat ayant subi un prétraitement de surface que sur un substrat non traité.

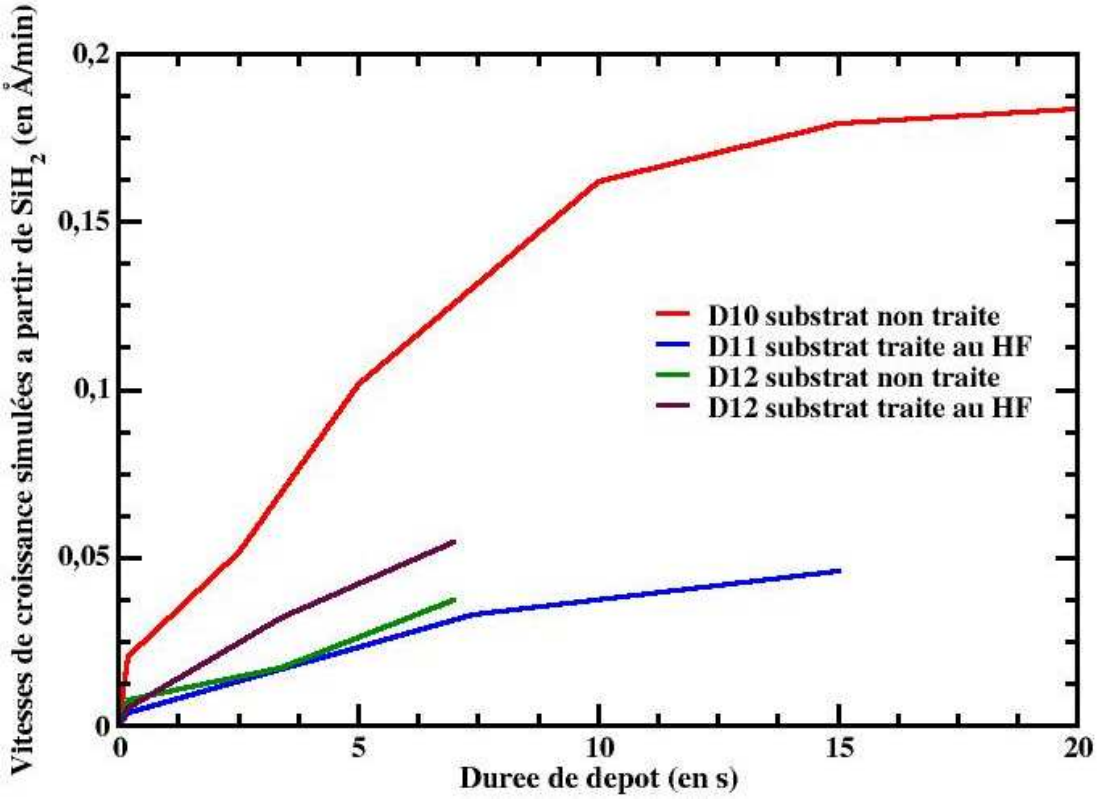


Figure 8.13 : Simulation des vitesses des dépôts D10 à D12, issues de la décomposition du silylène pour le régime de croissance (en Å/min) au cours du temps, calculées aux centres des wafers.

Notons que la cinétique de croissance du silylène est plutôt faible étant donnée les très faibles concentrations de cette espèce au sein du réacteur.

Vitesse de dépôt du silane : SiH_4

Sur la Fig.8.14, nous avons représenté l'évolution des vitesses de dépôt simulées issues de la décomposition du silane pour le régime de croissance des dépôts D10 à D12. Comme pour le silylène, la vitesse de croissance du silane augmente avec le temps, également en raison de l'augmentation de la surface totale de dépôt offerte par les nanoplots en croissance, aux précurseurs gazeux.

A la différence de toutes les évolutions temporelles représentées jusqu'à présent, pour la cinétique de croissance du silane, le prétraitement de surface au HF est prépondérant sur le comportement du dépôt. On observe ce phénomène sur les courbes des cinétiques des dépôts D10 et D11. En effet, le dépôt D10 est réalisé à une température et une pression supérieures à celles du dépôt D11, mais on observe sur la Fig.8.14 que les cinétiques ont les mêmes évolutions et les mêmes valeurs. Ce comportement est dû au prétraitement de surface dans le cas du dépôt D11. En fait dans le cas du dépôt D11, la plus faible température et la plus faible pression sont compensées par la surface de dépôt qui est plus grande que celle du dépôt D10

puisque la densité de nanoplots déposés est plus importante avec le dépôt D11 en raison du prétraitement de surface.

Cependant, dans le cas de deux dépôts ayant subi un prétraitement au HF, par exemple les dépôts D12 (substrat traité au HF) et D11, réalisés à la même pression mais avec une température différente, c'est le dépôt dont la température est la plus élevée qui a la cinétique la plus rapide, ici le dépôt D12. De même, dans le cas de deux dépôts n'ayant pas subi de prétraitement de surface, par exemple les dépôts D12 (substrat non traité) et D10, réalisés à la même température mais avec une pression différente, c'est le dépôt dont la pression est la plus élevée qui a la cinétique la plus rapide, ici le dépôt D10. Ces résultats sont très logiques puisque la quantité de silicium déposé croît avec la température et la pression.

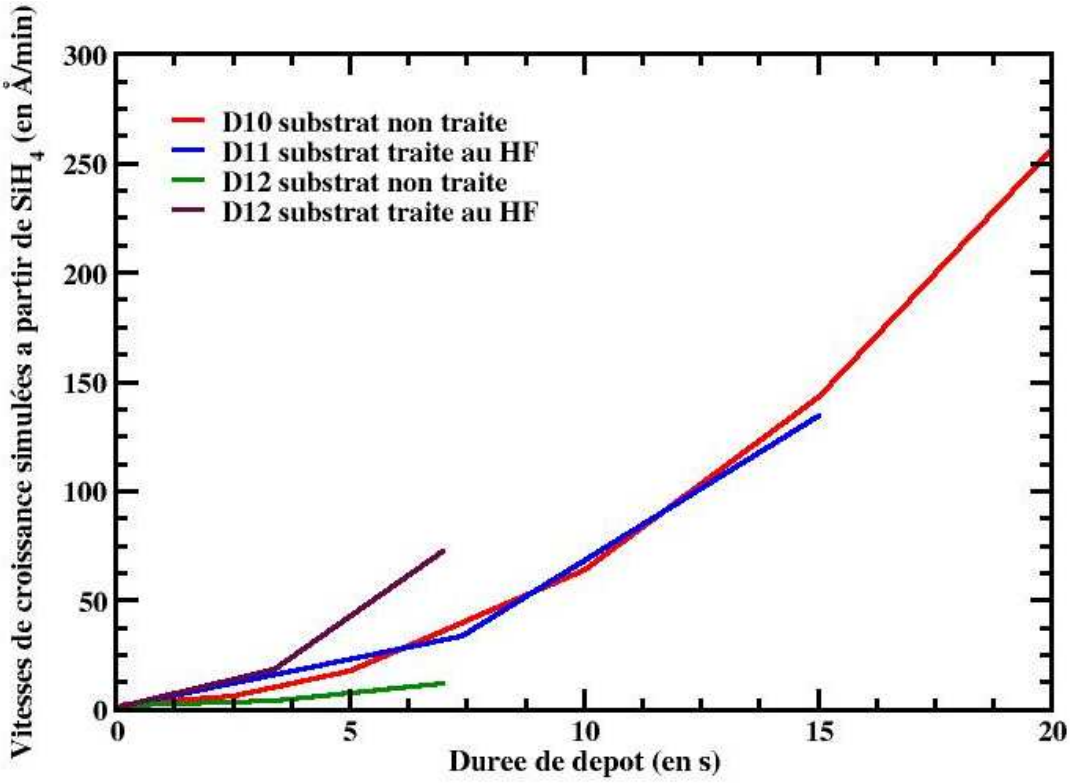


Figure 8.14 : Simulation des vitesses des dépôts D10 à D12, issues de la décomposition du silane pour le régime de croissance (en Å/min) au cours du temps, calculées aux centres des wafers.

L'évolution de la cinétique de croissance du silane est différente de celle du silylène, elle est de forme exponentielle. Cette cinétique de forme exponentielle pour la croissance des nanoplots est en accord avec les résultats de simulation de Cocheteau *et al.* [76] qui ont, rappelons-le, élaboré un modèle empirique pour le dépôt de nanoplots. Clairement, ici l'avantage de notre modèle multi-échelles est de considérer un schéma cinétique indépendant des données expérimentales. De plus, le silane étant l'espèce majoritaire dans le réacteur, soit celle qui contribue majoritairement au dépôt de silicium, nous pouvons remarquer que la forme exponentielle de croissance est en accord avec le temps d'incubation observé expérimentalement qui prévoit pour les premiers instants de dépôt une cinétique lente. D'autre part ce résultat est en accord avec certaines observations expérimentales du caractère auto-catalytique de ce dépôt. La contribution du silylène à la croissance est très faible du fait de sa très faible concentration, inférieure à 1 %. On retrouve là un résultat classique pour les couches épaisses de silicium.

III.3.c- Analyse de la cinétique totale de dépôt

A présent, nous allons approfondir l'analyse des vitesses de dépôt. Pour cela, nous allons dans ce sous-paragraphe nous intéresser uniquement au dépôt D10 pour lequel nous disposons de plusieurs points au cours du temps allant même jusqu'au régime de coalescence.

Rôle du silylène : SiH_2

Nous allons d'abord analyser la vitesse totale de dépôt issue de la décomposition du silylène au cours du temps en confrontant les contributions de la nucléation et de la croissance. Ces vitesses de dépôt du silylène sont représentées sur la Fig.8.15. La vitesse totale de dépôt du silylène diminue au cours du temps à partir de quelques secondes de dépôt (approximativement 2 à 3 secondes). Ce phénomène est dû à la diminution de la concentration de cette espèce au cours du temps au profit de sa consommation sur les parois du réacteur et sur les wafers. Cette diminution concerne exclusivement le régime de nucléation au profit du régime de croissance, puisque la vitesse issue de la croissance augmente au cours du temps. De plus, sur ce graphe, nous observons que la vitesse totale de dépôt du silylène est due, pour les premiers instants, principalement au régime de nucléation, puis quand la vitesse de nucléation diminue, celle-ci est rattrapée par la vitesse de dépôt issue du régime de croissance. La prépondérance de la croissance sur la nucléation apparaît après environ 6 secondes de dépôt. Nous pouvons remarquer que cette durée de changement de régime est de l'ordre de grandeur du temps d'incubation observé expérimentalement. Cette observation montre que la contribution du silylène à la nucléation dans notre modèle multi-échelles, et donc à la formation des premiers nanoplots, représente bien les phénomènes en jeu lors du dépôt.

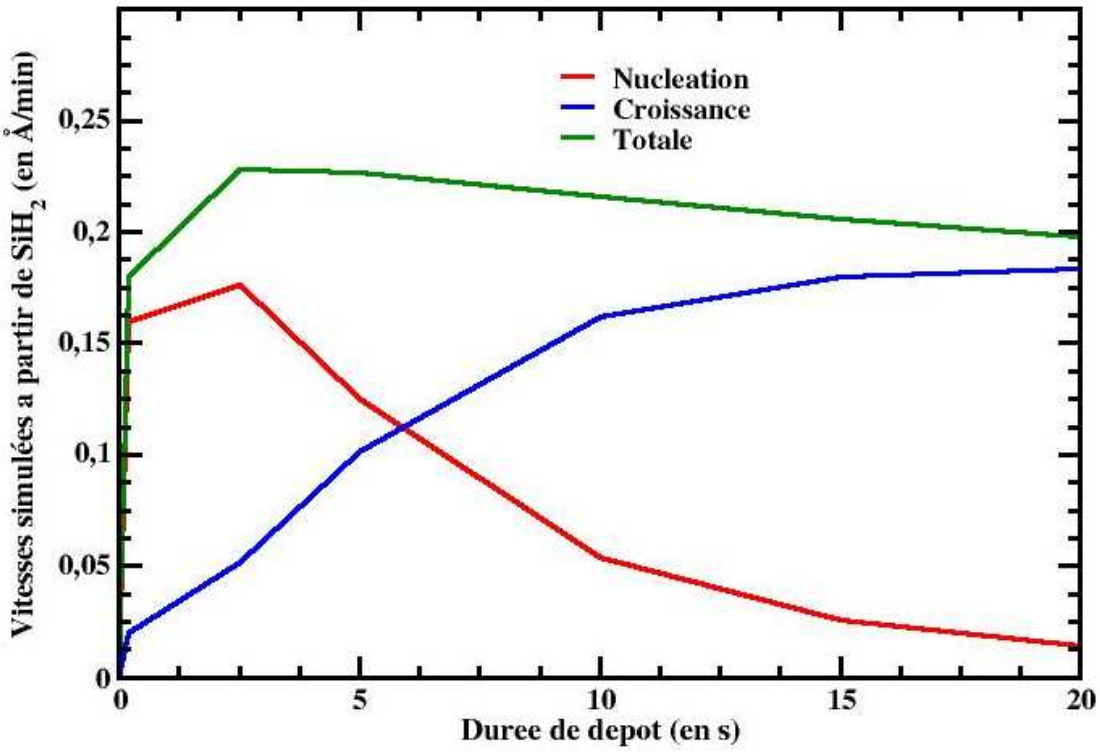


Figure 8.15 : Simulation des vitesses du dépôt D10, issues de la décomposition du silylène pour les régimes de nucléation, de croissance et totale (en Å/min) au cours du temps, calculées aux centres des wafers.

Pour approfondir l'analyse du dépôt issu du silylène, nous pouvons analyser sa vitesse totale de dépôt le long du rayon du wafer n°13. Nous avons représenté cette vitesse de dépôt totale du silylène sur la Fig.8.16. Nous observons sur cette figure que la vitesse de dépôt totale du silylène diminue légèrement depuis le centre de symétrie vers la zone d'injection des gaz, pour les premiers instants de dépôt, soit ici pour les courbes t = 0,2 s, 2,5 s et 5 s. Ensuite, pour la courbe t = 7 s, la vitesse est quasiment constante le long du rayon. Enfin, après 7 secondes de dépôt, on observe un comportement classique de la vitesse de dépôt du silylène, soit une vitesse qui augmente de manière prononcée vers la zone annulaire.

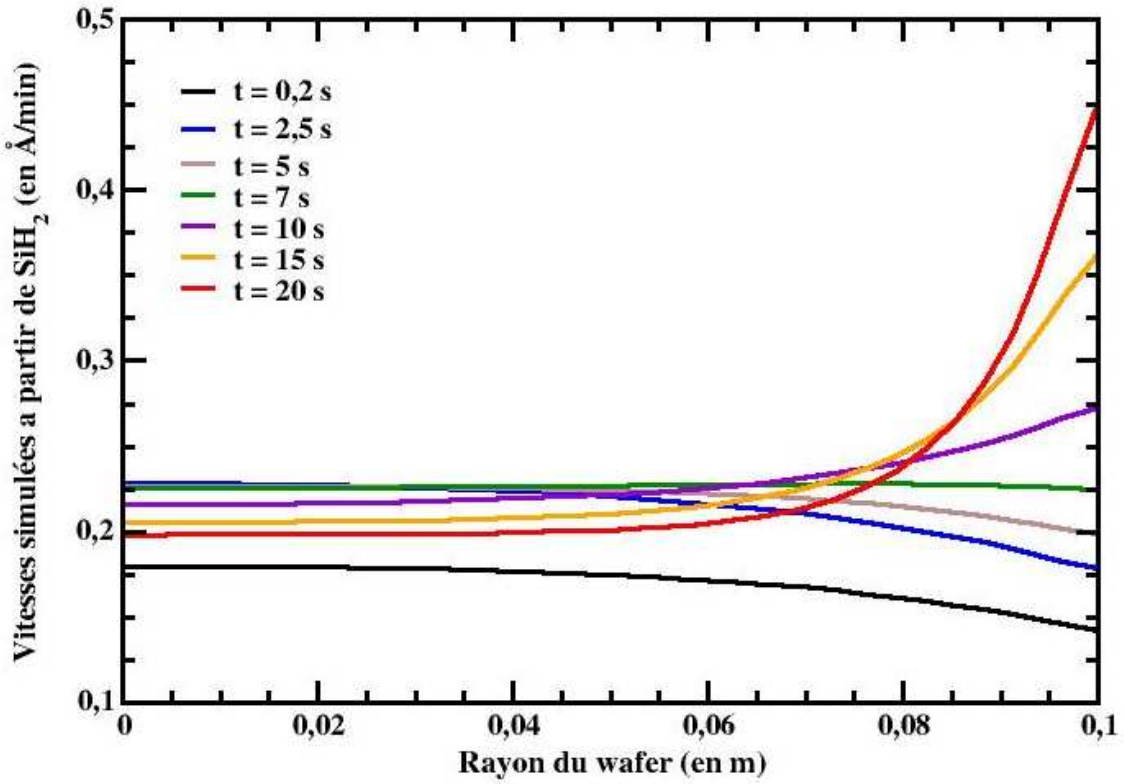


Figure 8.16 : Simulation de la vitesse totale issue de la décomposition du silylène (en Å/min) à différents temps du dépôt D10 en fonction du rayon du wafer numéroté 13, la cote 0 représente le centre du wafer, soit dans notre maillage au niveau de l'axe de symétrie et la cote 0,1 représente le bord du wafer, soit au niveau de la zone annulaire (voir la Fig.8.6).

L'observation d'un tel comportement de la vitesse totale de dépôt du silylène avec le temps n'a à notre connaissance jamais été reporté. Nous expliquons cette évolution par le retard à la nucléation que nous avons modélisé. En effet pour la première incorporation du silylène, de manière opposée à ce qui existe dans la littérature, le coefficient de collage du silylène est largement inférieur à un, ce qui permet à cette espèce de plus diffuser dans la zone inter-wafers, pendant les premiers instants, au lieu de réagir très vite sur le bord des wafers. Ainsi, la concentration du silylène est, pour les premiers instants de dépôt, plus forte au centre des wafers plutôt qu'en bord de wafer, comme on peut l'observer sur la Fig.8.17 qui représente le profil simulé de la fraction massique du silylène au sein du réacteur au bout de 5 secondes du dépôt D10. Cependant, ce phénomène ne se produit pas au niveau du piédestal du réacteur, soit en dessous du premier wafer. En effet, comme cette paroi est recouverte de silicium, nous avons vu que le schéma cinétique considéré n'est pas le même ; ici le silylène est dès les premiers instants du dépôt très réactif sur les surfaces, avec un coefficient de collage de un.

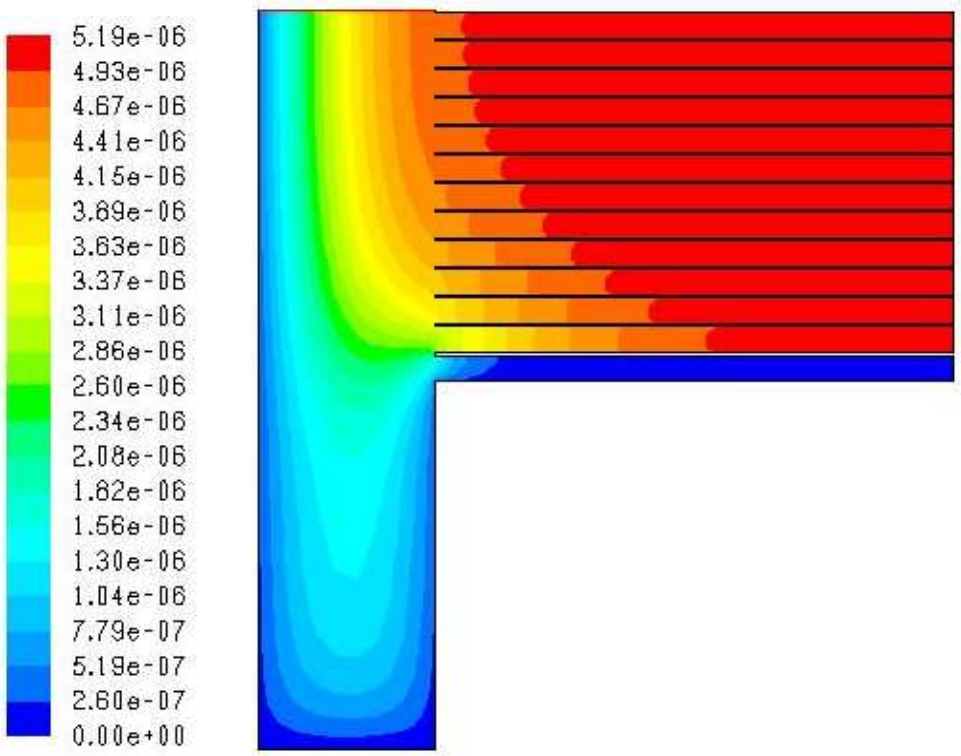


Figure 8.17 : Profil simulé de la fraction massique du silylène sur le bas du réacteur pour le dépôt D10 dans les premiers instants du dépôt (5 s).

Sur la Fig.8.15, nous avons vu qu'au bout de 6 secondes de dépôt, le régime de croissance du silylène est prépondérant sur le régime de nucléation. Sur la Fig.8.16, on observe qu'une seconde après que la croissance prédomine sur la nucléation, la cinétique du silylène retrouve un comportement classique. En effet, on remarque que le profil de vitesse est plus prononcé en bord de wafer tout comme celui que nous observons sur les parois du réacteur où le schéma cinétique utilisé est le schéma classique de la littérature. Ce comportement est directement lié au fait que pendant la croissance, le silylène a un coefficient de collage égal à un, cette espèce est alors très réactive sur les surfaces et sa concentration est maximum dans les zones les plus éloignées des surfaces, comme on peut l'observer sur le profil de la Fig.8.18 obtenu après 20 secondes de dépôt.

Sur les parois, la cinétique chimique étant celle de couche épaisse, nous pouvons comparer ces vitesses de dépôt à celles du dépôt de nanoplots de la Fig.8.16. Sur la Fig.8.19, nous avons représenté l'évolution de la vitesse de dépôt simulé sur la paroi du piédestal du réacteur, en dessous du premier wafer aux quatre temps de dépôts caractéristiques, 5, 10, 15 et 20 secondes. La valeur moyenne des vitesses de dépôt classique du silylène au cours du temps est environ 8 à 10 fois plus grande que celles issues du modèle multi-échelles. Or, nous avons vu que la modélisation de la densité de nanoplots, qui est directement liée à la cinétique de dépôt du silylène, représente bien le comportement expérimental. Ainsi, l'utilisation de la cinétique classique du dépôt de silylène tend à la surestimation de la densité de nanoplots expérimentale. Donc, le modèle classique du dépôt de silylène, utilisé pour modéliser le dépôt de couches épaisses, n'est pas adapté à la modélisation du dépôt de nanoplots. L'avantage de notre modèle est de considérer une surface de dépôt plus proche de la réalité et notamment de prendre en compte exclusivement les sites de surface participant au dépôt, en particulier ceux dont le départ de dihydrogène a eu lieu.

