

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

---

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA



FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR  
DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

**PROJET DE FIN D'ETUDE**  
POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE INDUSTRIELLE  
OPTION : TECHNOLOGIE DES MATERIAUX

**LA MODELISATION DU DEPOT DE SiGe PAR  
CVD**

Présenté par :

**KARA Siefeddine Abed El Malek**

Encadré par :

**Dr. Sofiane Soukane**

SEPTEMBRE 2011

**SEPTEMBRE 2011**



## REMERCIEMENTS

Je remercie **ALLAH** le Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Je remercie mon encadreur Dr. Sofiane SOUKANE, et je lui exprime toute ma reconnaissance pour m'avoir fait bénéficier de ces compétences scientifiques, ses qualités humaines et sa constante disponibilité. Ce travail n'aurait pas été ce qu'il est sans son encadrement.

J'aimerais maintenant exprimer ma plus profonde gratitude à mes professeurs de département de chimie industrielle pour l'ensemble des connaissances et compétences que vous m'avez apportées au cours de ma formation, et particulièrement notre responsable de Master Madame BOUCHNAFA.

Mes remerciements s'adressent également à l'équipe administrative du département particulièrement le chef du département Monsieur Mohamed HOUARI pour son support administratif constant.

Enfin, je remercie Mme KALOUNE ingénieur au CDTA pour m'avoir accueilli et fait visiter la centrale technologique. Je n'oublie pas mes amis pour les « fous rires » lors de nos pauses, merci les gars.

Cette page serait incomplète sans les remerciements à mes proches. Bien évidemment, je remercie mes parents, de m'avoir constamment soutenu dans ce long apprentissage universitaire et pour leurs enseignements qui ont fait de moi ce que je suis aujourd'hui.

## **RESUME**

Aujourd'hui, les procédés de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sont devenus incontournables dans la fabrication des composants électroniques. La connaissance de la thermodynamique, les cinétiques de réaction, les caractéristiques d'écoulement et de transport de masse aident à la miniaturisation des composants. L'objectif de cette thèse est la modélisation des réacteurs de CVD à l'aide d'un code de calcul commercial. L'outil mathématique a été utilisé pour traiter le dépôt de SiGe à partir d'un mélange de dichlorosilane et de germane. Le modèle proposé est basé sur une pyrolyse des deux réactifs dans l'enceinte réactionnelle et leur décomposition sur la surface de la plaquette. Une étude aérodynamique et thermique du réacteur est effectuée avec une analyse de la distribution des espèces chimiques et de la vitesse de dépôt. L'influence de la pression totale, de la température et de la composition du mélange réactif à l'entrée du réacteur est présentée.

Mot clés : CVD, SiGe, Modélisation, CFD.

## **ABSTRACT**

Today, the processes of chemical vapor deposition (CVD) have become essential in the manufacture of electronic components. Knowledge of thermodynamics, reaction kinetics, flow characteristics and mass transit aid in the miniaturization of components. The objective of this thesis is the modeling of CVD reactors using a commercial computer code. The mathematical tool was used to treat the SiGe deposition from a mixture of dichlorosilane and germane. The proposed model is based on pyrolysis of the two reactants in the reaction chamber and their decomposition on the surface of the wafer. A study of aerodynamic and thermal reactor is performed with an analysis of the distribution of chemical species and the deposition rate. The influence of the total pressure, temperature and composition of the reaction mixture at the reactor inlet is presented.

Key words: CVD, SiGe, Modelling, CFD.