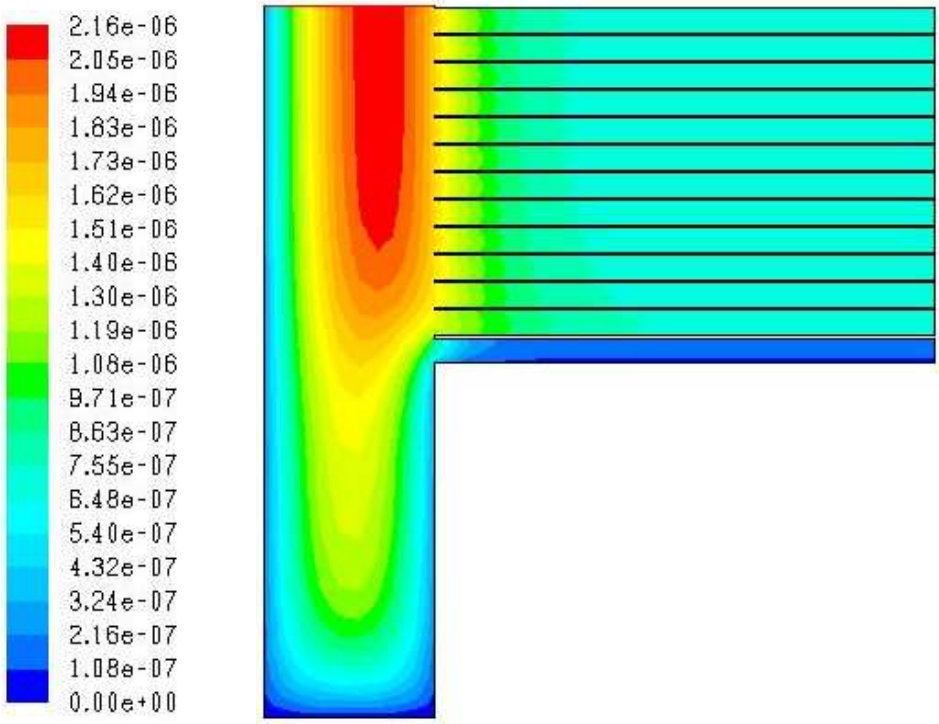


Figure 8.18 : Profil simulé de la fraction massique du silylène sur le bas du réacteur pour le dépôt D10 à la fin du dépôt (20 s).

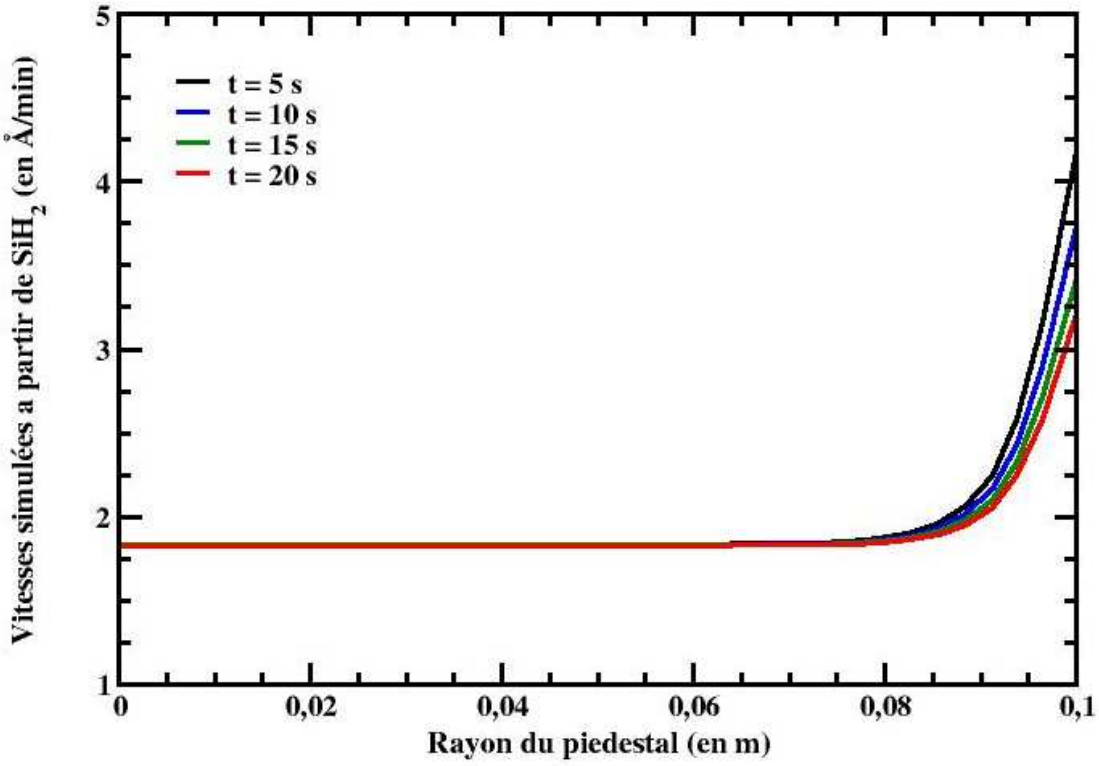
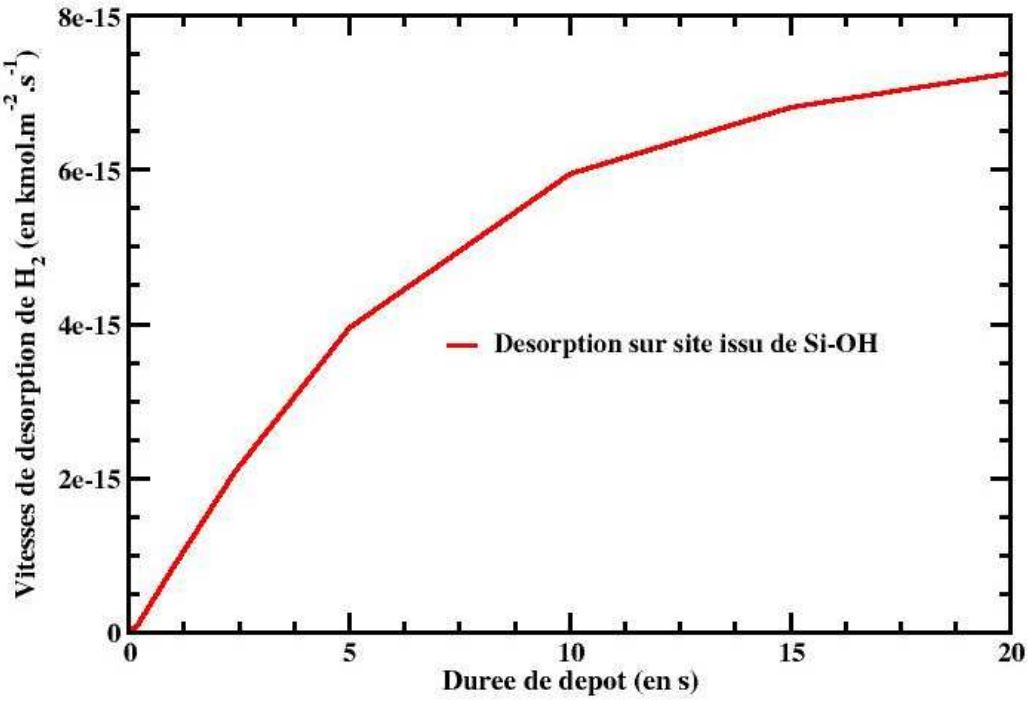


Figure 8.19 : Simulation de la vitesse totale issue de la décomposition du silylène (en Å/min) à différents temps du dépôt D10 en fonction du rayon de la paroi du piédestal.

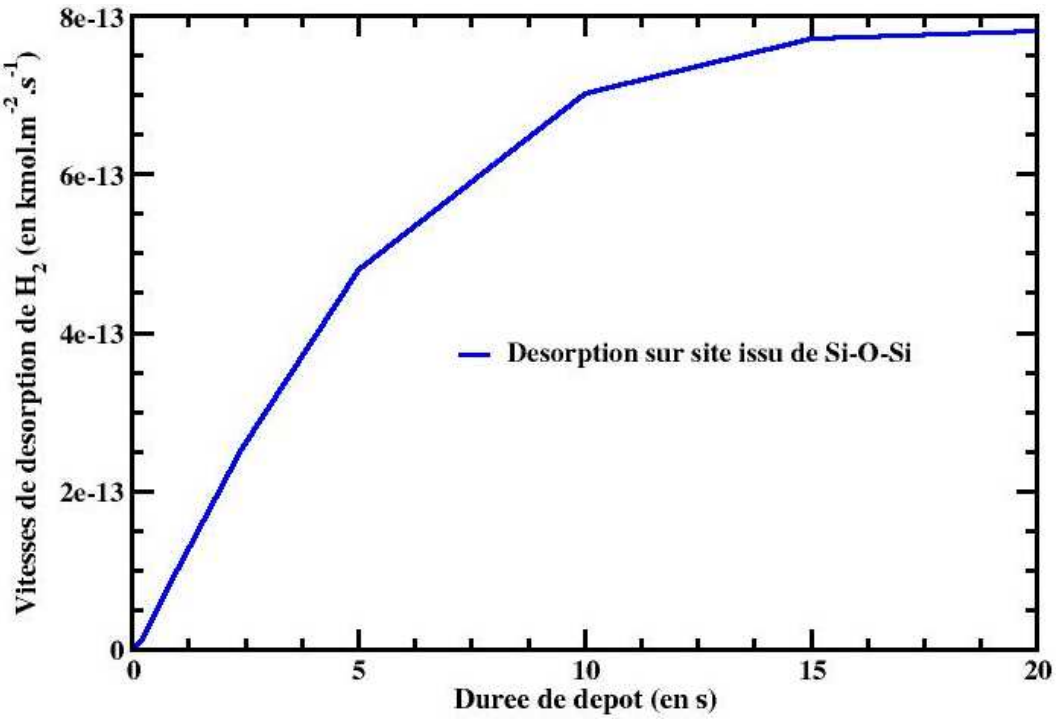
Vitesse de désorption de H_2 lors de la nucléation

Lors du régime de nucléation, lorsque le silylène a une très forte influence, nous avons vu qu'après la première incorporation du silylène, une première étape de désorption de H_2 est nécessaire afin de permettre les incorporations suivantes. Pour la première réaction, nous avons également vu que les barrières d'énergies de désorption pour les premières désorptions sont élevées. Pour les sites issus d'une première réaction sur Si-O-Si, la barrière d'énergie est supérieure de 0,4 eV par rapport à celle que nous avons évaluée pour le régime de croissance et pour ceux issus d'une première réaction sur Si-OH, elle est supérieure de 0,8 eV.

Sur la Fig.8.20, nous avons représenté les évolutions temporelles de ces deux cinétiques de désorption. Ces évolutions ont une allure similaire, les vitesses augmentent rapidement au cours du temps pour les premiers instants du dépôt puis l'augmentation s'estompe jusqu'à atteindre un régime de saturation pour la fin du dépôt. Cette évolution est directement liée à la cinétique de nucléation du silylène qui est forte pour les premiers instants et diminue jusqu'à la fin du dépôt. Notons que ces cinétiques diffèrent d'un facteur 100 à 120 en fonction des sites du substrat concernés. En effet, la désorption est plus rapide sur un site issu d'une première incorporation sur Si-O-Si que sur un site issu d'une première incorporation sur Si-OH. Néanmoins, les valeurs des cinétiques pour ces deux désorptions sont très faibles, de l'ordre de quelques 10^{-13} (sites sur Si-O-Si) à 10^{-15} (sites sur Si-OH) $kmol.m^{-2}.s^{-1}$ et contribuent au retard à la nucléation que nous observons sur la cinétique de nucléation, soit expérimentalement au temps d'incubation. Dans ce paragraphe, nous allons comparer ces valeurs de cinétique de désorption avec celles obtenues pour le régime de croissance, lorsque le silane a un rôle prépondérant.



(a)



(b)

Figure 8.20 : Simulation de la cinétique de désorption de H_2 du dépôt D10 au cours du temps après la première incorporation, (a) vitesse de désorption issue des sites formés sur Si-OH et (b) vitesse de désorption issue des sites formés sur Si-O-Si, (en $kmol.m^{-2}.s^{-1}$).

Rôle du silane : SiH_4

Après avoir analysé le rôle du silylène dans le dépôt de nanoplots, nous allons à présent approfondir l'étude de la vitesse totale de dépôt issue de la décomposition du silane au cours du temps en confrontant de la même façon les contributions de la nucléation et de la croissance. De plus, nous avons également analysé la cinétique de dépôt appliquée sur les parois du réacteur. Rappelons que sur les parois, nous avons utilisé pour les dépôts à partir de silane pur, la loi cinétique classique issue de Wilke *et al.* [70]. Ces vitesses de dépôt du silane sont représentées sur la Fig.8.21.

Sur ce graphe, nous observons que la contribution de la nucléation est importante pour les premiers instants, approximativement jusqu'à 2 ou 3 secondes de dépôt. La vitesse de dépôt issue de la nucléation est constante sur toute la durée du dépôt, cela s'explique par le fait que des nanoplots sont constamment créés sur cette durée et que la concentration du silane n'évolue pas beaucoup au cours du dépôt. La vitesse de dépôt issue de la croissance augmente de manière exponentielle avec le temps. Pour ce dépôt, la vitesse de croissance des nanoplots est inférieure à la vitesse de dépôt classique appliquée sur les parois du réacteur jusqu'à 11 secondes de dépôt. Puis après cette durée, jusqu'à la fin du dépôt (soit 20 s), la vitesse de croissance croise et dépasse largement la vitesse de dépôt classique. Ce dépassement est surprenant ; nous allons y revenir plus loin dans cette partie. Logiquement, on observe que la cinétique de dépôt sur les parois du réacteur est constante au cours du temps. Nous avons vu que les lois cinétiques hétérogènes classiques prennent en compte de nombreux mécanismes, ainsi la cinétique appliquée aux parois englobe le dépôt issu du silane, la cinétique de désorption de dihydrogène, mais aussi la contribution des espèces insaturées, principalement celle du silylène.

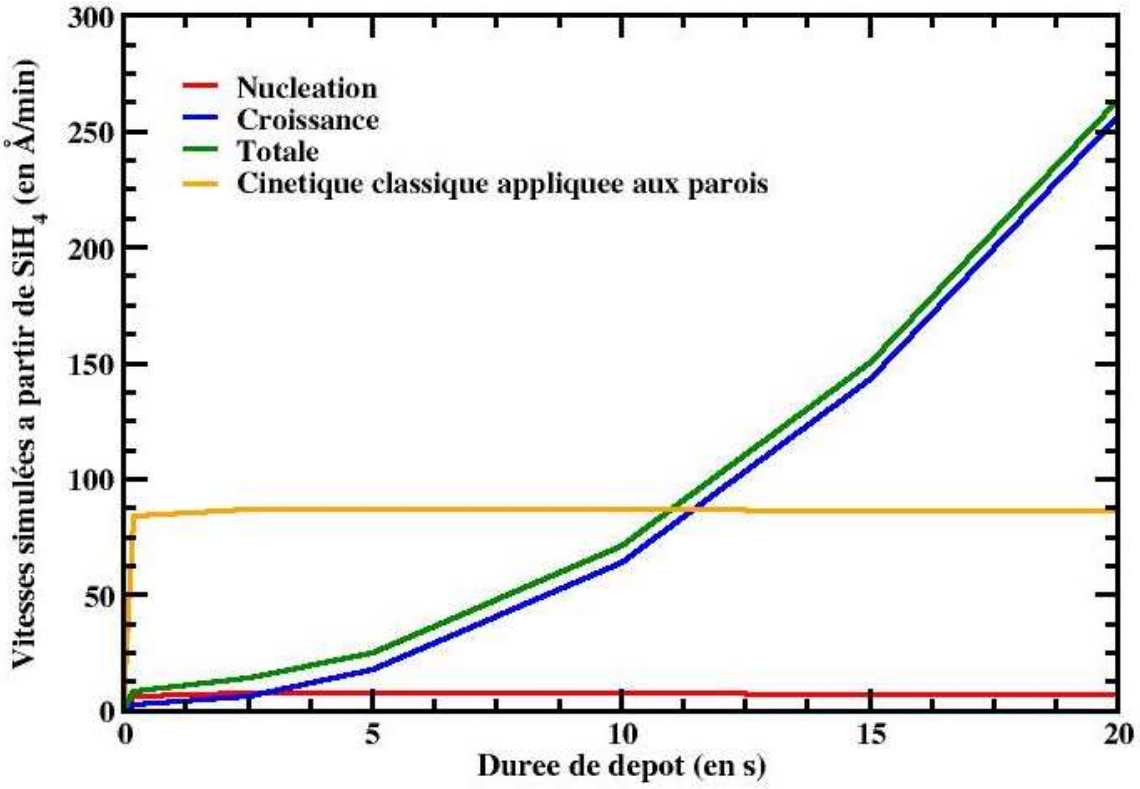


Figure 8.21 : Simulation des vitesses du dépôt D10 au cours du temps (en Å/min), issues de la décomposition du silane pour les régimes de nucléation, de croissance et totale pour le dépôt de nanoplots calculées aux centres des wafers, et vitesse de dépôt sur les parois du réacteur.

Cependant, ces lois classiques, adaptées aux couches épaisses, traduisent des mécanismes de dépôt à l'échelle macroscopique qui ne prennent donc pas en compte l'effet de surface des nanoplots et ne distinguent pas les sites de surface avant et après désorption de H_2. De manière opposée, notre modèle multi-échelles, permet d'appliquer la cinétique de croissance du silane sur une surface de dépôt proche de la réalité et permet surtout la distinction entre les sites de surface avant et après désorption de H_2, dont la cinétique doit être évaluée précisément, puisque ce processus est le facteur principal qui limite la vitesse de dépôt globale. En effet, la désorption de dihydrogène est un mécanisme qui précède l'incorporation des précurseurs gazeux. Or comme on peut le constater sur la Fig.8.22, la cinétique de ce processus suit une évolution temporelle exponentielle. Rappelons que lors de notre recherche du facteur pré-exponentiel optimal de la loi d'Arrhénius qui gouverne la désorption de H_2, nous avons trouvé que la variation d'un facteur seulement deux influe de manière très forte sur le nombre total d'atomes déposés. De plus, la loi cinétique de ce mécanisme, dans notre modèle, précède directement le dépôt des deux principaux précurseurs lors de la croissance. Ce processus est donc bien le mécanisme qui contrôle la croissance des nanoplots.

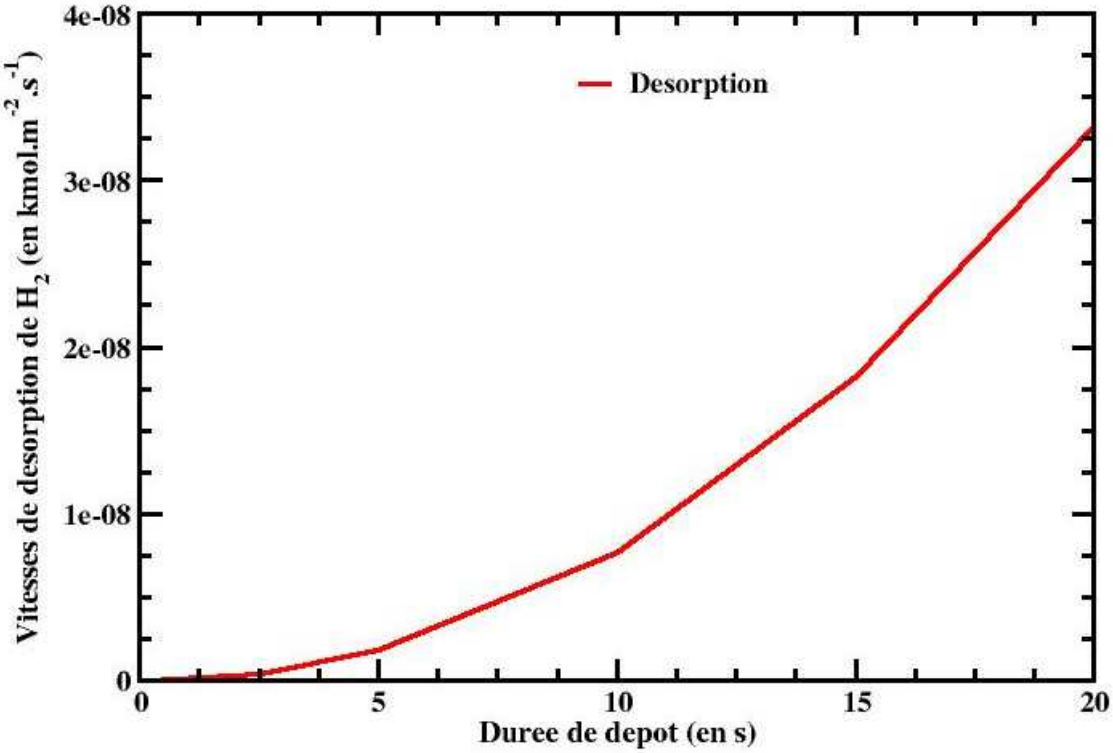


Figure 8.22 : Simulation de la cinétique de désorption de H_2 du dépôt D10 au cours du temps (en $kmol.m^{-2}.s^{-1}$).

De plus, en comparaison avec les cinétiques de désorption obtenues lors du régime de nucléation, Fig.8.20, la cinétique de désorption pendant le régime de croissance est beaucoup plus rapide. Elle est supérieure d'un facteur 5.10^2 à 5.10^4 au cours du temps par rapport à la cinétique de désorption sur un site issu d'une première incorporation sur Si-O-Si, pour laquelle l'énergie d'activation est supérieure de 0,4 eV par rapport à celle évaluée à partir d'un site issu d'une première incorporation sur Si-OH. Et pour celle issue d'une première incorporation sur Si-OH, pour laquelle l'énergie d'activation est supérieure de 0,8 eV, la désorption de H_2 du régime de croissance est supérieure d'un facteur 6.10^4 à 5.10^6. Ces comparaisons confirment alors que la désorption de H_2 est aussi un des facteurs qui contribue au temps d'incubation pour les premiers instants du dépôt, en plus des faibles coefficients de collage du SiH_2 et de sa faible concentration. La désorption de H_2 est aussi l'étape limitante de la croissance.

Pour le régime de croissance, jusqu'à 15 secondes de dépôt, les résultats sont cohérents avec les résultats expérimentaux. Ensuite, entre 15 et 20 secondes, où la coalescence démarre, nos résultats sont plus incertains. Cela peut s'expliquer par le fait qu'à ce stade du dépôt nous opérons à une mauvaise représentation de la vraie surface de dépôt. Pour rendre compte d'une meilleure description de ce stade du dépôt, on peut supposer qu'au bout d'un certain temps, lors de la coalescence, la surface offerte au dépôt diminue puisque les nanoplots se transforment progressivement en film continu et que la vitesse de dépôt du silane devrait rejoindre la cinétique classique hétérogène, c'est-à-dire celle représentative du dépôt de couches épaisses. Il est aussi possible que notre cinétique de croissance DFT soit trop rapide pour ces temps relativement longs de dépôt. Nous comparons plus en détails notre cinétique DFT et la cinétique classique dans les parties qui suivent.

De plus, étant donné que la diminution de la concentration du silane au cours du temps est faible, comme on peut l'observer sur la Fig.8.23 représentant le profil simulé de la fraction

massique du silane au sein du réacteur à la fin du dépôt D10, la vitesse de dépôt suivant le rayon des wafers est quasiment constante à un instant donné. On retrouve là aussi un résultat classique pour les couches épaisses de silicium.

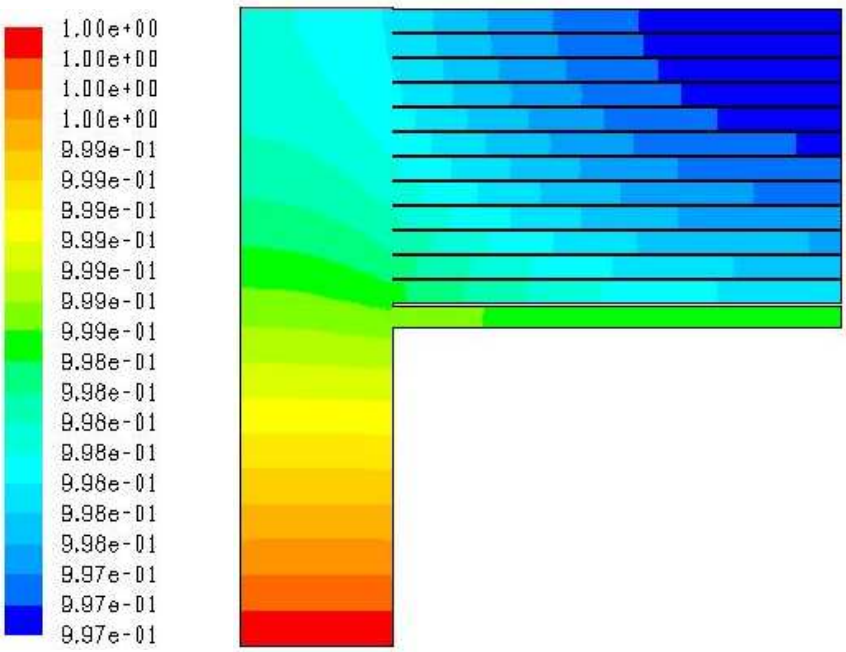


Figure 8.23 : Profil simulé de la fraction massique du silane sur le bas du réacteur pour le dépôt D10 à la fin du dépôt (20 s).

III.3.d- Analyse et comparaison du modèle multi-échelles avec une cinétique classique durant l'étape de croissance pour le dépôt de nanoplots

Afin d'approfondir l'analyse des cinétiques issues de la DFT dans le modèle multi-échelles, nous avons réalisé une comparaison en utilisant pour le régime de croissance soit la cinétique classique hétérogène, ici la loi cinétique classique issue de Wilke *et al.* [70] pour le silane associée à la théorie cinétique des gaz avec un coefficient de collage de un pour le silylène, soit la cinétique DFT, toujours avec la simulation du dépôt D10. Par contre pour le régime de nucléation, dans les deux types de modèles, nous avons gardé les mêmes lois cinétiques hétérogènes issues de la DFT.

L'avantage du modèle multi-échelles est la possibilité de simuler la nucléation des nanoplots pour laquelle les cinétiques utilisées sont dans tous les cas celles issues de la DFT. Dans ce modèle, la croissance influe directement sur la nucléation, puisque la consommation du silylène dans la phase de croissance impacte fortement sur sa concentration, qui est déjà très faible et qui comme nous l'avons vu précédemment est l'un des facteurs qui contrôle la nucléation. Ainsi, nous avons pu comparer les densités simulées de nanoplots dans les deux types de simulations. Sur la Fig.8.24, nous observons les deux courbes correspondant à la mise en œuvre des deux modèles. Ce graphe montre que le modèle utilisant la cinétique classique pour représenter la croissance sous-estime largement, de 63 à 80 % de 5 à 20 secondes de dépôt, la densité de nanoplots déposés. Des résultats similaires sont obtenus pour les autres dépôts, qui ne sont pas représentés ici. La consommation du silylène lors de la phase de croissance avec la cinétique classique est trop importante et en conséquence, la

concentration en silylène diminue trop rapidement au détriment de la nucléation. Nous pouvons confirmer ces observations sur les évolutions temporelles des vitesses de dépôt du silylène au cours du temps, pour les différents régimes de dépôt et pour les deux modèles utilisés, Fig.8.25.

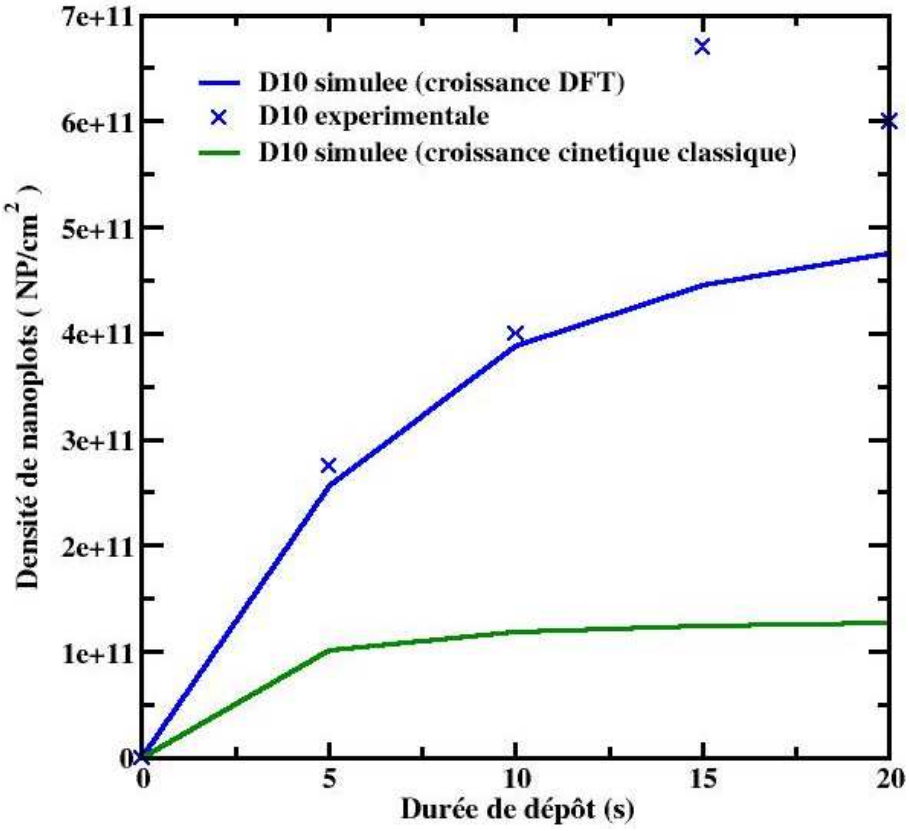


Figure 8.24 : Densités simulées avec les deux types de modèles (courbes) et expérimentales (croix) du dépôt D10 calculées aux centres des wafers.

En effet, sur la Fig.8.25, pour le modèle avec la cinétique classique, nous observons que la cinétique de nucléation du silylène diminue rapidement au profit de la cinétique de croissance. La vitesse de croissance du silylène est dans le cas de la cinétique classique supérieure à celle obtenue dans le cas de la cinétique DFT, ce qui engendre une consommation plus importante du silylène et en conséquence une diminution plus rapide de la vitesse de nucléation dans le cas de la cinétique classique. Ainsi, avec la cinétique classique, les deux régimes se croisent plus tôt, aux environs de 1,5 secondes de dépôt, alors que pour le modèle issu de la DFT, nous avons vu que le changement de régime apparaît autour de 6 secondes de dépôt. En fait, lorsque l'on utilise le modèle classique pour la cinétique de croissance, l'étape de désorption de dihydrogène est implicitement employée dans ce type de lois cinétiques. Comme il s'agit de l'étape prépondérante pour la croissance, si celle-ci est surestimée, cela implique que la cinétique de désorption est certainement surestimée pour la croissance du silylène. Cependant, la vitesse totale de dépôt du silylène est dans les deux types de modèle assez proche ; cette observation est logique puisque dans les deux modèles, la valeur du coefficient de collage pour la croissance du silylène est de un, et pour le régime de nucléation, rappelons que nous avons gardé dans les deux cas le modèle issu de la DFT. Ainsi, la différence dans les deux modèles vient exclusivement de la distinction ou non de la désorption de H_2 dans les mécanismes de croissance. En conclusion, notre modèle multi-

échelles avec les lois cinétiques issues de la DFT permet par la distinction des sites de surface avant et après désorption de H_2 une meilleure représentation du régime de croissance à partir du silylène, que l'utilisation de la cinétique classique.

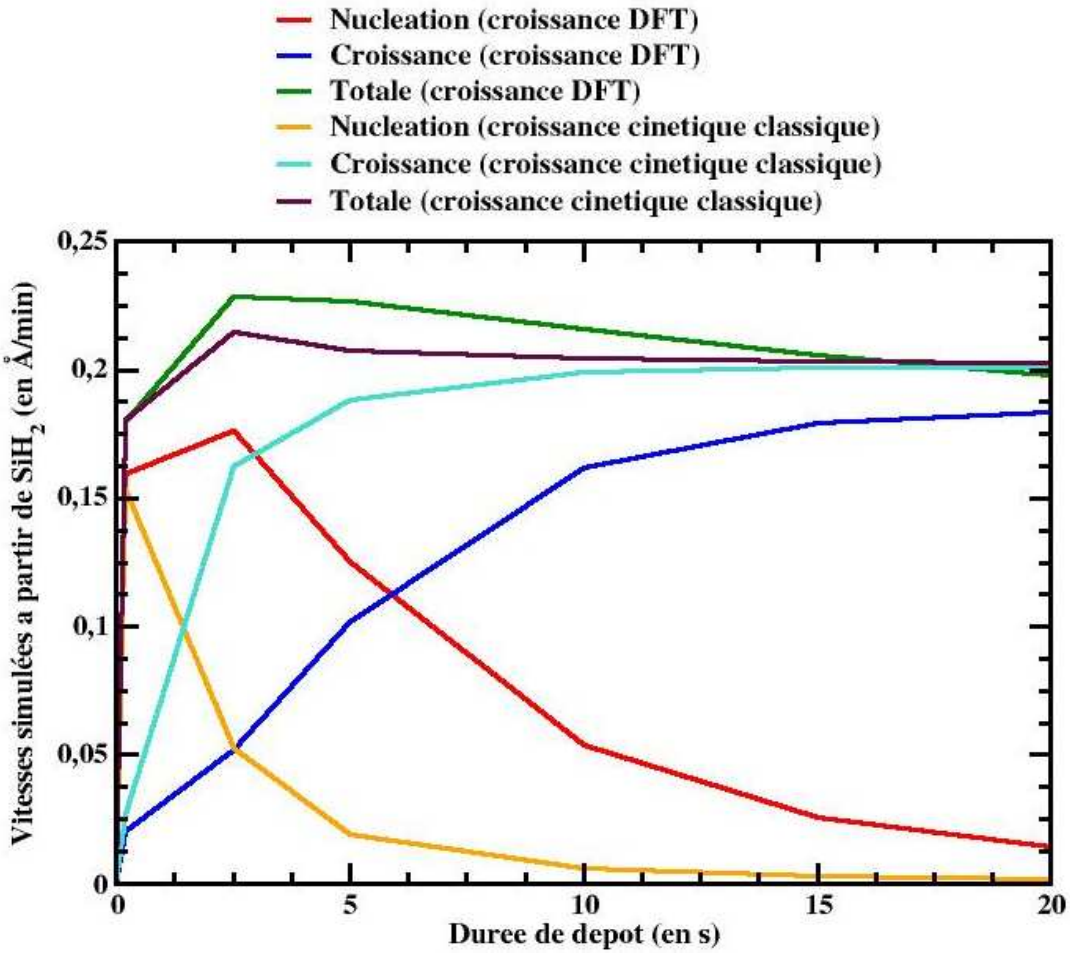


Figure 8.25 : Simulation des vitesses du dépôt D10, issues de la décomposition du silylène pour les régimes de nucléation, de croissance et totale (en Å/min) au cours du temps et pour les deux types de modèles utilisés, calculées aux centres des wafers.

Après avoir analysé l'impact de la cinétique classique sur la modélisation de la densité des nanoplots et donc en particulier de la cinétique de dépôt du silylène, intéressons-nous à l'analyse de la quantité totale d'atomes de silicium déposés. Sur la Fig.8.26, nous observons les deux courbes représentant les deux modèles utilisés. Ce graphe montre que le modèle utilisant la cinétique classique pour représenter la croissance sous-estime largement, de 74 à 90 % de 5 à 20 secondes de dépôt, la quantité totale d'atomes de silicium déposés. Il en est de même, pour les autres dépôts, qui ne sont pas représentés ici. Cependant, contrairement au silylène, pour le silane, la cinétique classique sous-estime fortement la vitesse de dépôt du régime de croissance. Ici, cela implique que la consommation du silane est largement sous-estimée avec le modèle de cinétique classique. En effet, nous pouvons faire cette observation sur la Fig.8.27, qui représente les vitesses de dépôt du silane au cours du temps, pour les différents régimes de dépôt et pour les deux modèles utilisés. Le régime de nucléation étant le même dans les deux modèles, la cinétique de dépôt du silane pour ce régime est la même dans les deux cas. Pour la croissance, l'évolution exponentielle observée pour le modèle issu de la DFT n'apparaît pas avec le modèle de cinétique classique. La vitesse de dépôt issue du modèle classique du silane pour le régime de croissance est largement inférieure à celle issue

de la DFT. Comme la croissance est l'étape principale pour le dépôt du silane, on retrouve la même observation pour la cinétique totale.

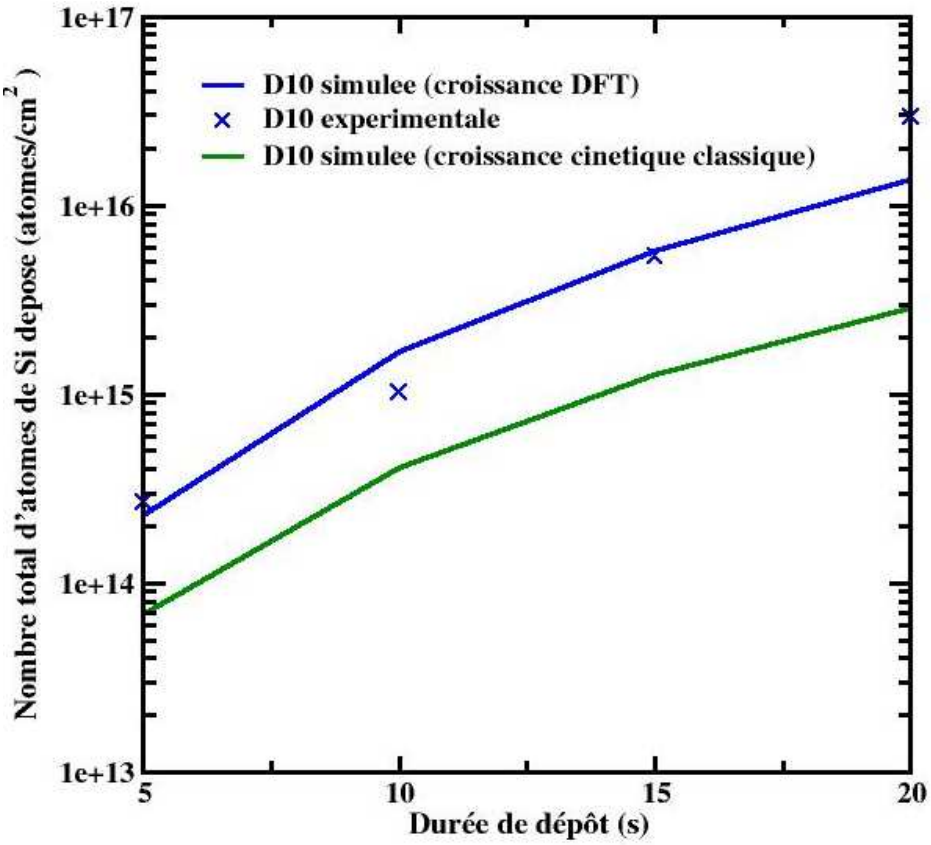


Figure 8.26 : Nombre total d'atomes de silicium déposés au cours du temps simulé avec les deux types de modèles (courbes) et expérimentale (croix) du dépôt D10 calculé aux centres des wafers.

Rappelons que sur la Fig.8.27, la différence d'évolution et de valeur dans les deux modèles pour la cinétique totale du silane est liée directement à la loi issue de la théorie cinétique des gaz avec le coefficient de collage du silane issu de la DFT associée à la distinction des sites de surface avant et après désorption de H_2 dans le cas du modèle issu de la DFT. C'est la loi cinétique hétérogène de type Langmuir-Hinshelwood, équation (3.5) au premier chapitre, qui est utilisée dans le cas de la cinétique classique. Les mécanismes représentés par la loi classique sont trop lents si on les applique sur la surface des nanoplots. Ainsi, la loi classique de type Langmuir-Hinshelwood ne permet pas une prise en compte correcte à la fois de la cinétique de désorption de H_2 et à la fois de la cinétique d'incorporation du silane pour la croissance des nanoplots. Pour les conditions simulées, la cinétique classique est logiquement toujours inférieure à la cinétique de dépôt appliquée aux parois, comme on peut l'observer sur la Fig.8.27, à cause de la restriction surfacique imposée. On peut donc supposer que lorsque la surface sera totalement recouverte par les nanoplots, la cinétique classique rejoindra la cinétique appliquée aux parois. Ces observations indiquent donc que l'utilisation du modèle multi-échelles pour les premiers instants du dépôt nécessite l'utilisation de mécanismes tels que ceux issus de la chimie quantique avec gestion de sites et identification de la vraie surface de dépôt.

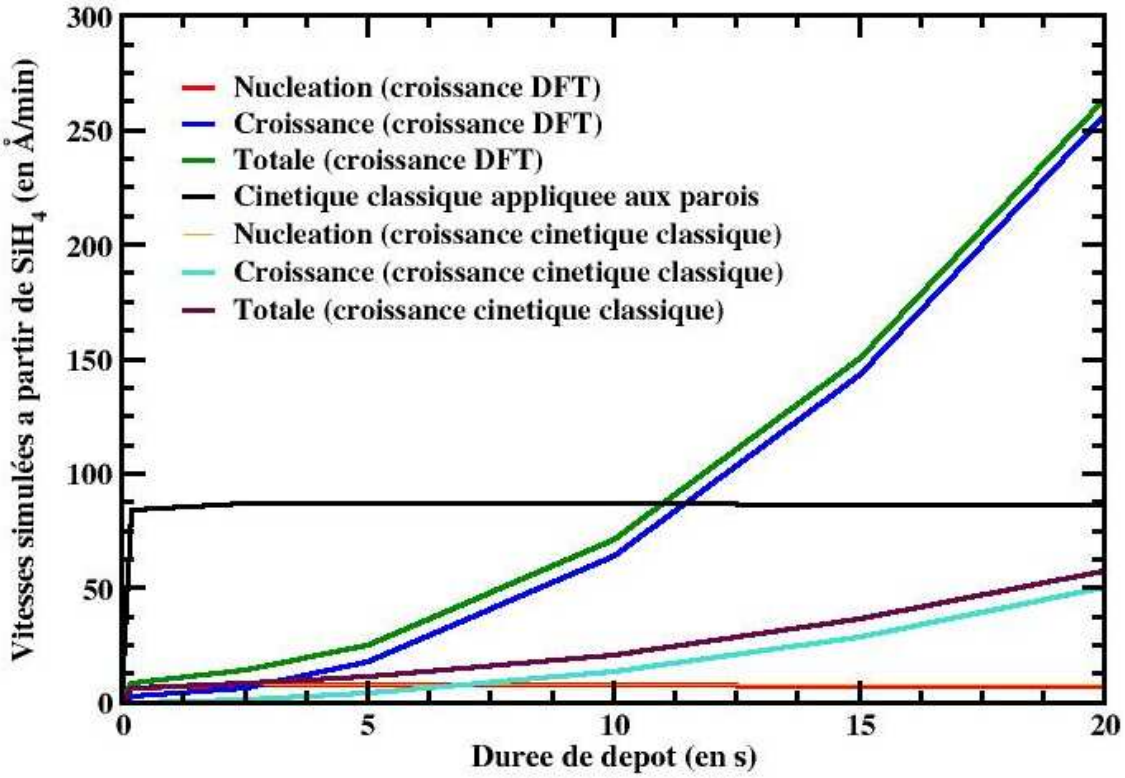


Figure 8.27 : Simulation des vitesses du dépôt D10, issues de la décomposition du silane pour les régimes de nucléation, de croissance et totale (en Å/min) au cours du temps et pour les deux types de modèles utilisés, calculées aux centres des wafers.

Les observations faites au premier chapitre sur les travaux de Cocheteau *et al.* [76], révélaient une surestimation de la quantité totale de silicium déposée par les cinétiques de dépôt classique. L'objectif principal de notre étude consistait alors à déterminer des lois cinétiques qui permettent de reproduire plus précisément la nucléation et la croissance des nanoplots. Il était alors sous-entendu que ces lois prévoiraient des vitesses de dépôt inférieures aux vitesses de dépôt classique de la littérature. Cependant sur la Fig.8.27, on observe que la cinétique de dépôt du silane utilisant les lois issues de la DFT est supérieure à la cinétique de dépôt classique de la littérature. La surestimation obtenue par Cocheteau *et al.* [76] s'explique donc par un effet surfacique. Les résultats de la Fig.8.27 permettent donc de s'affranchir de l'effet surfacique et montrent de ce fait clairement que la vitesse de dépôt du silicium sur des nanoplots en croissance est plus forte que celle établie sur un film continu épais. Nous pouvons expliquer ce résultat par le fait que la matière à l'état nanodivisé est plus réactive qu'un film micronique. On peut penser que la densité électronique et donc la réactivité des atomes de silicium des nanoplots sont plus fortes que ceux d'un film continu, du fait de la courbure de l'interface en croissance favorable à la création de liaisons pendantes.

Ce résultat devra faire l'objet d'analyses plus approfondies, tant expérimentales que théoriques pour être totalement confirmé. D'autant que nous pensons qu'il doit être pris avec précaution entre 15 et 20 s, comme déjà évoqué. Le doute pourra être en partie levé en prenant en compte l'apparition de la coalescence dans notre modèle multi-échelles et en effectuant des comparaisons avec d'autres résultats expérimentaux de dépôt de nanoplots.

En conclusion, il nous apparaît que la distinction entre les différents mécanismes de croissance, avec l'utilisation des lois issues de la DFT, soit consécutivement la désorption du dihydrogène et l'incorporation des précurseurs gazeux sur les sites de surface présentant des liaisons pendantes permet dans le cas de la modélisation de la nucléation et de la croissance

des nanoplots une meilleure représentation du comportement des processus physico-chimiques des dépôts. Néanmoins, pour le dépôt de couches épaisses, où le mode de croissance n'est pas localisé, l'utilisation de ces lois issues de la DFT qui sont spécifiques aux premiers instants n'est certainement pas adaptée. Nous allons le vérifier dans le prochain sous-paragraphe.

III.3.e- Comparaison et analyse de la cinétique issue de la DFT avec la cinétique classique pour le dépôt de couches épaisses

Pour affiner la comparaison entre le modèle utilisant les cinétiques classiques et le modèle issu de la DFT, nous avons simulé le dépôt D10 dans le cas de couches épaisses, c'est-à-dire dans le cas de dépôt sur un substrat de silicium, donc sans étape de nucléation, en distinguant les sites avant et après désorption du dihydrogène pour le modèle issu de la DFT.