## **TABLE DES MATIERES**

<b>CHAPITRE I. INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>6</b>
<b>CHAPITRE II. ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>10</b>
<b>II.1 INTRODUCTION</b>	<b>11</b>
<b>II.2 PRÉSENTATION DE L'OPÉRATION DE CVD</b>	<b>11</b>
<b>II.3 STRUCTURE DES DÉPÔTS</b>	<b>12</b>
<b>II.4 DEPOT DE L'ALLIAGE SILICIUM-GERMANIUM</b>	<b>13</b>
II.4.1 Paramètre de maille	13
<b>II.5 LES REACTEURS DE CVD</b>	<b>14</b>
II.5.1 Les réacteurs à murs froids	14
II.5.2 Les réacteurs à murs chauds	15
<b>II.6 MISE EN EQUATION DES PHENOMENES DANS LES REACTEURS DE CVD</b>	<b>16</b>
II.6.1 La théorie des milieux continus	16
II.6.2 Compressibilité du milieu	17
II.6.3 Equations générales	17
<b>II.7 CINETIQUE INTRINSEQUE</b>	<b>19</b>
II.7.1 Réactions en phase gazeuse	19
II.7.2 Phénomènes de surface	20
<b>II.8 CONCLUSION</b>	<b>20</b>
<b>CHAPITRE III. MODELISATION DES REACTEURS CVD PAR CFD</b>	<b>22</b>
<b>III.1 INTRODUCTION</b>	<b>23</b>
<b>III.2 MODELISATION DES REACTEURS DE CVD</b>	<b>23</b>
<b>III.3 PRESENTATION DES OUTILS DE CALCUL</b>	<b>24</b>
III.3.1 Le préprocesseur GAMBIT	24
III.3.2 Le code de calcul FLUENT	24
III.3.3 Le post-processeur TECPLOT	25

<b>III.4</b>	<b>EVALUATION DES PROPRIETES PHYSIQUES</b>	<b>25</b>
III.4.1	La masse volumique	25
III.4.2	La viscosité	25
III.4.3	La conductivité thermique	26
III.4.4	La diffusivité moléculaire	26
<b>III.5</b>	<b>CONCLUSION</b>	<b>27</b>
 <b>CHAPITRE IV. ETUDE DU DEPOT DE SIGE A PARTIR DE DICHLOROSILANE ET DE GERMANE</b>		<b>28</b>
<b>IV.1</b>	<b>INTRODUCTION</b>	<b>29</b>
<b>IV.2</b>	<b>PRESENTATION DE LA GEOMETRIE DU REACTEUR</b>	<b>29</b>
<b>IV.3</b>	<b>LE MODELE CHIMIQUE</b>	<b>30</b>
IV.3.1	L'épitaxie à partir DCS	30
IV.3.2	L'épitaxie à partir de GeH <sub>4</sub>	36
<b>IV.4</b>	<b>CONCLUSION</b>	<b>37</b>
 <b>CHAPITRE V. RESULTATS DE SIMULATION</b>		<b>38</b>
<b>V.1</b>	<b>SIMULATION</b>	<b>39</b>
V.1.1	Simplification de la géométrie	39
<b>V.2</b>	<b>ANALYSE AERODYNAMIQUE</b>	<b>42</b>
<b>V.3</b>	<b>ANALYSE DE LA TEMPERATURE</b>	<b>43</b>
<b>V.4</b>	<b>ANALYSE DES ESPECES CHIMIQUES</b>	<b>44</b>
<b>V.5</b>	<b>ANALYSE DE LA VITESSE DE DEPOT</b>	<b>46</b>
<b>V.6</b>	<b>CONCLUSION</b>	<b>51</b>
 <b>CHAPITRE VI. CONCLUSION GENERALE</b>		<b>52</b>

# **CHAPITRE I. INTRODUCTION GENERALE**



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

C'est pourquoi, l'industrie des semi-conducteurs a connu une décennie particulièrement mouvementée, principalement due aux variations des conjonctures économiques passées. En effet, le développement et la production des composants sont en partie dictés par la forte croissance des différentes activités liées au marché des semi-conducteurs. Par exemple, le développement du multimédia domestique entraîne la demande de réalisation de nouvelles générations de composants qui doivent répondre aux besoins croissants de capacité de calcul, de traitement du signal et de communication. Un autre exemple où le facteur économique influe sur le choix du développement technologique, est illustré par les technologies mobiles. Celles-ci permettent le développement de nouveaux services tels que l'internet mobile (Wifi), le MMS (Multimedia Messaging Services) ou encore la généralisation de la géolocalisation. Ces services utilisent de nouvelles plateformes multimédias mobiles qui défient les concepteurs de composants car il faut, dans ces plateformes, augmenter la capacité de calcul des dispositifs tout en diminuant la consommation électrique. Malgré ces rebondissements, la tendance qui rythme l'industrie des

semi-conducteurs depuis ses débuts se poursuit avec la diminution des dimensions caractéristiques des composants, toujours dictée par la loi de Moore. Cette diminution de la taille des composants permet par ailleurs d'augmenter la densité d'intégration qui, associée à l'augmentation de la surface des plaques sur lesquelles sont réalisées les puces électroniques, permet une diminution continue des coûts de production. C'est pourquoi, aujourd'hui, les composants électroniques sont massivement intégrés dans presque tous les produits de la vie courante.