Sur la Fig.8.28, nous avons représenté les vitesses de dépôt du silane avec les deux types de lois cinétiques. Nous confirmons que la cinétique issue de la DFT surestime largement la vitesse de dépôt issue de la cinétique classique, d'un facteur environ 2. Une hausse de réactivité du silicium sous forme de nanoplots est donc bien mise en évidence par notre étude, dont une des perspectives sera de confirmer ce résultat original.

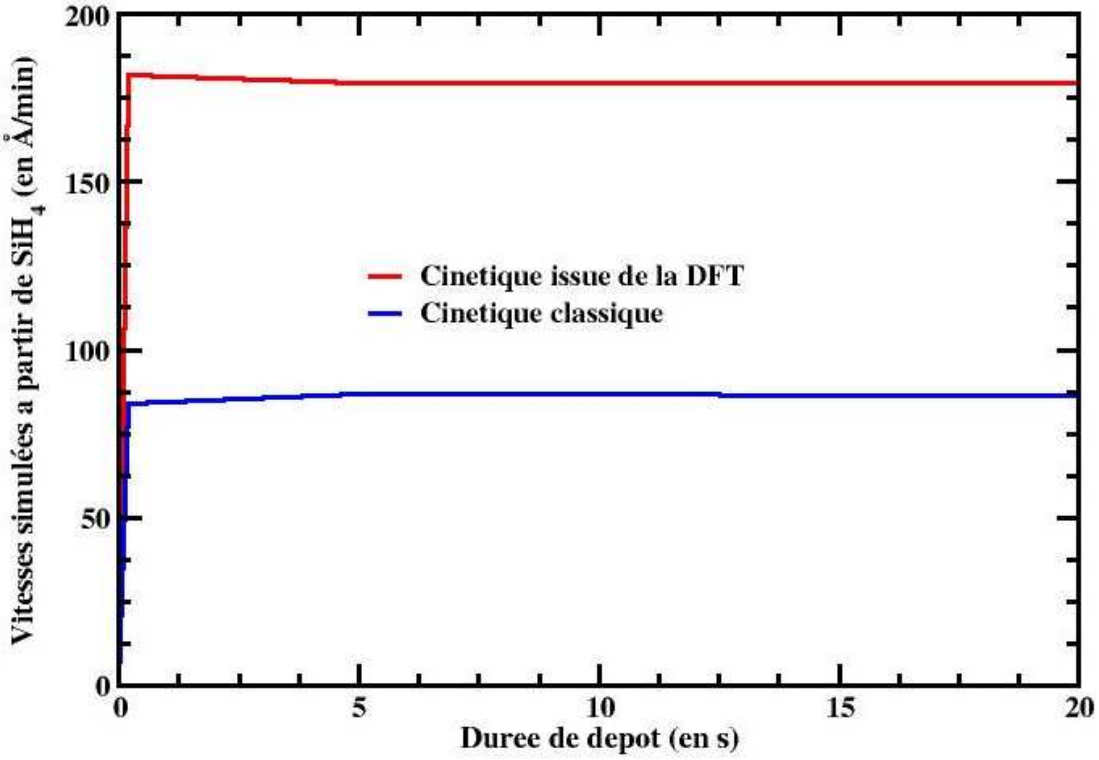


Figure 8.28 : Simulation des vitesses de dépôt issues de la décomposition du silane dans le cas du dépôt de couches épaisses sur substrat de silicium avec les conditions opératoires du dépôt D10 (en Å/min) au cours du temps, calculées au centre du wafer n°13.

IV Conclusion : analyse et validation

Dans les paragraphes précédents, nous avons tout d'abord analysé et comparé les principales caractéristiques du dépôt de nanoplots entre la simulation et les points expérimentaux : la densité, témoin du régime de nucléation, la quantité totale d'atomes déposés et le rayon moyen des nanoplots, témoins de la croissance. Les comparaisons indiquent que les simulations fournissent des résultats en accord avec les données expérimentales pour la plupart des dépôts. Néanmoins, l'incertitude sur les mesures expérimentales de la densité et du rayon des nanoplots impose un regard très critique sur l'ensemble de ces comparaisons. Il nous apparaît dès lors que l'utilisation du modèle multi-échelles est indissociable d'une analyse expérimentale. Dans l'objectif d'utiliser ce modèle pour trouver des directions privilégiées d'élaboration, nous sommes parvenus à la conclusion que le modèle multi-échelles permet de suivre de manière suffisante le comportement du dépôt de nanoplots, aussi bien le régime de nucléation que celui de croissance.

De plus, la validation du modèle multi-échelles à faible température, par la confrontation des résultats des dépôts D13 et D14 avec la simulation, constitue une perspective à court terme dans ce travail de thèse. Dans la prochaine partie, l'intérêt des dépôts à faibles températures va être présenté plus en détails.

Un des résultats importants de notre analyse est que le contrôle de la production en phase gazeuse du silylène permet le contrôle du régime de nucléation et donc de la densité de nanoplots déposés. Cette observation est très utile dans la perspective de développer un procédé d'élaboration qui permette l'obtention de fortes densités de nanoplots. Il s'agit là du point de départ pour notre étude combinant la simulation à l'expérience du dépôt de nanoplots. Cette étude fait l'objet de perspectives que nous envisageons à très court terme.

Ces perspectives de travail, nous ont alors conduit dans la prochaine partie à la recherche des conditions opératoires qui nous permettraient d'obtenir des dépôts de nanoplots uniformes sur la charge et sur les wafers et reproductibles en utilisant les simulations de dépôts de couches épaisses. L'intérêt de ces simulations est que les durées de calcul sont beaucoup plus courtes que celles des dépôts de nanoplots utilisant le modèle multi-échelles.

Partie 9

Dépôt de couches épaisses : optimisation du procédé

I Introduction

Un des objectifs de cette thèse a été de trouver des conditions opératoires originales de dépôt de nanoplots générant de faibles vitesses de dépôt très uniformes sur charge et sur wafer, pour améliorer la reproductibilité et l'uniformité de leur synthèse. Nous avons observé dans le premier chapitre que les courtes durées de dépôt de nanoplots (inférieures à 60 s) employées à partir de silane pur peuvent engendrer de nombreuses hétérogénéités, et de faibles reproductibilités des dépôts de nanoplots. De plus, nous avons vu que les nanoplots ne sont pas toujours déposés uniformément d'un wafer à un autre sur la charge du réacteur qui contient 170 wafers. On peut voir ce problème d'uniformité sur la Fig.6.4 (chapitre 3) qui représente les vitesses de dépôt du silane et du silylène le long de la charge du réacteur pour un dépôt à partir de silane pur.

La simulation du dépôt de couches épaisses (> 20 nm) à partir de silane pur a été décrite entre autres dans la thèse de Cocheteau [49]. Ce précédent travail a montré que pour ce type de dépôt, la loi cinétique hétérogène du dépôt de silane doit être modélisée avec les paramètres cinétiques de Wilke *et al.* [70] (équation (3.5) avec paramètres de Wilke issus du tableau 3.3) et celle du silylène en utilisant un coefficient de collage unitaire dans la loi issue de la théorie cinétique des gaz, équation (3.6). Comme nous l'avons vu, cette modélisation macroscopique surestime la vitesse de dépôt des nanoplots de silicium. Cependant dans l'objectif d'améliorer la reproductibilité et l'uniformité des dépôts, la simulation du dépôt de couches épaisses avec des conditions opératoires originales peut-être une première étape pour pallier à ces problèmes d'élaboration.

Dans ce cadre là, nous avons cherché des solutions qui permettent de diminuer les vitesses de dépôt et ainsi d'augmenter les durées de dépôt tout en assurant une bonne uniformité sur charge et sur wafer. Une voie prometteuse, présentée dans le premier chapitre, est de diluer fortement le silane avec un gaz porteur. Nous avons vu dans l'analyse bibliographique que les précédentes études réalisées [21,26,49] n'offrent pas de conclusions claires sur l'influence des gaz porteurs et n'apportent pas de comparaison sur les différents gaz. En confrontant la simulation et la validation expérimentale, (les expériences de dépôt ont été réalisées au CEA-LETI) nous allons dans cette partie étudier les influences de la nature des gaz diluants, azote, dihydrogène et hélium et des ratios de dilution du silane, sur les vitesses de dépôt de couches épaisses avec diverses conditions de température et de pression. Étant donnés les risques de mise en œuvre de dépôt à fortes dilutions avec du dihydrogène, pour ce gaz, seule l'étude de simulation a été effectuée.

II Dépôts expérimentaux de couches épaisses et choix cinétiques

Nous allons présenter dans ce paragraphe les dépôts expérimentaux de couches épaisses, effectués dans la salle blanche du CEA-LETI, à partir de mélanges du silane avec de l'azote et de l'hélium pour différentes conditions opératoires de la LPCVD.

Ces dépôts expérimentaux ont été réalisés dans le but de vérifier la validité des lois cinétiques hétérogènes de la littérature pour le dépôt de silicium LPCVD dans des conditions originales de fortes dilutions du silane. Une fois validées, ces lois seront implémentées dans Fluent et permettront de trouver des conditions de température, de pression et de dilution conduisant à une élévation de la durée des dépôts et de leur uniformité. Les dépôts ont été effectués sur un oxyde thermique de silicium d'épaisseur égale à 100 nm. De plus, pour ces dépôts, nous avons travaillé avec un mode impliquant 99 wafers dans la chambre du réacteur. Nous avons étudié des dilutions avec deux gaz neutres azote et hélium, c'est-à-dire des gaz qui ne participent pas aux réactions chimiques.

Dépôts à partir de silane dilué avec N_2

Pour ces dépôts, les conditions opératoires données dans le tableau 9.1 ont été choisies avec un taux de dilution volumique de 80 %. La gamme de températures choisie est assez large, ce qui permet l'étude de la validité des lois cinétiques pour des températures aussi faibles que 500°C dont l'utilisation pourrait s'avérer intéressante pour l'élaboration de nanoplots [30]. L'objectif visé est le dépôt d'une couche de silicium de 100 nm afin de s'affranchir de l'influence du substrat sur le dépôt. Nous avons analysé les dépôts pour 4 positions dans le réacteur, correspondants aux wafers numérotés 11, 37, 63 et 89. Les dépôts ont été caractérisés au LETI par ellipsométrie spectroscopique, en utilisant un appareil de type UV 1280 de la marque KLA Tencor permettant une analyse avec des longueurs d'onde comprises entre 250 et 750 nm, pour mesurer l'épaisseur de silicium déposée menant à la détermination de la vitesse de dépôt expérimentale.

N° expérience	Température (°C)	Pression totale (Torr)	Débit de SiH_4	Débit de N_2	Durée de dépôt (min)	Vitesse de dépôt mesurée (Å/min) sur le wafer n°			
						11	37	63	89
D1	500	1	100 sccm	400 sccm	210	4,5	4,6	4,61	4,63
D2	550	0,12			60	14,5	14,5	14,5	14,5
D3	600	0,12			24,3	41	39,9	39,4	37,1
D4	620	0,12			15	68,5	65,4	63,5	55,5

Tableau 9.1 : Conditions opératoires du dépôt de couches épaisses à partir de silane dilué avec de l'azote et vitesses de dépôt expérimentales aux centres des wafers sur les positions indiquées.

Dans le cas du dépôt de couches épaisses à partir de silane pur dans des conditions LPCVD, nous avons vu que la loi cinétique de Wilke *et al.* [70] est la mieux adaptée pour quantifier l'évolution de la vitesse de dépôt. Or, on ne sait pas si c'est toujours le cas lorsque le silane est fortement dilué avec un autre gaz porteur. Pour le vérifier, effectuons la comparaison de trois lois hétérogènes de la littérature, Wilke *et al.*, Jensen *et al.* [68] et Roenigk *et al.* [69] (tableau 3.3) et des vitesses de dépôt expérimentales en considérant dans le calcul la pression partielle du silane à l'entrée du réacteur afin d'extraire de ces lois une estimation théorique des cinétiques de dépôt, Fig.9.1. Dans cette comparaison, les conditions d'entrée des dépôts D1 à D4 ont été considérées en utilisant simplement le logiciel Excel [149] pour le calcul des vitesses de dépôt. De plus, nous avons ajouté sur ce graphe, la comparaison avec un dépôt à partir de silane pur, dépôt D5, issu de la thèse de Cocheteau [49] dont les conditions opératoires sont les suivantes : une température de 590°C, une pression de 0,12 Torr et un débit total de 300 sccm.

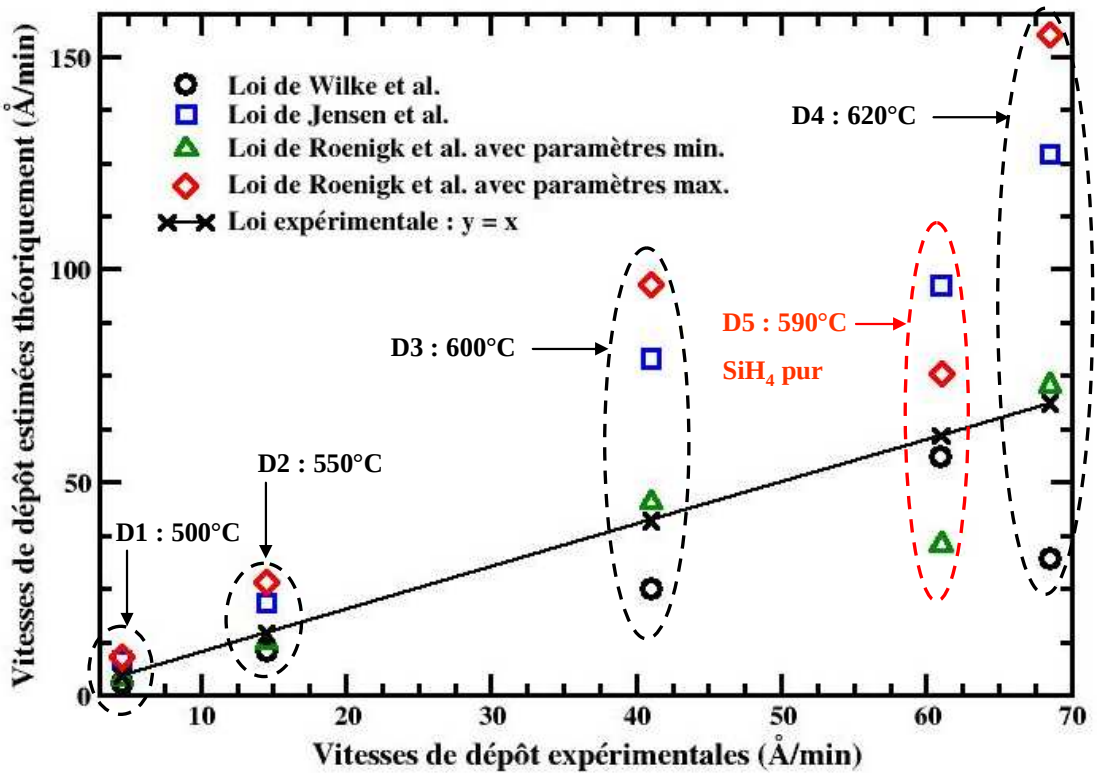


Figure 9.1 : Comparaison des vitesses de dépôt expérimentales et calculées (en Å/min) à partir des lois classiques de la littérature pour les dépôts D1 à D4 correspondant au cas de forte dilution du silane avec un gaz porteur, ici de l'azote, N_2, et le dépôt D5 dans le cas d'un dépôt à partir de silane pur.

La courbe continue sur la Fig.9.1, représente le cas où la vitesse théorique est égale à la vitesse expérimentale. Nous observons logiquement sur cette figure que les vitesses de dépôt augmentent avec la température. Les comparaisons des lois cinétiques confirment que pour le dépôt à partir de SiH_4 pur, la loi de Wilke *et al.* prédit le mieux la valeur de dépôt expérimentale de dépôt de couche épaisse comme montré dans le travail de Cocheteau *et al.* [75]. Cependant, dans les conditions de fortes dilutions du silane, la loi de Wilke *et al.* sous-estime les vitesses de dépôt expérimentales alors que la loi de Jensen *et al*. les surestime. A l'opposé, en prenant les paramètres minimaux de la loi cinétique de Roenigk *et al.* (tableau 3.3), on retrouve une bonne estimation des vitesses expérimentales alors que le choix des paramètres maximum de cette loi entraîne la plus large surestimation. Il est intéressant de noter que pour des dépôts à 500 et 550°C, aussi bien la loi cinétique de Roenigk *et al.* avec ses paramètres minimaux que celle de Wilke *et al.* fournissent des résultats concordant avec les résultats expérimentaux. Ainsi, dans notre étude de l'influence des gaz porteurs, nous avons retenus la loi cinétique de Roenigk *et al.* avec ses paramètres minimaux pour simuler, avec le logiciel de CFD Fluent, le dépôt de couches épaisses en conditions de fortes dilutions.

Dépôts à partir de silane dilué avec He

Pour ces dépôts, dont les conditions opératoires de fortes dilutions sont données dans le tableau 9.2, on observe le même comportement que celui observé avec l'azote. En effet, les vitesses de dépôts mesurées suivent la même tendance en fonction des différentes lois de la littérature que celles issues déterminées pour les dépôts utilisant l'azote Fig.9.1. Nous avons alors de même choisi la loi de Roenigk *et al.* avec ses paramètres minimaux pour les dépôts avec hélium.

N° expérience	Température (°C)	Pression totale (Torr)	Débit de SiH_4	Débit de He	Durée de dépôt (min)	Vitesse de dépôt mesurée (Å/min) sur le wafer n° 37
D6	500	1	100 sccm	400 sccm	180	4,7
D7	550	0,16			52,1	14,2
D8	600	0,16			27,8	35,8
D9	620	0,16			14,3	57

Tableau 9.2 : Conditions opératoires du dépôt de couches épaisses à partir de silane dilué avec de l'hélium et vitesses de dépôt expérimentales au centre des wafers.

III Simulations Fluent des dépôts de couches épaisses

Afin d'analyser l'influence des gaz porteurs sur la reproductibilité et l'uniformité des dépôts, nous avons réalisé des simulations CFD de dépôts à partir de silane pur et à partir des mélanges de silane avec de l'hydrogène, ou de l'azote ou encore de l'hélium. Nous avons réalisé ces simulations pour des températures de 600°C, puis de 550°C et enfin de 500°C et des pressions comprises entre 0,12 et 3 Torr. Pour la reproductibilité des dépôts, l'objectif est de trouver des conditions qui permettent de diminuer les vitesses de dépôt et pour l'uniformité du dépôt, le but est de trouver le gaz diluant répondant le mieux à ce critère.

Les dépôts de couches épaisses nécessitent des durées de l'ordre de plusieurs dizaines de minutes soient très supérieures à celles requises pour élaborer des nanoplots. Avec des temps aussi longs, le régime transitoire de remplissage du réacteur et l'établissement des profils de concentration ont des durées négligeables par rapport aux durées de dépôt. Ainsi, ces simulations sont réalisées en régime permanent sans discrimination des sites de surface et avec les cinétiques classiques de la littérature, c'est-à-dire sans utiliser le modèle multi-échelles présenté au troisième chapitre. De plus, aux fortes températures, les gradients de température ne sont pas considérés. Cette non considération n'est pas volontaire de notre part, en toute rigueur, les gradients de température sont à prendre en compte. Dans notre étude du dépôt de couches épaisses, étant donnés nos objectifs, cette simplification impacte que très peu la qualité des conclusions qui en seront tirées.

III.1- Simulations à fortes températures et faibles pressions

Nous avons considéré ici seulement la température de 600°C. Les simulations sont effectuées pour des dilutions comprises entre 80 et 95,5 %, tableau 9.3. Nous avons réalisé ces simulations pour des conditions opératoires de 600°C, 0,12 Torr et un flux d'entrée total de 500 sccm.

Simulation	Taux de dilution	Débit de SiH_4 (sccm)	Débit de H_2 (sccm)	Débit de N_2 (sccm)	Débit de He (sccm)
S1	0 %	500	0	0	0
S2	80 %	100	400	0	0
S3	80 %	100	0	400	0
S4	80 %	100	0	0	400
S5	90 %	50	450	0	0
S6	90 %	50	0	450	0
S7	90 %	50	0	0	450
S8	95,5 %	22,5	477,5	0	0
S9	95,5 %	22,5	0	477,5	0
S10	95,5 %	22,5	0	0	477,5

Tableau 9.3 : Conditions opératoires des simulations S1 à S10 effectuées avec différents taux de dilution pour des dépôts de couches épaisses avec les conditions opératoires suivantes : T = 600°C, P = 0.12 Torr, et Q = 500 sccm.

Sur la Fig.9.2, nous avons représenté les vitesses totales de dépôt associées à ces simulations en fonction de la position des wafers dans le réacteur, ainsi que la vitesse de dépôt mesurée expérimentalement pour le dépôt D3, correspondant à 80 % de dilution du silane

avec de l'azote. On obtient dans ces simulations une diminution de la vitesse totale de dépôt d'un facteur compris entre 1,5 et 12,7 en fonction du gaz porteur et du taux de dilution. Pour le taux de dilution le plus fort, 95,5 %, nous obtenons la plus forte diminution de vitesse de dépôt. Ainsi, cette diminution pourra influencer la reproductibilité du dépôt ; néanmoins pour son uniformité sur charge, ces gaz porteurs affectent de manière différente la vitesse de dépôt. En effet, due à leur différente masse molaire, l'hydrogène, l'azote ou l'hélium influent de manière plus ou moins prononcée sur les coefficients de diffusion des différentes espèces gazeuses, voir le tableau 9.4 pour les valeurs du coefficient de diffusion du silylène. L'ajout d'hydrogène ou d'hélium dans le mélange initial augmente les coefficients de diffusion des deux espèces principales silane et silylène qui contribuent au dépôt de silicium. Ainsi, l'utilisation d'hydrogène ou d'hélium comme gaz porteur permet d'augmenter l'uniformité du dépôt. A l'opposé, l'utilisation de silane pur ou en dilution avec de l'azote, entraîne des vitesses de dépôt qui varient beaucoup entre le bas et le haut du réacteur, à cause des plus faibles coefficients de diffusion inhérents à ces gaz. Le meilleur compromis entre la reproductibilité et l'uniformité est alors obtenu avec la dilution du silane dans 95,5 % d'hydrogène. La durée de dépôt est multipliée par un facteur compris entre 5,3 et 5,5 en comparaison au dépôt en silane pur.

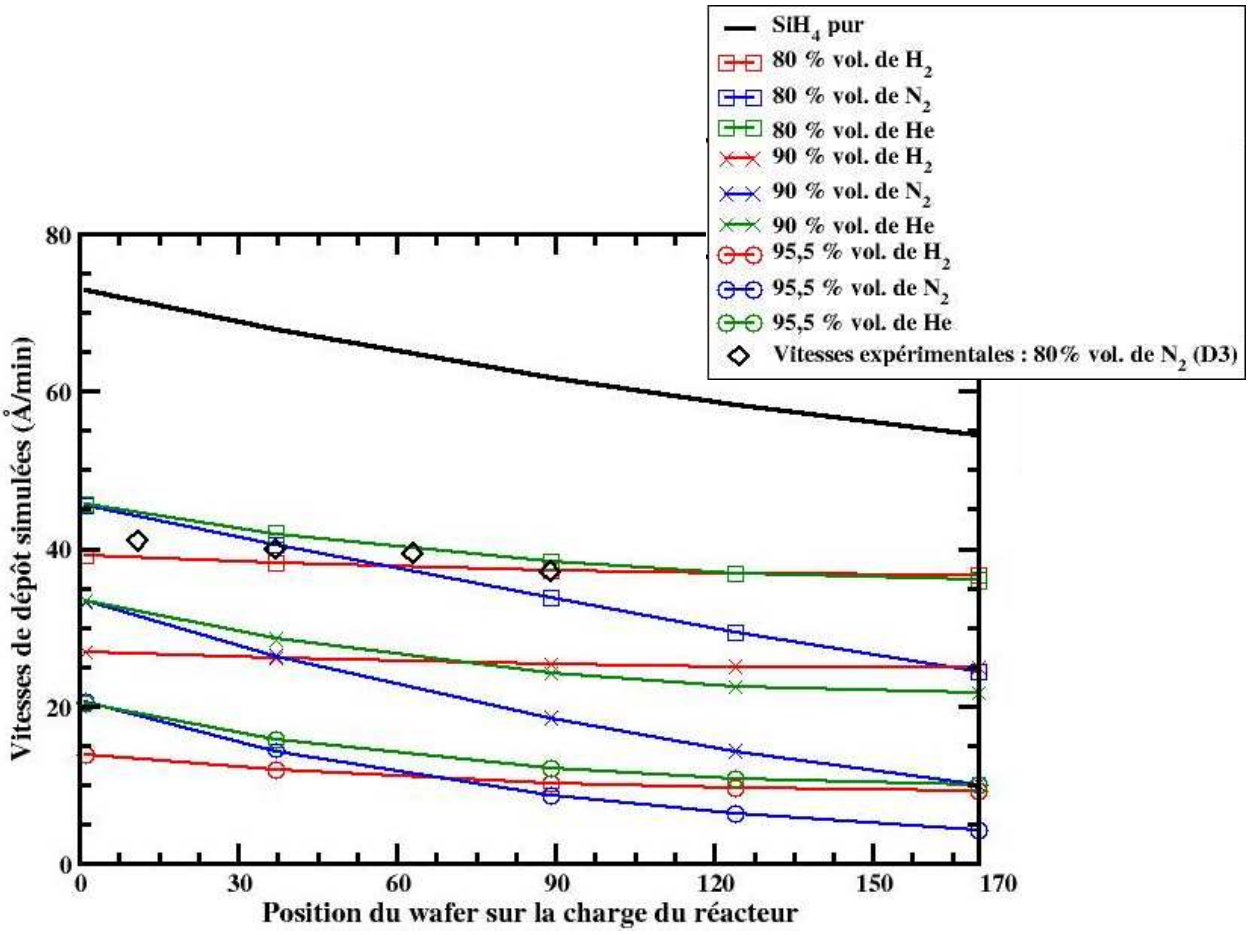


Figure 9.2 : Simulations S1 à S10 des vitesses totales de dépôt (en Å/min) calculées aux centres des wafers en fonction de leur position sur la charge. Et vitesses expérimentales pour le dépôt D3, 80 % de dilution avec de l'azote, sur 4 positions de la charge : 11, 37, 63 et 89.

Un comportement similaire est observé pour l'utilisation d'hélium comme gaz porteur avec la même dilution, où la vitesse de dépôt est divisée par un facteur compris entre 3,6 et 5,4 du bas jusqu'au haut du réacteur ; cependant l'uniformité du dépôt est moins bonne ici. Sur la Fig.9.2, nous remarquons que les vitesses de dépôt, pour les cas de dilution avec de l'hélium ou de l'azote, sont supérieures, à celles obtenues dans le cas de dilution avec de l'hydrogène, en début de charge et inférieures ou égales en fin de charge. En effet, H_2 intervient dans le schéma réactionnel du dépôt et ce précurseur gazeux inhibe légèrement la vitesse de dépôt par rapport à un gaz porteur neutre en début de charge. Ensuite les vitesses de dépôt se croisent et en fin de charge, avec de meilleurs coefficients de diffusion dans le cas du dépôt avec H_2, sa vitesse de dépôt diminue moins rapidement que celles du dépôt avec He ou N_2. Cette tendance est observable sur l'évolution de la concentration molaire du silane sur la charge, Fig.9.3. La concentration du silane dans le cas du dépôt avec H_2 est beaucoup plus uniforme sur la hauteur de charge en comparaison aux cas de dépôts avec He ou N_2.

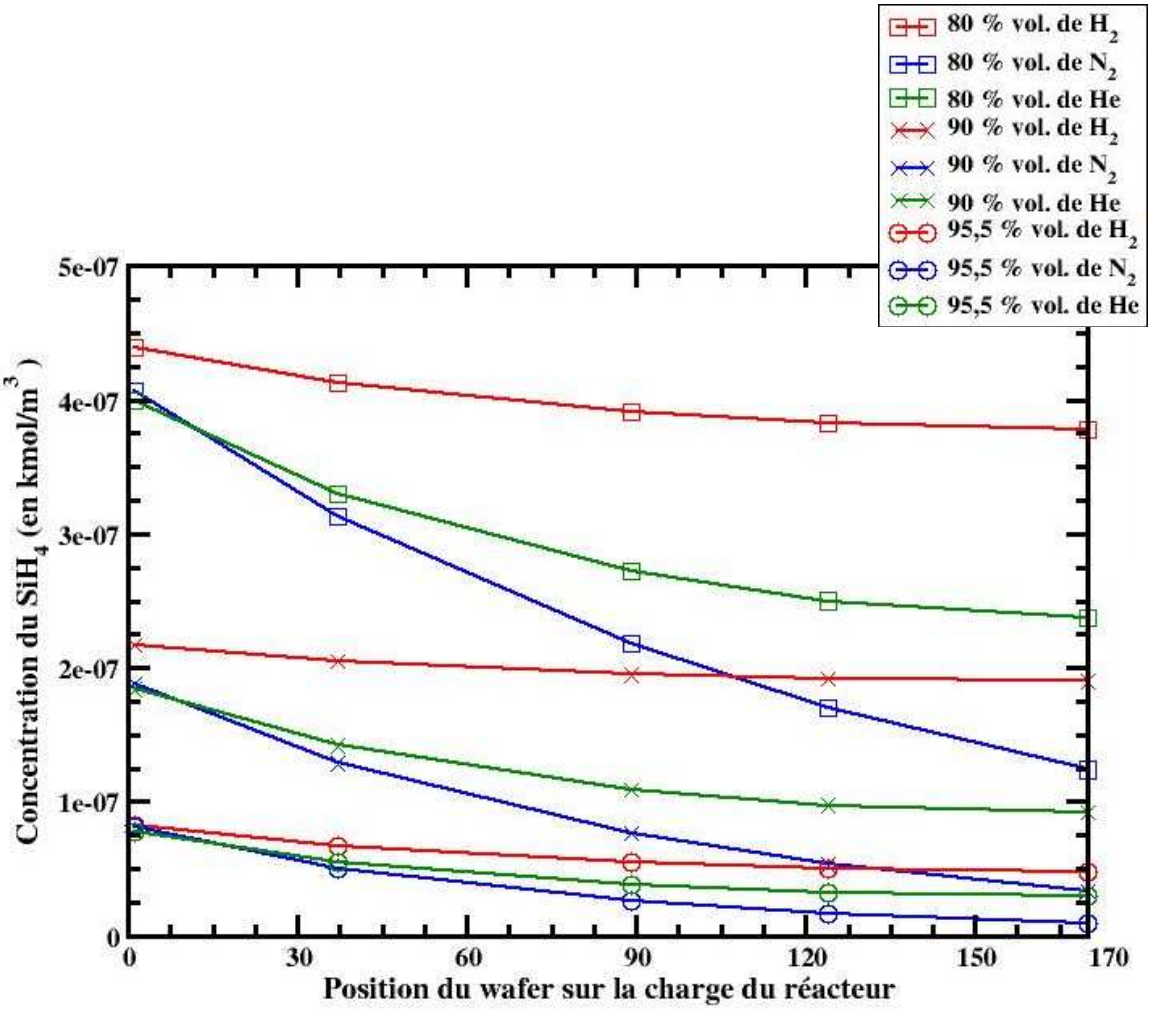


Figure 9.3 : Simulation S2 à S10 de la concentration molaire du silane (kmol/m^3) calculée aux centres des wafers en fonction de leur position sur la charge.

Simulation	Coefficient de diffusion du silylène D_{SiH_2} (m^2/s)
S1 : Silane pur	0,5 - 1
S2 : vol. 80 % de H_2	1,47 - 1,73
S3 : vol. 80 % de N_2	0,63 - 0,81
S4 : vol. 80 % de He	1,35 - 1,79
S5 : vol. 90 % de H_2	1,91 - 2,13
S6 : vol. 90 % de N_2	0,65 - 0,8
S7 : vol. 90 % de He	1,67 - 2,24
S8 : vol. 95,5 % de H_2	2,23 - 2,55
S9 : vol. 95,5 % de N_2	0,66 - 0,77
S10 : vol. 95,5 % de He	1,92 - 2,42

Tableau 9.4 : Coefficients de diffusion (m^2/s) du silylène dans le mélange, valeurs minimales et maximales.

L'utilisation de gaz tels que l'hydrogène ou l'hélium d'un point de vue industriel paraît problématique étant donné le coût élevé de l'hélium et les possibles dangers d'explosion de l'hydrogène. Pour trouver une voie alternative assurant un gain en reproductibilité et en uniformité, il a alors été suggéré l'usage combiné des gaz porteurs hélium et azote. Les simulations, non présentées ici, n'indiquent alors aucun gain en uniformité des vitesses de dépôt dans le cas de dépôts combinant hélium et azote par rapport aux dépôts en azote. Pour les simulations S2 et S4, l'uniformité sur charge de la vitesse totale de dépôt est de 94 % et 86 % respectivement, alors que pour les simulations S1 et S3, elle est de 75 et 54 % respectivement. De plus, dans le cas d'une dilution à 80 % du silane avec un mélange combinant de l'azote et de l'hélium en proportions égales, l'uniformité sur charge est de 55 %, soit la même que celle obtenue dans la simulation S3 impliquant seulement de l'azote. Ainsi, d'après nos simulations, seuls les dépôts utilisant pour gaz porteurs l'hydrogène ou l'hélium assurent une meilleure uniformité et une diminution des vitesses de dépôt nécessaire pour la reproductibilité du dépôt de nanoplots.

Dans ces simulations, la contribution du silylène à la vitesse totale de dépôt est un paramètre important à analyser, Fig.9.4, puisque lors du deuxième chapitre, nous avons conclu que cette espèce est la principale responsable de la nucléation des nanoplots. La décomposition du silylène sur la surface demeure très peu modifiée pour les différentes dilutions testées. Lorsque la vitesse de dépôt issue de la décomposition du silane diminue de manière importante, celle du silylène voit alors sa contribution au dépôt très largement exaltée, Fig.9.4. Ainsi, cette contribution dans nos simulations passe de [2 ; 2,7 %] en silane pur à [7 ; 33 %] pour une dilution à 95,5 % d'azote, [7 ; 14 %] pour une dilution à 95,5 % d'hélium et [10 ; 14 %] pour une dilution à 95,5 % d'hydrogène selon la position du wafer dans le réacteur (première et deuxième valeur respectivement en bas et en haut de la charge). Ce résultat est alors intéressant puisqu'il montre que l'utilisation de gaz diluant permet l'augmentation de la contribution au dépôt du silylène et donc *a priori* permet l'exaltation de la nucléation, de manière plus uniforme avec l'hydrogène et dans une moindre mesure avec l'hélium. Avec l'utilisation d'azote, la contribution du silylène a une plus mauvaise uniformité sur la charge.

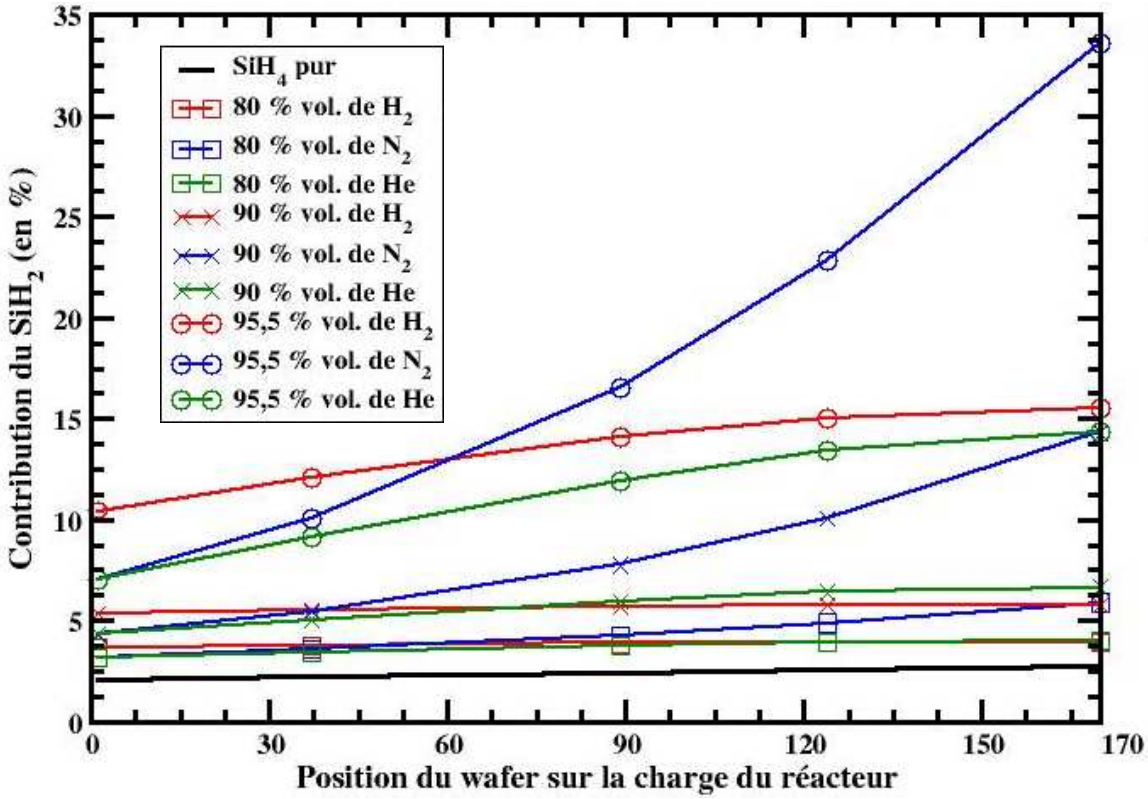
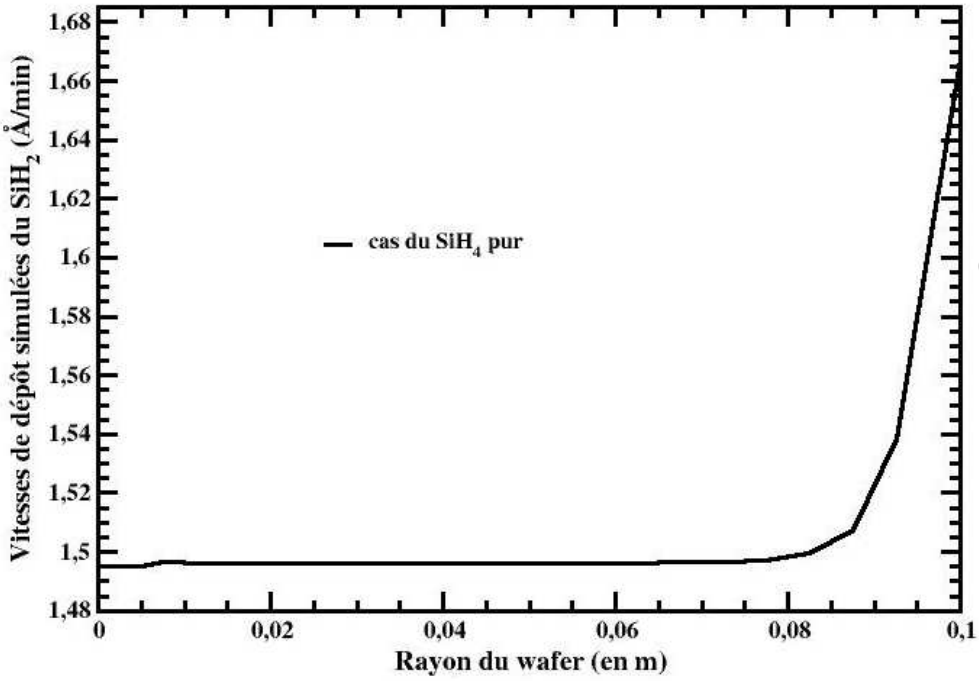
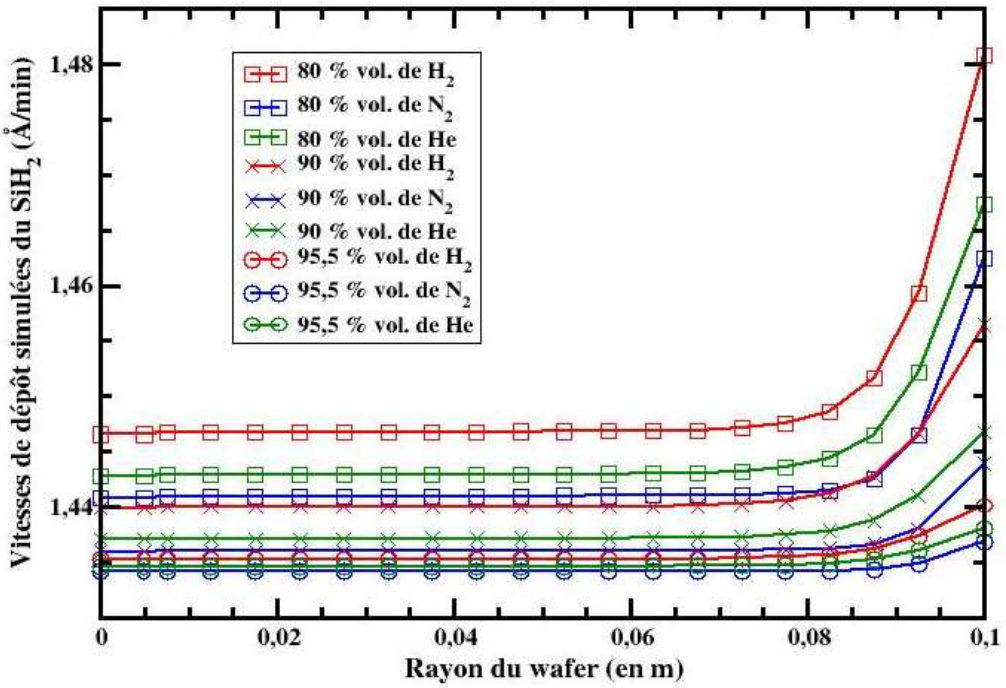


Figure 9.4 : Simulation de la contribution du silylène à la vitesse totale de dépôt calculée aux centres des wafers en fonction de leur position sur la charge.

Pour l'uniformité sur le rayon d'un wafer, nous avons observé au troisième chapitre, que la vitesse totale de dépôt du silicium est très uniforme. Cependant, dans le cas du silylène, cette vitesse augmente sur le bord de plaque à cause de sa forte concentration dans la zone annulaire, Fig.9.5 (a) et (b). Néanmoins, ces variations sont négligeables par rapport à la vitesse de dépôt issue de la décomposition du silane et ne sont donc pas observables sur la vitesse totale de dépôt.



(a) Simulation S1



(b) Simulations S2 à S10

Figure 9.5 : Simulations S1 à S10 des vitesses de dépôt issues de la décomposition du silylène (en Å/min) le long du rayon du wafer 89, (a) dans le cas de la simulation S1 modélisant un dépôt à partir de silane pur et (b) simulations S2 à S10 modélisant les dépôts avec dilution.

Enfin, les simulations des dépôts de couches épaisses à forte température et faible pression indiquent que l'utilisation de l'hélium malgré son coût offre les meilleurs résultats pour améliorer l'uniformité sur charge des dépôts et diminuer les vitesses de dépôt. Dans le prochain paragraphe, en nous basant sur des résultats de Cocheteau *et al.* [30] obtenus à partir de silane pur, nous allons analyser l'influence de l'hélium sur des dépôts de couches épaisses à plus faibles températures et plus fortes pressions.

III.2- Simulations à faibles températures et fortes pressions

Pour ces dépôts, les conditions opératoires choisies comprennent des dilutions entre 40 et 80 % du silane avec de l'hélium, sur la gamme de 0,5 à 3 Torr de pression totale, avec les températures de 500 et 550°C et un débit d'entrée total de 500 sccm. Cependant, nous devons noter que pour ces conditions opératoires, les lois cinétiques de la littérature atteignent leurs limites de validité, les résultats obtenus sont donc à prendre pour valeur d'indication.

Dépôts à 500°C

Les conditions opératoires de ces simulations sont données dans le tableau 9.5. Les vitesses de dépôt totales le long de la charge du réacteur des simulations à 500°C sont représentées sur la Fig.9.6. Sur ce graphe, on observe que les vitesses totales de dépôt décroissent simultanément avec la diminution de la pression totale (et donc de la pression partielle du silane) et avec l'augmentation de la dilution en hélium. En effet, l'augmentation de la dilution entraîne la diminution de la pression partielle du silane et donc de sa vitesse de dépôt. Notons que pour toutes ces conditions opératoires, les vitesses de dépôt sont uniformes

le long de la charge du réacteur. L'intérêt de travailler à basse température est à cet égard très net. Il l'est aussi concernant la diminution de la vitesse de dépôt totale, qui est de l'ordre d'un facteur 10 par rapport à un dépôt conventionnel à partir de silane pur.

Simulation	T = 500°C				
	Pression (Torr)	Taux de dilution (%)	P_{SiH_4} (Torr)	Débit de SiH_4 (sccm)	Débit de He (sccm)
S11	3	40	1,8	300	200
S12	3	60	1,2	200	300
S13	3	80	0,6	100	400
S14	2	40	1,2	300	200
S15	2	60	0,8	200	300
S16	2	80	0,4	100	400
S17	1	40	0,6	300	200
S18	1	60	0,4	200	300
S19	1	80	0,2	100	400

Tableau 9.5 : Conditions opératoires des simulations S11 à S19 effectuées avec différents taux de dilution d'hélium et différentes pressions pour des dépôts de couches épaisses.

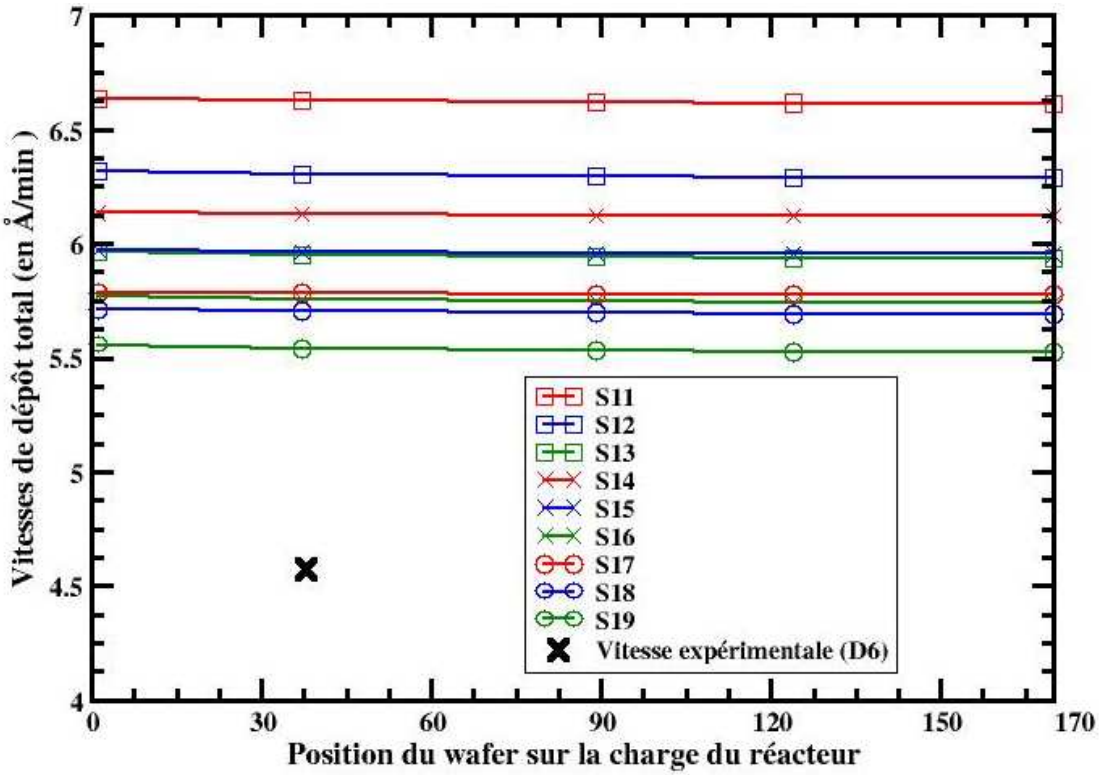


Figure 9.6 : Simulations S11 à S19 des vitesses totales de dépôt (en Å/min) calculées aux centres des wafers en fonction de leur position sur la charge et vitesse expérimentale pour le dépôt D6, 80 % de dilution avec de l'hélium et une pression totale de 1 Torr sur la position 38 de la charge, ce dépôt correspond aux conditions de la simulation S19.

La comparaison entre la simulation S19 et le dépôt expérimental D6, réalisé dans les mêmes conditions opératoires, indique un écart de 18 % pour le dépôt de couches épaisses.

Cet écart peut provenir de la moindre validité des lois cinétiques à 500°C. Les résultats des simulations S11 à S19 montrent que la reproductibilité du dépôt pourrait-être améliorée en faveur du dépôt à 1 Torr de pression totale et au taux de dilution de 80 % d'hélium (S19 et D6) puisque avec ces conditions la cinétique est la plus faible et donc la durée de dépôt est la plus longue. Cependant, pour les dépôts à plus fortes pressions, 2 et 3 Torr, nous observons que la contribution du silylène est très exaltée, Fig.9.7. Elle peut même atteindre des valeurs proches de 34 % dans le cas du dépôt à 3 Torr et à la dilution de 40 % en hélium (S11). Ce résultat vient du fait que la vitesse de dépôt issue du silylène augmente avec l'augmentation de la pression totale et avec la diminution du taux de dilution du silane.

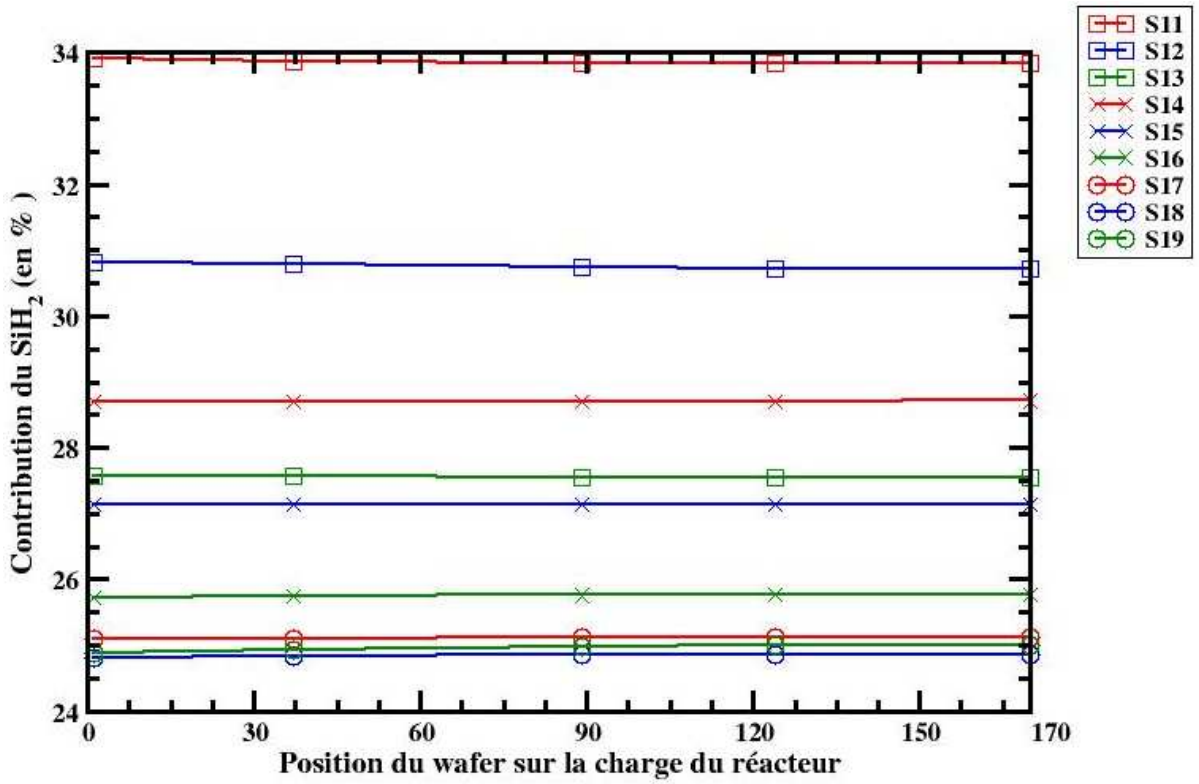


Figure 9.7 : Simulation de la contribution du silylène au dépôt calculée aux centres des wafers en fonction de leur position sur la charge.

Pour l'uniformité sur wafer, nous avons déjà observé dans la partie 6 au chapitre 3 (Fig.6.5 (a)), que la vitesse de dépôt issue du silane évolue très peu sur le rayon des wafers. Cependant, pour le silylène, tout comme aux fortes températures, ici aussi la vitesse de dépôt augmente de manière importante en bord de plaque où la concentration du silylène est supérieure, à cause de la proximité de la zone annulaire, Fig.9.8. Or, la contribution du silylène est ici très importante, en particulier pour les plus fortes pressions. On observe de ce fait une mauvaise uniformité de la vitesse totale de dépôt le long du rayon des wafers. Cependant, ces écarts d'uniformité ne sont présents que sur le dernier centimètre, soit une région des wafers qui n'est habituellement pas utilisée. Le manque d'uniformité en bord de wafer n'est donc certainement pas préjudiciable pour l'élaboration des nanoplots de silicium.

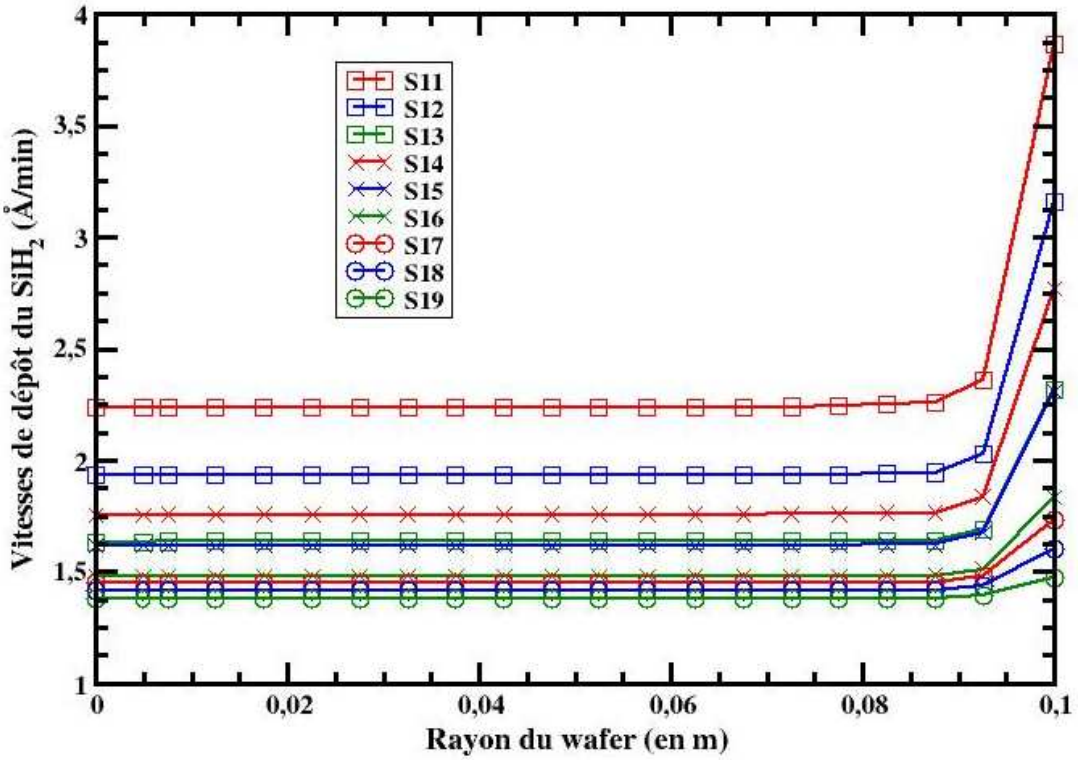


Figure 9.8 : Simulations S11 à S19 des vitesses de dépôt issues de la décomposition du silylène (en Å/min) le long du rayon du wafer 89.

En conclusion, ces simulations du dépôt de couches épaisses montrent le grand intérêt des dépôts à faibles températures et fortes pressions en dilution avec de l'hélium puisqu'ils permettent de diminuer fortement les vitesses de dépôt tout en conservant une bonne uniformité sur charge des dépôts. De plus, l'utilisation de fortes pressions, 2 à 3 Torr, permet dans ce type de dépôt l'exaltation du dépôt dû au silylène et donc *a priori* l'exaltation de la nucléation. Ce résultat particulièrement intéressant pour l'obtention de fortes densités de nanoplots est à confirmer d'un point de vue expérimental et par le modèle multi-échelles simulant le dépôt de nanoplots. Ce point est une perspective à très court terme de notre étude.

Les mêmes tendances ont été observées pour les dépôts à 550°C. Néanmoins, la contribution du silylène est moins exaltée et les vitesses de dépôts sont beaucoup plus élevées que dans le cas des dépôts à 500°C. Ainsi, afin d'augmenter la densité de nanoplots et d'améliorer l'uniformité et la reproductibilité des dépôts de nanoplots, dans la suite de notre étude, pour les faibles températures, nous privilégions les dépôts à 500°C.

IV Conclusion : Amélioration du procédé à l'aide de la modélisation

Les résultats de simulations présentés dans la partie 8, indiquent que les dépôts de couches épaisses à faibles températures (autour de 500°C) et fortes pressions (2 à 3 Torr) à partir de silane dilué fortement avec de l'hélium permettent d'exalter fortement la formation de silylène. Nous avons alors conclu, que cette hausse de la concentration du silylène va permettre dans le cas du dépôt de nanoplots de favoriser la nucléation et en conséquence d'augmenter la densité de nanoplots déposés. De plus, ces conditions opératoires semblent contribuer à l'amélioration du critère de reproductibilité des dépôts puisque les vitesses de dépôts sont largement diminuées. De même, avec ce gaz diluant, le critère d'uniformité sur charge des dépôts n'est pas très défavorisé.

Afin d'améliorer le procédé du dépôt de nanoplots en termes de reproductibilité et d'uniformité sur charge, nous avons envisagé un dépôt en deux étapes à l'image de celui développé par Mazen *et al.* [27]. Contrairement à l'étude de Mazen *et al.*, dont les dépôts sont réalisés dans un réacteur RPCVD monoplaque à partir de dichlorosilane et de silane, nous souhaitons élaborer un procédé en deux étapes dans le réacteur LPCVD du LETI en utilisant comme unique gaz précurseur du silane avec ou sans gaz diluant.

Dépôt de nanoplots en deux étapes : perspectives à court terme

Le procédé en deux étapes tel que nous l'envisageons, se compose d'une première étape où l'utilisation de silane fortement dilué avec de l'hélium à faibles températures et fortes pressions permettrait la formation de nombreux nucléi de petites tailles sur de longues durées (supérieures à 60 s) tout en limitant la croissance puisque les faibles pressions partielles du silane imposent la diminution de la cinétique de dépôt du silane. Il s'agit donc d'une étape où la nucléation est le phénomène dominant. La deuxième étape est l'utilisation de silane pur à la même température qu'au premier stade et à de faibles pressions (de l'ordre de 0,5 Torr), pour limiter la nucléation et privilégier la croissance des nanoplots déjà formés lors de la première étape. Le temps de dépôt de la seconde étape serait alors un paramètre pouvant contrôler le rayon des nanoplots.

Avant d'élaborer les conditions expérimentales de ce procédé en deux étapes, nous le simulerons avec le modèle multi-échelles afin d'étudier différentes conditions opératoires et de trouver les conditions optimums pour obtenir les caractéristiques désirées. Ensuite, nous réaliserons les essais expérimentaux de dépôts afin de vérifier si nos objectifs sont atteints.

Conclusions et perspectives

Conclusions

L'objectif principal de cette thèse était d'apporter des connaissances nouvelles concernant le dépôt LPCVD de nanoplots de silicium à partir de silane. Pour cela, nous avons choisi d'utiliser la modélisation à l'échelle du réacteur pour simuler les dépôts et reproduire les caractéristiques obtenues expérimentalement. La modélisation est dans notre cheminement scientifique un outil pour progresser dans un premier temps, dans la compréhension des processus physico-chimiques prépondérants lors des étapes de nucléation et de croissance des nanoplots et pouvoir dans un second temps proposer de manière rationnelle des améliorations des procédés d'élaboration.

L'analyse bibliographique que nous avons faite au premier chapitre, a révélé que les mécanismes cinétiques responsables de la nucléation et de la croissance sont mal connus pour expliquer la formation de structures telles que des nanoplots de silicium. Par exemple, aucune étude théorique de la littérature ne prédit les valeurs des cinétiques de dépôt qui nous permettraient de comprendre la sélectivité des précurseurs sur les différents sites de surface du substrat de dépôt, ici le SiO_2. De plus, les groupes de recherche qui ont reporté l'observation du phénomène de temps d'incubation se traduisant par un retard du régime de nucléation, n'ont pas décrit les mécanismes qui en sont responsables. Nous avons en conséquence dirigé nos recherches vers la bibliographie des études des interactions précurseurs/surface de dépôt dans le domaine de la chimie quantique. Cependant, l'étude des interactions entre une surface d'oxyde de silicium SiO_2, le silane et les espèces issues de sa décomposition en phase gazeuse est très peu développée dans la littérature.

L'ensemble de ces observations nous a alors montré la nécessité de développer un modèle cinétique intrinsèque, valide pour les premiers instants de dépôt de silicium et qui prenne en compte la nature chimique des sites de surface.

Pour répondre à ces objectifs, nous avons étudié les premiers instants de la nucléation des nanoplots de silicium en chimie quantique, grâce à l'utilisation de la théorie DFT, en considérant de manière novatrice l'oxyde de silicium comme surface de dépôt.

Pour le premier mode d'incorporation, nous avons obtenu trois résultats majeurs. Tout d'abord la première chimisorption sur SiO_2 provient exclusivement de la décomposition du silylène, SiH_2. Ensuite, les barrières d'énergies obtenues expliquent l'existence du temps d'incubation, dans la mesure où le silane n'est pas réactif sur la surface initiale. Enfin, l'énergie d'adsorption du silylène est trois fois plus importante sur un site hydroxyle que sur un pont siloxane, ce qui confirme les observations expérimentales d'une nucléation préférentielle sur les sites hydroxyles.

Après la première incorporation, nous avons vu que le processus limitant est la désorption de H_2, d'autant plus que ce processus est indispensable pour poursuivre la nucléation, même pour le radical SiH_2. Sur l'ensemble de ces premiers mécanismes de la nucléation, l'influence du substrat est très importante, en particulier l'impact des atomes d'oxygène de l'oxyde. Le phénomène de temps d'incubation trouve ici son explication.

Après la première étape de désorption, nous avons vu que les réactions de seconde incorporation indiquent que le silylène réagit sans barrière d'activation et que le silane réagit pour la première fois avec une probabilité suffisante sur la surface. Pour le silylène, à partir de ce stade, la probabilité de réaction sur la surface est maximale, ce qui correspond aux résultats de la littérature sur silicium. Pour le silane, les barrières d'activation sont voisines de celles évaluées dans la littérature sur silicium. Après la seconde incorporation de ces précurseurs gazeux, l'influence du substrat de SiO_2 diminue pour s'apparenter à celle d'un substrat de silicium.

Pour la seconde étape de désorption de H_2, nous avons confirmé que l'influence du substrat diminue dès la seconde incorporation, puisque ici, également, les barrières d'activation sont voisines de celles évaluées dans la littérature sur silicium.

En conclusion de cette étude des premiers instants de la nucléation des nanoplots de silicium, la chimie quantique nous a permis de déterminer les mécanismes prépondérants qui conduisent jusqu'à l'initiation de la croissance.

Ensuite, dans le troisième chapitre, nous avons fait le lien entre les énergies fournies par l'étude de chimie quantique et la cinétique chimique de nucléation puis de croissance des nanoplots de silicium. Pour cela, nous avons évalué les coefficients de collage des précurseurs gazeux à partir des énergies de réaction. Nous sommes alors parvenus aux conclusions que seul SiH_2 peut se chimisorber sur la surface de l'oxyde de silicium et que le silane ne peut se chimisorber que sur des atomes de silicium déjà déposés et après déshydrogénation du site concerné. De même, SiH_2 malgré son caractère insaturé, ne peut se chimisorber que sur des sites de silicium déshydrogénés. Un résultat original de notre étude a été l'établissement de cinétiques de désorption d'hydrogène sur SiO_2 à partir de résultats issus de la DFT. Les coefficients de collage sont largement inférieurs à un pour la première incorporation du SiH_2 et compris entre 4.10^{-4} et 10^{-2} suivant les sites, pour des températures allant de 500 à 600°C pour la première incorporation du SiH_4. Ensuite, après la seconde incorporation d'atomes de silicium, l'oxyde du substrat n'est plus influant, ce qui se traduit par l'évaluation d'énergies d'activation très voisines de celles obtenues sur un substrat de silicium dans la littérature. Finalement, cette partie théorique nous a permis d'élaborer un modèle cinétique décrivant les tous premiers instants du dépôt en considérant la réactivité de divers précurseurs pour divers types de sites et en prenant compte des cinétiques de désorption d'hydrogène.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous avons implémenté ces cinétiques issues de la DFT dans un modèle de simulation à l'échelle du procédé industriel, le code de CFD Fluent. Nous avons analysé les résultats de simulation obtenus par ce modèle multi-échelles et nous les avons comparés aux données expérimentales de différents dépôts. Nous avons alors, à travers ces différentes études, validé le modèle multi-échelles pour les conditions opératoires les plus classiques de fortes températures et faibles pressions.

Pour la nucléation, il est apparu que le temps d'incubation observé dans la littérature peut s'expliquer à la fois par le fait que seul SiH_2 peut se chimisorber à la surface du substrat avec une concentration très faible et aussi par la première désorption de H_2 qui est très lente.

Pour la croissance, le caractère auto-catalytique des dépôts a été expliqué par la contribution très forte du silane au dépôt dès la seconde chimisorption. L'étape limitant la croissance est clairement la désorption de H_2.

La comparaison avec les cinétiques classiques de la littérature pour des couches épaisses a clairement montré que leur surestimation de la vitesse de dépôt des nanoplots s'explique par la non prise en compte d'une limitation des sites de chimisorption lors des premiers instants. Il est aussi apparu que la vitesse de dépôt du silicium sur des nanoplots en croissance est plus forte que celle d'un film de silicium continu « épais ». Ce résultat pourrait

s'expliquer par la plus forte réactivité de la matière lorsqu'elle est « nanodivisée ». Ce point devra cependant être confirmé par de futurs travaux.

Les points forts de notre modèle sont alors :

- l'utilisation de différents coefficients de collage du silylène et du silane pour les premiers instants du dépôt selon la nature du site de chimisorption,
- l'identification des sites qui participent effectivement à l'incorporation des précurseurs gazeux, soit les sites déshydrogénés présentant alors des liaisons pendantes,
- la description détaillée de la désorption de H_2 grâce à l'évaluation de différentes barrières d'activation selon l'influence du substrat
- l'évaluation, dans la loi cinétique traduisant la désorption, du facteur pré-exponentiel optimal,
- la considération la plus réaliste possible de la surface de dépôt lors du régime de croissance.

L'ensemble de ces points forts va nous permettre d'utiliser le modèle multi-échelles à des fins d'optimisation du procédé de dépôt des nanoplots. Rappelons que les visées de l'application réclament des dépôts uniformes, reproductibles qui nécessitent la maîtrise de la densité et de la taille des nanoplots. Nos perspectives de travail à court terme sont alors la validation du modèle présenté pour les dépôts à faibles températures et fortes pressions. Puis, également à court terme, nous envisageons de proposer un procédé de dépôt en deux étapes à partir de silane, dont les conditions opératoires auront été optimisées par simulation, pour permettre l'élaboration de nanoplots de manière reproductible avec dans une certaine mesure le contrôle de la densité et de la taille des nanoplots.

Notre travail de thèse visait avant tout à une meilleure compréhension des mécanismes de nucléation. Ceci est directement lié au fait que nous avons utilisé la DFT pour déterminer les lois cinétiques des premiers instants. Nous avons donc, de fait traité la croissance de façon moins précise. C'est logiquement cette partie de notre étude qui présente le plus de points faibles et fait l'objet de perspectives d'amélioration.

Tout d'abord, la coalescence devrait être modélisée, sans doute par la mise en place de critères d'occupation surfacique, pour mieux rendre compte de la surface offerte au dépôt pendant cette phase et limiter voire stopper la nucléation, du fait de l'existence de la zone de capture.

Ensuite, les clusters d'atomes formant le substrat modélisables en DFT n'ont pas une taille suffisante pour étudier l'ensemble des mécanismes de croissance. Une approche mésoscopique, à l'échelle de la centaine de nanomètres, de type Monte Carlo, permettrait sans doute de progresser dans l'étude des mécanismes de croissance et dans la mise en place de cinétiques intrinsèques. La possibilité de chimisorption entre des atomes déjà déposés et le substrat pourrait ainsi être plus précisément analysée pour rendre compte de la forme hémisphérique des nanoplots et de la surface occupée par les nanoplots en croissance sur les wafers. Une implémentation des cinétiques ainsi obtenues dans un modèle multi-échelles du type de celui que nous avons mis en place sur la base de Fluent, à l'échelle du procédé industriel, permettrait de la même façon une comparaison avec des données expérimentales à des fins de validation.

Ceci constitue la perspective majeure de notre étude à moyen terme.

Le fait d'utiliser un modèle continu (de type Fluent) pour représenter des phénomènes par essence discontinus, n'est pas non plus une situation idéale. Pour pallier à cet inconvénient et progresser encore dans la représentation des phénomènes en jeu, on peut alors

penser à utiliser les champs de concentration locaux issus de Fluent comme conditions d'entrée d'un modèle de type Monte Carlo. Ce modèle probabiliste pourrait simuler les mécanismes en jeu de façon plus réaliste, en considérant par exemple, des phénomènes de physisorption, de diffusion de surface des espèces adsorbées et de chimisorption par type de précurseur et par type de sites de surface. Les schémas mécanistiques et cinétiques en jeu pourraient être très complets et donc très complexes, mais la puissance de calcul des ordinateurs toujours croissante devrait permettre ce type d'approches dans les années à venir.

De même, les progrès à venir dans la caractérisation expérimentale de la matière à l'échelle du nanomètre devrait permettre à moyen terme de se constituer une base de données expérimentale plus riche et plus précise que celle dont nous avons disposée. La validation des modèles pourrait ainsi être notablement améliorée.

En conclusion, il nous est apparu que l'utilisation originale que nous avons faite de la chimie quantique, associée à des données expérimentales et à un modèle de procédé est un outil qui permet de répondre à de nombreuses questions pour l'élaboration de matériaux de tailles nanométriques. La mise en œuvre de ce type de modélisation multi-échelles constitue une voie privilégiée pour l'amélioration et le développement de procédés et de matériaux innovants.

Annexe

Annexe A

Lois cinétiques homogènes additionnelles

1 Mécanisme de Ho et al.

- Lois cinétiques homogènes :

Réactions	A	β	E_a	a	T^{***}	T^{*}	T^{**}
SiH_4 (+M) ↔ SiH_2 + H_2 (+M)	$3{,}12.10^{9}$	1,7	54710				
Paramètres de TROE, limite faibles pressions	$5{,}21.10^{29}$	-3,54	57550	-0,4984	888,3	209,4	2760
Si_2H_6 (+M) ↔ SiH_4 + SiH_2 (+M)	$1{,}81.10^{10}$	1,7	50203				
Paramètres de TROE, limite faibles pressions	$5{,}09.10^{53}$	-10,37	56034	$4{,}375.10^{-5}$	438,5	2726	438,2
Si_2H_6 (+M) ↔ H_2 + H_3SiSiH (+M)	$9{,}09.10^{9}$	1,8	54197				
Paramètres de TROE, limite faibles pressions	$1{,}94.10^{44}$	-7,77	59023	-0,1224	793,3	2400	11,39
Si_3H_8 + (M) ↔ SiH_2 + Si_2H_6 (+M)	$6{,}97.10^{12}$	1	52677				
Paramètres de TROE, limite faibles pressions	$1{,}73.10^{69}$	-15,07	60491	$-3{,}47.10^{-5}$	442	2412	128,3
Si_3H_8 + (M) ↔ SiH_4 + H_3SiSiH (+M)	$3{,}73.10^{12}$	1	50850				
Paramètres de TROE, limite faibles pressions	$4{,}36.10^{76}$	-17,26	59303	0,4157	365,3	3102	9,72
H_3SiSiH (+M) ↔ H_2SiSiH_2 (+M)	$2{,}54.10^{13}$	-0,2	5381				
Paramètres de TROE, limite faibles pressions	$1{,}1.10^{33}$	-5,76	9152	-0,4202	214,5	103	136,3
H_3SiSiH + H_2 ↔ SiH_2 + SiH_4	$9{,}41.10^{13}$	0	4092,3				
Réaction inverse	$9{,}43.10^{10}$	1,1	5790,3				
H_3SiSiH + SiH_4 ↔ Si_2H_6 + SiH_2	$1{,}73.10^{14}$	0,4	8898,7				
Réaction inverse	$2{,}65.10^{15}$	0,1	8473,4				
H_3SiSiH (+M) ↔ Si + SiH_4 (+M)	$1{,}42.10^{13}$	0,54	57548				
Paramètres de TROE, limite faibles pressions	$2{,}35.10^{42}$	-7,42	60957	0,5336	629,2	2190	626,5
Si + Si_2H_6 ↔ SiH_2 + H_3SiSiH	$1{,}3.10^{15}$	0	12600				

Tableau A.1 : Mécanisme réactionnel en phase homogène de Ho *et al.* [64].

Les lois cinétiques sont de la forme :

k_{high} *ou* $k_{low} = A \times T^{\beta} \times e^{\frac{-E_a}{RT}}$ en s^{-1}, où A est en s^{-1} ou $mol.cm^{-3}.s^{-1}$, β est une constante et E_a représentent l'énergie d'activation de la réaction en kcal/mol. (A.1)

Les paramètres de TROE sont utilisés avec les relations suivantes :

Calcul de la constante de vitesse à basse pression k_{low} ou de la constante de vitesse à haute pression k_{high}

$$k_{high} = k_{low} \times \left(\frac{P_r}{1+P_r} \right) \times F \tag{A.2}$$

Avec :

$$P_r = \frac{k_{low} \times [M]}{k_{high}}$$ où [M] représente la concentration de l'espèce diluante (appelé « tiers corps » dans leur étude) (A.3)

Ensuite, la fonction F est calculée de la manière suivante :

$$\log F = \left\{ 1 + \left[\frac{\log P_r + c}{n - d \times (\log P_r + c)} \right]^2 \right\}^{-1} \times \log F_{cent} \tag{A.4}$$

Avec

$$F_{cent} = (1-\alpha) e^{-\frac{T}{T^{**}}} + \alpha \times e^{-\frac{T}{T^{***}}} + e^{-\frac{T^*}{T}} \tag{A.5}$$

Et

$$c = -0,4 - 0,67 \times \log F_{cent} \tag{A.6}$$

$$n = -0,75 - 1,27 \times \log F_{cent} \tag{A.7}$$

$$d = 0,14 \tag{A.8}$$

Dans nos conditions opératoires de pressions, c'est-à-dire dans la zone limite de basse pression, en utilisant les paramètres de Ho *et al.*, les cinétiques que nous trouvons sont en accord avec celles provenant des lois issues de Communal et Cordier, présentées au premier chapitre, partie 3, pour des pressions totales inférieures à 1 Torr. Par exemple, nous pouvons observer sur la Fig.A.1, que la concentration molaire de l'azote correspondant à une dilution à 80 % du silane donne une vitesse de décomposition du silane pour sa réaction de pyrolyse (premiers paramètres du tableau A.1) de l'ordre de 1,1.10-10 $kmol.m^{-3}.s^{-1}$. Ici, l'azote n'influe donc pas sur la décomposition du silane. En effet, la réaction de pyrolyse ne nécessite pas, dans notre gamme de pression, de considérer l'influence du gaz diluant.

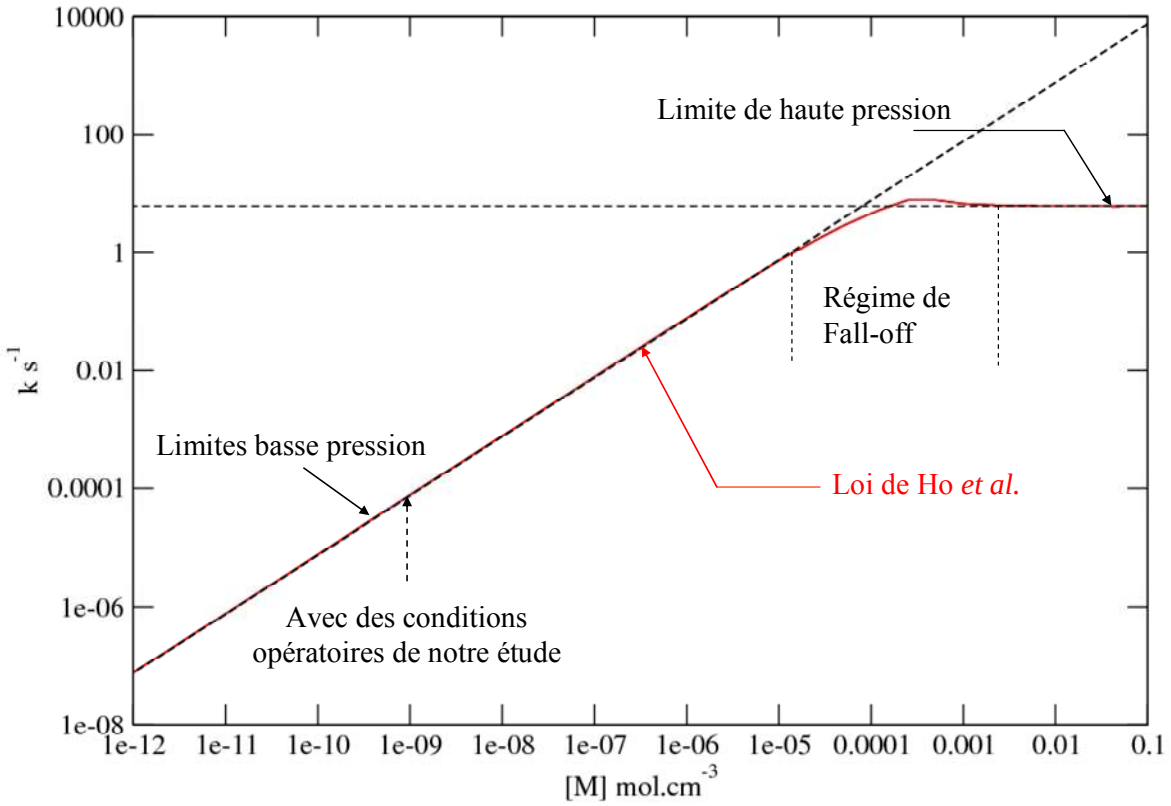


Figure A.1 : Vitesse de décomposition en (s^{-1}), en fonction de la concentration molaire du gaz diluant, ici l'azote, [M] en $mol.cm^{-3}$, environ égale à 1.10^{-9} $mol.cm^{-3}$ à la température de 600°C.

2 Mécanisme de Weerts et al.

Réactions	Constantes de décomposition (s^{-1})	Constantes de formation ($m^3.mol^{-1}.s^{-1}$)
$SiH_4 \leftrightarrow SiH_2 + H_2$	$k_d = 1,28.10^{10} \times e^{\frac{-215,8.10^3}{RT}}$	A déduire de la vitesse de décomposition
$Si_2H_6 \leftrightarrow SiH_2 + SiH_4$	$k_d = 3,53.10^{9} \times e^{\frac{-163,3.10^3}{RT}}$	
$Si_2H_6 \leftrightarrow H_3SiSiH + H_2$	$k_d = 9,68.10^{9} \times e^{\frac{-180,6.10^3}{RT}}$	
$H_3SiSiH \leftrightarrow H_2SiSiH_2$	$k_d = 6,02.10^{4} \times e^{\frac{-4,2.10^3}{RT}}$	

Tableau A.2 : Mécanisme réactionnel en phase homogène de Weerts *et al.* [65].

Bibliographie

[1] G. E. Moore, “Cramming more components onto integrated circuits”, Electronics, vol.38 (8), 1965.

[2] L. Manchanda, M.D. Morris, M.L. Green, R.B. van Dover, F. Klemens, T.W. Sorsch, P.J. Silverman, G. Wilk, B. Busch et S. Aravamudhan, “Multi-component high-K gate dielectrics for the silicon industry”, Microelectronic Engineering, vol.59, 351-359, 2001.

[3] Y. Kamata, “High-k/Ge MOSFETs for future nanoelectronics”, Materials Today, vol.11 (1-2), 30-38, 2008.

[4] R. Chau, J. Brask, S. Datta, G. Dewey, M. Doczy, B. Doyle, J. Kavalieros, B. Jin, M. Metz, A. Majumdar et M. Radosavljevic, “Application of High-κ Gate Dielectrics and Metal Gate Electrodes to enable Silicon and Non-Silicon Logic Nanotechnology”, Components Research, Technology and Manufacturing Group, Intel Corporation, 2005. http://www.intel.com/technology/silicon/high-k.

[5] A. Asenov, “Random dopant induced threshold voltage lowering and fluctuations in sub-0.1 µm MOSFET’s: A 3-D “atomistic” simulation study”, IEEE Trans. Electron. Devices, vol.45 (12) 2505-2513, 1998.

[6] S. Barraud, P. Dollfus, S. Galdin et P. Hesto, “Short-range and long-range Coulomb interactions for 3D Monte Carlo device simulation with discrete impurity distribution”, Solid-State Electron., vol.46 (7) 1061-1067, 2002.

[7] S. Tiwari, F. Rana, H. Hanafi, A. Hartstein, E.F. Crabbé et K. Chan, “A silicon nanocrystals based memory”, Applied Physics Letters, vol.68 (10), 1377-1379, 1996.

[8] C.J. Gorter, “A possible explanation of the increase of the electrical resistance of thin metal films at low temperatures and small field strengths”, Physica, vol.17, 777-780, 1951.

[9] Y. Shi, H.G. Yang, J. Lv, L. Pu, R. Zhang, B. Shen et Y.D. Zheng, “Silicon nanocrystal memories”, Solid-State and Integrated Circuits Technology, 2004. Proceedings. 7th International Conference on, vol.2, 881-884, 2004.

[10] N. Buffet, P. Mur, B. De Salvo et M.N. Séméria, “Silicon nano-crystals precipitation in a SiO_2 matrix elaborated from the decomposition of LPCVD SiO_x”, IEEE-NANO 2002, Proceedings of the 2002 2nd IEEE Conference on Nanotechnology, 269-272, 2002.

[11] M.L. Ostraat, J.W. De Blauwe, M.L. Green, L.D. Bell, H.A. Atwater et R.C. Flagan, “Ultraclean Two-Stage Aerosol Reactor for Production of Oxide-Passivated Silicon Nanoparticles for Novel Memory Devices”, Journal of the Electrochemical Society, vol.148 (5), 265-270, 2001.

[12] M.L. Ostraat, J.W. De Blauwe, M.L. Green, L.D. Bell, M.L. Brongersma, J. Casperson, R.C. Flagan et H.A. Atwater, “Synthesis and characterization of aerosol silicon nanocrystal non-volatile floating-gate memory devices”, Applied Physics Letters, vol.79 (3), 433-435, 2001.

[13] K.W. Guarini, C.T. Black, Y. Zhang, I.V. Babich, E.M. Sikorski, et L.M. Gignac “Low voltage, scalable nanocrystal FLASH memory fabricated by templated self assembly”, Electron Devices Meeting, 2003. IEDM '03 Technical Digest IEEE International, 22.2.1-22.2.4, 2003.

[14] S. Lee, Y.S. Shim, H.Y. Cho, T.W. Kang, D.Y. Kim, Y.H. Lee et K.L. Wang "Fabrication and characterization of silicon-nanocrystal using platinum nanomask", Thin Solid Films, vol. 451-452, 379-383, 2004.
[15] H.O. Pierson, "Handbook of chemical vapor deposition, principles, technology and applications", Noyes Publications, 1992.
[16] H. Shirai, Y. Seri, H. Jia et K. Kurosaki, " Nanocrystalline Silicon Dots Fabricated by Pulse RF Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of $SiCl_4$ and H_2 Mixture", Japanese Journal of Applied Physics, vol.42, L1191-L1194, 2003.
[17] M. Acciarri, S. Binetti, M. Bollani, A. Comotti, L. Fumagalli, S. Pizzini et H. von Känel, "Nanocrystalline silicon film grown by LEPECVD for photovoltaic applications", Solar Energy Materials & Solar Cells, vol.87, 11-24, 2005.
[18] T. Seto, T. Orii, M. Hirasawa et N. Aya, "Fabrication of silicon nanostructured films by deposition of size-selected nanoparticles generated by pulsed laser ablation", Thin Solid Films, vol.437, 230–234, 2003.
[19] M.H. Wu, R. Mu, A. Ueda, D.O. Henderson et B. Vlahovic, " Production of silicon quantum dots for photovoltaic applications by picosecond pulsed laser ablation", Materials Science and Engineering B, vol.116, 273–277, 2005.
[20] N. Uchida, T. Okami, H. Tagami, N. Fukata, M. Mitome, Y. Bando et K. Murakami, "Synthesis of silicon nanocrystals in aluminum-doped SiO_2 film by laser ablation method", Physica E, vol.38, 31–35, 2007.
[21] A. Nakajima, Y. Sugita, K. Kawamura, H. Tomita et N. Yokoyama, "Si quantum dot formation with Low-Pressure Chemical Vapor Deposition", Japanese Journal of Applied Physics, vol.35, L189-L191, 1996.
[22] S. Miyazaki, Y. Hamamoto, E. Yoshida, M. Ikeda et M. Hirose, "Control of self-assembling formation of nanometer silicon dots by low pressure chemical vapor deposition", Thin Solid Films, vol.369, 55-59, 2000.
[23] T. Baron, F. Martin, P. Mur, C. Wyon et M. Dupuy, "Silicon quantum dot nucleation on Si_3N_4, SiO_2 and SiO_xN_y substrates for nanoelectronic devices", Journal of Crystal Growth, vol.209, 1004-1008, 2000.
[24] S. Ecoffey, D. Bouvet, A.M. Ionescu et P. Fazan, "Low-pressure chemical vapour deposition of nanograin polysilicon ultra-thin films", Nanotechnology, vol.13, 290-293, 2002.
[25] F. Mazen, T. Baron, G. Brémond, N. Buffet, N. Rochat, P. Mur, et M. N. Séméria, "Influence of the chemical properties of the substrate on silicon quantum dot nucleation", Journal of The Electrochemical Society, vol.150 (3), G203-G208, 2003.
[26] F. Mazen, T. Baron , G. Brémond, J.M. Hartmann et M.N. Séméria, "Influence of carrier and doping gases on the chemical vapour deposition of silicon quantum dots", Materials Science and Engineering B, vol.101, 164-168, 2003.
[27] F. Mazen, T. Baron, A.M. Papon, R. Truche et J.M. Hartmann, "A two steps CVD process for the growth of silicon nano-crystals", Applied Surface Science, vol.214, 359-363, 2003.
[28] E. Tsoi, P. Normand, A.G. Nassiopoulou, V. Ioannou-Sougleridis, A. Salonidou et K Giannakopoulos, "Silicon nanocrystal memories by LPCVD of amorphous silicon, followed by solid phase crystallization and thermal oxidation", Journal of Physics: Conference Series, vol.10, 31-34, 2005.
[29] I. Brunets, A.A.I. Aarnink, A. Boogaard, A.Y. Kovalgin, R.A.M. Wolters, J. Holleman et J. Schmitz, "Low-temperature LPCVD of Si nanocrystals from disilane and trisilane (Silcore®) embedded in ALD-alumina for non-volatile memory devices", Surface & Coatings Technology, vol.201, 9209-9214, 2007.

[30] V. Cocheteau, E. Scheid, P. Mur, T. Billon et B. Caussat, " Influence of the synthesis conditions of silicon nanodots in an industrial low pressure chemical vapor deposition reactor", Applied Surface Science, vol.254, 2927-2933, 2008.
[31] T. Baron, F. Mazen, J.M. Hartmann, P. Mur, R.A. Puglisi, S. Lombardo, G. Ammendola et C. Gerardi, "Growth and characterization of LPCVD Si quantum dots on insulators", Solid-State Electronics, vol.48, 1503-1509, 2004.
[32] T. Baron, F. Mazen, C. Cusseret, A. Souifi, P. Mur, F. Fournel, M.N. Séméria, H. Moriceau, P. Gentile et N. Magnea, "Nucleation control of CVD growth silicon nanocrystals for quantum devices", Microelectronic Engineering, vol.61-62, 511-515, 2002.
[33] E.F. Vansant, P. Van Der Voort et K.C. Vrancken, "Characterization and chemical modification of the silica surface", Studies in Surface Science and Catalysis, vol.93 (chapitre 1 à 6), 1995.
[34] K. Nakagawa, M. Fukuda, S. Miyazaki et M. Hirose, "Self-assembling formation of silicon quantum dots by low pressure chemical vapor deposition", Material Research Society Symposium Proceeding, vol.452, 243-248, 1997.
[35] F. Mazen, "Etude de la nucleation et de la croissance de nanocristaux de silicium élaborés par dépôt chimique en phase vapeur pour dispositifs nanoélectroniques", thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées Lyon, France, 2003.
[36] A.V. Kiselev, Kolloidn. Zh., vol.2, 17, 1936.
[37] J.H. De Boer, M.E. Hermans et J. Vleeskens, "Chemisorption and Physical Adsorption of Water on Silica:. I,. 11", Koninkl. Ned. Acad. Wetenschap., B, vol.60, 45, 1957.
[38] J.B. Peri et A.L. Hensley, "The Surface Structure of Silica Gel", The Journal of Physical Chemistry, vol.72, 2926-2933, 1968.
[39] F.H. Van Cauwelaert, P.A. Jacobs et J.B. Uytterhoeven, "Identification of the A-Type Hydroxyls on Silica Surfaces", The Journal of Physical Chemistry, vol.76 (10), 1434-1439, 1972.
[40] B.A Morrow et I.A. Cody, "Infrared Spectra of the Isolated Hydroxyl Groups on Silica", The Journal of Physical Chemistry, vol.77 (11), 1465-1469, 1973.
[41] P. Hoffman et E. Knözinger, "Novel aspects of mid and far IR Fourier spectroscopy applied to surface and adsorption studies on SiO/sub 2", Surface Science, vol.188, 181-198, 1987.
[42] D.W. Sindorf et G.E. Maciel, "^{29}Si NMR study of dehydrated/rehydrated silica gel using cross polarization and magic-angle spinning", Journal of American Chemical Society, vol.105 (6), 1487-1493, 1983.
[43] A.A Agzamkhodzhaev, L.T. Zhuravlev, A.V. Kiselev et K.Y. Shengeliya, "Concentration of hydroxyl groups on the surface and in the volume of silicas", Russian Chemical Bulletin, vol.18 (10), 1968-1973, 1969.
[44] L. T. Zhuravlev, "Surface characterization of amorphous silica- a review of work from the former USSR", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol.74, 71-90, 1993.
[45] L. T. Zhuravlev, "The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol.173, 1-38, 2000.
[46] Site internet: "www.en.wikipedia.org/wiki/Transmission_electron_microscopy".
[47] P. Donnadieu, M. Verdier, G. Berthomé et P. Mur, "Imaging a dense nanodot assembly by phase retrieval from TEM images", Ultramicroscopy, vol.100, 79-90, 2004.
[48] P. Donnadieu, F. Roussel, V. Cocheteau, B. Caussat, P. Mur et E. Scheid, "A combined FEG-SEM and TEM study of silicon nanodots assembly", The European Physical Journal Applied Physics, DOI : 10.1051, 2008.

[49] V. Cocheteau, " Synthèse de plots quantiques de silicium par LPCVD pour les nouvelles générations de mémoires non volatiles", thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France, 2005.
[50] G. Nicotra, R.A. Puglisi, S. Lombardo, C. Spinella, M. Vulpio, G. Ammendola, M. Bileci et C. Gerardi, "Nucleation kinetics of Si quantum dots on SiO_2", Journal of Applied Physics, vol.95 (4), 2049-2055, 2004.
[51] Y. Darma, R. Takaoka, H. Murakami et S. Miyazaki, "Self-assembling formation of silicon quantum dots with a germanium core by low-pressure chemical vapour deposition", Nanotechnology, vol.14 (4), 413-415, 2003.
[52] K. Makihara, H. Deki, H. Murakami, S. Higashi et S. Miyazaki, "Control of the nucleation density of Si quantum dots by remote hydrogen plasma treatment", Applied Surface Science, vol.244, 75-78, 2005.
[53] Y. Kajikawa et S. Noda, "Growth mode during initial stage of chemical vapor deposition", Applied Surface Science, vol.245, 281-289, 2005.
[54] J.T. Fitch, "Selectivity Mechanisms in Low Pressure Selective Epitaxial Silicon Growth", Journal of The Electrochemical Society, vol.141 (4), 1046-1055, 1994.
[55] J.L. Regolini, D. Bensahel, J. Mercier et E. Scheid, "Silicon selective epitaxial growth at reduced pressure and temperature", vol.96 (3), 505-512, 1989.
[56] R.A Puglisi, G. Nicotra, S. Lombardo, C. Spinella, G. Ammendola, M. Bileci et C. Gerardi, "Exclusion zone surrounding silicon nanoclusters formed by rapid thermal chemical vapour deposition on SiO_2", Surface Science, vol.550, 119-126, 2004.
[57] M.E. Coltrin, R.J. Kee et J.A. Miller, "A Mathematical Model of Silicon Chemical Vapor Deposition: Further Refinements and the Effects of Thermal Diffusion", Journal of Electrochemical Society, vol.133 (6), 1206-1213, 1986.
[58] M.E. Coltrin, R.J. Kee et G.H. Evans, "A Mathematical Model of the Fluid Mechanics and Gas-Phase Chemistry in a Rotating Disk Chemical Vapor Deposition Reactor", Journal of Electrochemical Society, vol.136 (3), 819-829, 1989.
[59] B.S Meyerson et J.M. Jasinski, "Silane pyrolysis rates for the modelling of chemical vapour deposition", Journal of Applied Physics, vol.61 (2), 785-787, 1987.
[60] C.R. Kleijn, "An mathematical model of the hydrodynamics and gas-phase reactions in a single-wafer reactor", Journal of Electrochemical Society, vol.138 (7), 2190-2200, 1991.
[61] F. Communal-Fayolle, "Analyse et modélisation des dépôts d'oxyde de silicium par procédé LPCVD", thèse de doctorat Institut National Polytechnique de Toulouse, France, 1993.
[62] C. Cordier, "Modélisation des depots LPCVD de SIPOS", these de doctorat Institut National Polytechnique de Toulouse, France, 1996.
[63] C. Cordier, E. Dehan, E. Scheid et P. Duverneuil, "Semi-insulating properties control by CVD process modelling", Materials Science and Engineering B, vol.37, 30-34, 1996.
[64] P. Ho, M.E. Coltrin et W.G. Breiland, "Laser-induced fluorescence measurements and kinetic analysis of Si atom formation in a rotating disk chemical vapour deposition reactor", Journal of Physical Chemistry, vol.98, 10138-10147, 1994.
[65] W.L.M. Weerts, M.H.J.M. de Croon et G.B. Marin, "A laboratory reactor for kinetic studies of gas-solid reactions at low pressures: design and modelling in the presence of irreducible transport phenomena", Chemical Engineering Science, vol.51 (11), 2583-2588, 1996.
[66] R.B. Bird, W.E. Stewart et E.N. Lightfoot, "Transport Phenomena", Wiley International Edition, New-York, 1960.

[67] W.A.P. Claassen, J. Bloem, W.G.J.N. Valkenburg et C.H.J. Van Den Brekel, "The deposition of silicon from silane in a low-pressure hot-wall system", Journal of Crystal Growth, vol.50, 259-266, 1982.
[68] K.F. Jensen et D.B. Graves, "Modeling and Analysis of Low Pressure CVD Reactors", Journal of Electrochemical Society, vol.130 (9), 1950-1957, 1983.
[69] K.F. Roenigk et K.F. Jensen, "Analysis of multicomponent received LPCVD processes", Journal of Electrochemical Society, vol.132, 448-454, 1985.
[70] T.E. Wilke, K.A. Turner et C.G. Takoudis, "Chemical vapor deposition of silicon under reduced pressure in hot-wall reactors", Chemical Engineering Science, vol.41, 643-650, 1996.
[71] R.J. Buss, P. Ho, W.G. Breiland et M.E. Coltrin, "Reactive sticking coefficients for silane and disilane on polycrystalline silicon", Journal of Applied Physics, vol.63 (8), 2808-2819, 1988.
[72] C.R. Kleijn, "A mathematical model of the hydrodynamics and gas-phase reactions in a single-wafer reactor", Journal of Electrochemical Society, vol.138 (7), 2190-2200, 1991.
[73] W.G. Houf, J.F. Grcar et W.G. Breiland, "A model for low pressure chemical vapour deposition in a hot-wall tubular reactor", Materials Science and Engineering B, vol.17, 163-171, 1993.
[74] D.-S. Tsai, T.-C. Chang, W.-C. Hsin, H. Hamamura et Y. Shimogaki, "Surface reaction probabilities of radicals correlated from film thickness contours in silane chemical vapor deposition", Thin Solid Films, vol.411, 177-184, 2002.
[75] V. Cocheteau, B. Caussat, P. Mur, E. Scheid, P. Donnadieu et T. Billon, "LPCVD synthesis of silicon nanodots from silane and for flash memory devices", Electrochemical Society Proceeding, 523-530, 2005.
[76] V. Cocheteau, P. Mur, T. Billon, E. Scheid et B. Caussat, "Development of an original model for the synthesis of silicon nanodots by Low Pressure Chemical Vapor Deposition", Chemical Engineering Journal, vol.140, 600-608, 2008.
[77] FLUENT est un produit de la marque Ansys Inc., Canonsburg, PA, USA, (www.ansys.com) (www.fluent.com).
[78] C.R. Kleijn, "Computational modeling of transport phenomena and detailed chemistry in chemical vapor deposition ± a benchmark solution", Thin Solid Films, vol.365, 294-306, 2000.
[79] W.T. Cheng, H.C. Li et C.N. Huang, "Simulation and optimization of silicon thermal CVD through CFD integrating Taguchi method", Chemical Engineering Journal, vol.137, 603-613, 2008.
[80] R.M. Robertson et M.J. Rossi, "Atom and radical surface sticking coefficients measured using resonance enhanced multiphoton ionization", Journal of Chemical Physics, vol.91 (8), 5037-5049, 1989.
[81] A. Tachibana et T. Yano, "Quantum chemical study of silicon oxide surface reaction with (poly)silane", Applied Surface Science, vol.117-118, 61-66, 1997.
[82] M. Shinohara, Y. Kimura, M. Saito et M. Niwano, "Infrared spectroscopy study of adsorption of silane on Si(001)", Surface Science, vol.502-503, 96-101, 2002.
[83] D.R. Bowler et C.M. Goringe, "An ab initio study of SiH_2 fragments on the Si(001) surface", Surface Science Letters, vol.360, 489-494, 1996.
[84] S. Sriraman, P. Mahalingam, E.S. Aydil et D. Maroudas, "Mechanism and energetics of dimerization of SiH_2 radicals on H-terminated Si(001)-(2×1) surfaces", Surface Science Letters, vol.540, L623-L630, 2003.
[85] A.R. Brown et D.J. Doren, "Dissociative adsorption of silane on the Si(100)-(2×1) surface", Journal of Chemical Physics, vol.110, 2643-2651, 1999.

[86] S.M. Gates, C.M. Greenlief et D.B. Beach, "Decomposition mechanisms of SiH_x species on Si(100)- (2×1)", Journal of Chemical Physics, vol.93 (10), 7493-7503, 1990.
[87] S.M. Gates, C.M. Greenlief, D.B. Beach et P.A. Holbert, "Decomposition of silane on Si(111)-(7×7) and Si(100)-(2×1) surfaces below 500°C", Journal of Chemical Physics, vol.92 (5), 3144-3153, 1990.
[88] D. Kavulak, H.L Heather et I. Harrison, "Nonequilibrium activated dissociative chemisorption : SiH_4 on Si(100)", Journal of Physical Chemistry, vol. 109, 685-688, 2005.
[89] O. Ananyina et O. Yanovsky, "Simulation of SiH_4 adsorption on H/Si(100) surfaces", Thin Solid Films, vol.501, 354-357, 2006.
[90] J.S. Lin et Y.T. Kuo, "Density functional study of silane adsorption onto Si(100) surface", Thin Solid Films, vol.370, 192-198, 2000.
[91] J.-Z. Que, M.W. Radny et P.V. Smith, "Evaluation of different models for the dissociation of silane on the Si(111)-(7×7) surface using the extended Brenner empirical potential", Surface Science, vol.540, 265-273, 2003.
[92] M.L. Wise, B.G. Koehler, P. Gupta, P.A. Coon et S.M. George, "Comparison of hydrogen desorption kinetics from Si(111)7×7 and Si(100)2×1", Surface Science, vol.258, 166-176, 1991.
[93] K.W. Kolasinski, S.F. Shane et R.N. Zare, "Probing the dynamics of hydrogen recombination on Si(100)", Journal of Chemical Physics, vol.95 (7), 5482-5485, 1991.
[94] K.W. Kolasinski, S.F. Shane et R.N. Zare, "Internal-state distribution of recombinative hydrogen desorption from Si(100)", Journal of Chemical Physics, vol.96 (5), 3995-4006, 1992.
[95] J.J. Boland, "Evidence of pairing and its role in the recombinative desorption of hydrogen from the Si(100)-(2×1) surface", Physical Review Letters, vol.67, 1539-1542, 1991.
[96] M.P. D'Evelyn, Y.L. Yang et L.F. Sutcu, "π-bonded dimers, preferential pairing, and first-order desorption kinetics of hydrogen on Si(100)-(2×1)", Journal of Chemical Physics, vol.96 (1), 852-855, 1992.
[97] U. Höfer, L. Li et T.F. Heinz, "Desorption of hydrogen from Si(100)-(2×1) at low coverages: the influence of π-bonded dimers on the kinetics", Physical Review B, vol.45 (16), 9485-9488, 1992.
[98] M.C. Flowers, N.B.H. Jonathan, Y. Liu et A. Morris, "Temperature programmed desorption of molecular hydrogen from a Si(100)-(2×1) surface: Theory and experiment", Journal Chemical Physics, vol.99 (9), 7038-7048, 1993.
[99] M.C. Flowers, N.B.H. Jonathan, Y. Liu et A. Morris, "Response to "Comment on 'Temperature programmed desorption of molecular hydrogen from a Si(100)-(2×1) surface: Theory and experiment' "[J. Chem. Phys. 101, 2648 (1994)]", Journal of Chemical Physics, vol.101 (3), 2650-2651, 1994.
[100] C.J. Wu, I.V. Ionova et E.A. Carter, "Ab initio H_2 desorption pathways for H/Si(100): the role of $SiH_{2(a)}$", Surface Science, vol.295, 64-78, 1993.
[101] Z. Jing et J.L. Whitten, "Theoretical studies of H_2 desorption from Si(100)-(2×1) H", Journal of Chemical Physics, vol.98 (9), 7466-7470, 1993.
[102] Z. Jing et J.L. Whitten, "Multiconfiguration self-consistent-field treatment of H2 desorption from Si(100)-(2×1) H", Journal of Chemical Physics, vol.102 (9), 3867-3872, 1995.
[103] P. Nachtigall, K.D. Jordan et C. Sosa, "Theoretical study of the mechanism of recombinative hydrogen desorption from the monohydride phase of Si(100): The role of defect migration", Journal of Chemical Physics, vol.101 (9), 8073-8081, 1994.

[104] M.R. Radeke et E.A. Carter, "A dynamically and kinetically consistent mechanism for H_2 adsorption/desorption from Si(100)-(2×1)", Physical Review B, vol.54 (16), 11803-11817, 1996.
[105] M.R. Radeke et E.A. Carter, "Ab initio explanation of the apparent violation of detailed balance for H_2 adsorption/desorption from Si(100)", Surface Science, vol.355, L289-L294, 1996.
[106] S. Pai et D. Doren, "First principles calculation of prepairing mechanism for H2 desorption from Si(100)-(2×1)", Journal of Chemical Physics, vol.103 (3), 1232-1234, 1995.
[107] P. J. Hay, R C. Boehm, J.D. Kress et R.L. Martin, "Theoretical studies of H_2 desorption processes in chemical vapor deposition of boron-doped silicon surfaces", Surface Science, vol.436, 175-192, 1999.
[108] P. Kratzer, B. Hammer et J.K. Nørskov, "The coupling between adsorption dynamics and the surface structure: H_2 on Si(100)", Chemical Physics Letters, vol.229, 645-649, 1994.
[109] P. Kratzer, B. Hammer et J.K. Nørskov, "Direct Pathway for sticking/desorption of H_2 on Si(100)", Physical Review B, vol.51 (19), 13432-13440, 1995.
[110] E. Pehlke et M. Scheffler, "Theory of adsorption and desorption of H_2/Si(001)", Physical Review Letters, vol.74 (6), 952-955, 1995.
[111] A. Vittadini et A. Selloni, "Density functional study of H_2 desorption from monohydride and dihydride Si(100) surfaces", Chemical Physics Letters, vol.235, 334-340, 1995.
[112] G. Li, Y.-C. Chang, R. Tsu et J.E. Greene, "Electronic structure of the Si(001)(2×1): H surface and pathway for H_2 desorption", Surface Science, vol.330, 20-26, 1995.
[113] P. Nachtigall et K.D. Jordan, "Barriers for hydrogen atom diffusion on the Si(100)-(2×1) surface", Journal of Chemical Physics, vol.102 (20), 8249-8254, 1995.
[114] P. Nachtigall, K.D. Jordan, A. Smith et H. Jónsson, "Investigation of the reliability of density functional methods: Reaction and activation energies for Si–Si bond cleavage and H_2 elimination from silanes", Journal of Chemical Physics, vol.104 (1), 148-158, 1996.
[115] H.K. Moffat, K.F. Jensen et R.W. Carr, "Estimation of arrhenius parameters for the 1,1 elimination of H_2 from Si_2H_6 and the role of chemically activated disilane in silane pyrolysis", Journal of Physical Chemistry, vol.96 (16), 7695-7703, 1992.
[116] J. Dzarnoski, S.F. Rickborn, H.E. O'Neal et M.A. Ring, "Shock- Induced Kinetics of the Disilane Decomposition and Silylene Reactions with Trimethylsilane and Butadiene", Organometallics, vol.1, 1217-1220, 1982.
[117] Z. Jing et J.L. Whitten, "Pathway of H_2 desorption from dihydride for Si(100)", Physical Review B, vol.48 (23), 17296-17300, 1993.
[118] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë, "Mécanique quantique", Hermann, 1992.
[119] M. Born et J.R. Oppenheimer, "Zur Quantentheorie der Molekeln", Ann Physik, vol.84 (20), 457-484, 1927.
[120] P. Hohenberg, et W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas", Physical Review B, vol.136 (3), 864-871, 1964.
[121] W. Kohn et L.J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", Physical Review A, vol.140 (4), 1133-1138, 1965.
[122] J.P. Perdew et A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems", Physical Review B, vol.23 (10), 5048-5079, 1981.
[123] C. Lee, W. Yang et R.G. Parr, "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density", Physical Review B, vol.37 (2), 785-789, 1988.

[124] R.G. Parr et W. Yang, "Density-Functionnal Theory of Atoms and Molecules", Oxford, Science Publications, 1989.
[125] J.P. Perdew et Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy", Physical Review B, vol.45 (23), 13244-13249, 1992.
[126] A.D. Becke, "Numerical Hartre-Fock-Slater calculations on diatomic molecules", Journal of Chemical Physics, vol.76 (12), 6037-6045, 1982.
[127] A.D. Becke, "Local exchange-correlation approximations and first-row molecular dissociation energies", International Journal of Quantum Chemistry, vol.27 (5), 585-594, 1985.
[128] A.D. Becke, "Completely numerical calculations on diatomic molecules in the local-density approximation", Physical Review A, vol.33 (4), 2786-2788, 1986.
[129] A.D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior", Physical Review A, vol.38, 3098-3100, 1988.
[130] A.D. Becke, "Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction", Journal of Chemical Physics, vol.96 (3), 2155-2160, 1992.
[131] A.D. Becke, "Density-functional thermochemistry. II. The effect of the Perdew-Wang generalized-gradient correlation correction", Journal of Chemical Physics, vol.97 (12), 9173-9177, 1992.
[132] A.D. Becke, "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange", Journal of Chemical Physics, vol.98 (7), 5648-5652, 1993.
[133] A. Estève, M. Djafari-Rouhani, L. Jeloaica et D. Estève, "DFT investigation of $HfCl_4$ decomposition on hydroxylated SiO_2: f rst stage of HfO_2 atomic layer deposition", Computational Material Science, vol.27, 75-80, 2003.
[134] L. Jeloaica, A. Estève, M. Djafari-Rouhani et D. Estève, "DFT study of $HfCl_4$, $ZrCl_4$ and $Al(CH_3)_3$ decomposition on hydroxylated SiO_2: initial stage of high-k atomic layer deposition", Applied Physics Letters, vol.83 (3), 542-544, 2003.
[135] M.K. Weldon, B.B. Stefanov, K. Raghavachari et Y.J. Chabal, "Initial H_2O-induced Oxidation of Si(100)-(2×1)", Physical Review Letters, vol.79 (15), 2851-2854, 1997.
[136] B.B. Stefanov, A.B. Gurevich, M.K. Weldon, K. Raghavachari, et Y.J. Chabal, "Silicon Epoxide: Unexpected Intermediate during Silicon Oxide Formation", Physical Review Letters, vol.81 (18), 3908-3911, 1998.
[137] A. Estève, Y.J. Chabal, K. Raghavachari, M.K. Weldon, K.T. Queeney et M. Djafari-Rouhani, "Water-saturated Si(100)-(2×1): Kinetic Monte Carlo simulations of thermal oxygen incorporation", Journal of Applied Physics, vol.90 (12), 6000-6005, 2001.
[138] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H.Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H. P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, et J.A. Pople, Gaussian 03, Revision B.05, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
[139] R.B. Woodward et R. Hoffman, The Conservation of Orbital Symmetry, Verlag Chemie/ Academic Press, Weinheim (Germany) 1970.

[140] P.V. Danckwerts, “Continuous flow systems; distribution of residence times”, Chemical Engineering Science, vol.2, 2-3, 1953.
[141] S. Carrà et M. Masi, “Kinetic approach to materials synthesis by gas-phase deposition”, Progress in Crystal Growth and Characterization, vol.37, 1-46, 1998.
[142] M.T. Swihart et S.L. Girshick, “Thermochemistry and Kinetics of Silicon Hydride Cluster Formation during Thermal Decomposition of Silane”, Journal of Physical Chemistry B, vol.103, 64-76, 1999.
[143] C. Cavallotti, A. Barbato et A. Veneroni, “A combined three-dimensional kinetic Monte Carlo and quantum chemistry study of the CVD of Si on Si(100) surfaces”, Journal of Crystal Growth, vol.266, 371-380, 2004.
[144] E.J. Davis, “A history and state-of-the-art of accommodation coefficients”, Atmospheric Research, vol.82, 561-578, 2006.
[145] J.C. Maxwell, “On the dynamical theory of gases”, British Association for the Advancement of Science, Report 9, 1859.
[146] J.C. Maxwell, “Illustrations of the dynamical theory of gases: Part I. On the motions and collisions of perfectly elastic spheres”, Philosophical Magazine, vol.19, 19-32, 1860.
[147] J.C. Maxwell, “Illustrations of the dynamical theory of gases: Part II. On the process of diffusion of two or more kinds of moving particles among one another”, Philosophical Magazine, vol.20, 21-37, 1860.
[148] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons, New-York, 1976.
[149] Excel est un produit de la marque Microsoft Corp.

Résumé

L'industrie de la microélectronique est en perpétuelle évolution, surtout concernant la diminution des dimensions des composants. Ainsi, pour les nouvelles générations de mémoires non volatiles Flash, le poly-silicium de la grille flottante pourrait être remplacé par des nanoplots discrets de silicium. L'élaboration de ces nanoplots par LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) à partir de silane SiH_4 sur un substrat amorphe SiO_2 demeure l'une des voies privilégiées par l'industrie.

Le fonctionnement de ce type de mémoires est fortement dépendant des conditions de synthèse des nanoplots de silicium. Ce travail de cette thèse visait donc à améliorer la compréhension des mécanismes de nucléation et de croissance en jeu. Nous avons étudié les premiers instants de la nucléation en chimie quantique, grâce à l'utilisation de la théorie DFT, en considérant l'oxyde de silicium comme surface de dépôt. Des lois cinétiques intrinsèques ont été tirées de ces résultats DFT et elles ont été implémentées dans un modèle de simulation à l'échelle du procédé industriel, sur la base du code de CFD Fluent.

Pour la nucléation, il est apparu que seul le silylène, SiH_2, peut se chimisorber à la surface du substrat. De plus, sa faible concentration et la première désorption de H_2, qui est très lente, expliquent le temps d'incubation. Pour la croissance, le caractère auto-catalytique des dépôts a été expliqué par la contribution très forte du silane au dépôt dès la seconde chimisorption. L'étape limitant la croissance est clairement la désorption de H_2.

La réalisation d'essais expérimentaux et la comparaison avec le modèle multi-échelles issu de notre travail a permis d'expliquer pourquoi les cinétiques classiques de la littérature surestiment la vitesse de dépôt des nanoplots. Il est aussi apparu que la vitesse de dépôt du silicium sur des nanoplots en croissance est plus forte que celle d'un film de silicium continu « épais ». La prise en compte des sites de chimisorption lors des premiers instants et la description détaillée de la désorption de H_2 sont des paramètres clés pour rendre compte du comportement des dépôts de nanoplots de silicium.

Mots clés : LPCVD – Nanoplots – Silicium – Modélisation multi-échelles – DFT – CFD

Abstract

The need of high integrated systems of the everyday life involves a permanent evolution of the microelectronic industry. Integrated circuits involving non volatile Flash memories are good examples of these trends. In this technology, the poly-silicon floating gate could be replaced by a discrete trap floating gate in which discrete traps are made up of silicon nanodots. The synthesis of nanodots by LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) from silane SiH_4 on SiO_2 surfaces remains one of the most promising ways of industrial synthesis.

Despite a huge experimental effort, fundamental understanding of the key mechanisms of nanodots nucleation and growth remains elusive. Here we find the main objectives of the thesis.

For nucleation, our main results reveal that only silylene SiH_2 is involved in the very first steps of nucleation. The incubation time experimentally observed can be explained by the low SiH_2 concentration and the first slow H_2 desorption process. For growth, silane is the main responsible for deposition, which explains the autocatalytic behaviour of silicon deposition. The growth limiting step is clearly the H_2 desorption process.

Comparisons between experimental and multiscale modelling allow to explain why classical kinetics of the literature overestimate nanodots deposition rate. We have found that the silicon deposition rate is higher on nanometer silicon dots than on a continuous silicon film. Key parameters to conveniently model nanodots deposition are good descriptions of the first chemisorption sites and of the H_2 desorption process.

Keywords : LPCVD – Nanodots – Silicon – Multiscale Modelling – DFT – CFD