Les transistors CMOS (Metal Oxide Semiconductor) et HBT (Heterojunction Bipolar Transistor) constituent les piliers de l'industrie de la microélectronique et sont présents dans la majorité des dispositifs de notre entourage. D'un point de vue technologique, l'amélioration des performances de ces composants se base sur la diminution de leurs dimensions caractéristiques. La dimension caractéristique des dispositifs les plus avancés produits en milieu industriel atteint aujourd'hui la vingtaine de nanomètres (22-28nm) avec une densité d'intégration de  $10^9$  composants par  $\text{cm}^2$ . A cette échelle, les composants atteignent leur limite de faisabilité et leur limite de fonctionnement. C'est pourquoi les technologies nécessaires à l'élaboration de ces composants se complexifient. En effet, d'une part la réalisation des composants avancés nécessite l'introduction de nouveaux matériaux (haute constante diélectrique) plus performants que la silice et d'autre part la réalisation d'objets de petite dimension implique une augmentation certaine du nombre d'étapes de fabrication. C'est pourquoi, il est nécessaire de développer de nouveaux procédés, comme illustré dans le cas de l'épitaxie. Ainsi, par ce que les techniques de dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition – CVD) sont devenues de plus en plus performantes, elles offrent aujourd'hui de nombreuses solutions technologiques pour la réalisation des composants les plus avancés. En effet, il est possible de réaliser des dépôts de films cristallins de faible épaisseur (~2nm) avec une excellente homogénéité et ce sur les lignes de production les plus modernes (300mm). Ces dépôts sont réalisés à basse température ce qui permet par ailleurs de limiter le budget thermique que reçoit la plaque et ainsi conserver l'architecture du futur composant.

L'évolution fulgurante de la puissance et de la capacité des ordinateurs ces dix dernières années permet aujourd'hui une résolution des équations différentielles pour des problèmes complexes (géométrie complexe, couplage de transfert, quantité de mouvement, chaleur, matière, réactions...) dans des temps raisonnables et avec des coûts abordables. Dans

ce cadre, les réacteurs de CVD largement utilisés ont été étudiés dans le plus grand détail. Les phénomènes complexes mis en jeu dans ces réacteurs peuvent aujourd'hui être prédits par des outils de simulation.

L'objet de ce travail porte sur la modélisation des réacteurs de CVD à l'aide d'un code de dynamique de fluide computationnelle (Computational Fluid Dynamics – CFD) pour le dépôt de SiGe. L'intérêt du SiGe réside dans la fabrication des transistors bipolaires (HBT) pour des applications d'amplification RF par exemple, où il occupe le tiers voire le quart de la surface requise par un CMOS. De surplus, il est naturellement intégrable dans une ligne de technologie CMOS comparé à l'arsenure de gallium (AsGa) qui lui contamine la ligne de production.

**CHAPITRE II. ANALYSE  
BIBLIOGRAPHIQUE**

## II.1 INTRODUCTION

Différentes spécialités s'unissent pour faire de la CVD une opération unitaire assez complexe. Dans ce chapitre nous dégagerons les idées de base nécessaire à la compréhension de la CVD, et quelques éléments permettant une première analyse d'un système donné. Nous commencerons par une brève définition du dépôt chimique en phase vapeur.

La structure des films à élaborer a une grande importance. Elle est fonction des conditions opératoires d'élaboration, nous donnons quelques éléments sur l'influence de la température de dépôt sur la structure de la couche déposée.

Dans un second temps, nous présenterons brièvement les différentes géométries de réacteurs CVD et les applications qui leurs sont associées. Nous les comparerons ensuite en faisant ressortir les avantages et les inconvénients de chacun d'eux. Enfin nous aborderons l'optimisation des phénomènes mis en jeu dans ces réacteurs. Le manque d'information sur les aspects cinétiques nous pousse à détailler quelques points, en l'occurrence l'estimation des constantes cinétiques à l'aide de principes thermodynamiques.

## II.2 PRÉSENTATION DE L'OPÉRATION DE CVD

La CVD utilise des vapeurs chimiquement réactives pour synthétiser un film solide. Elle met en jeu de nombreux phénomènes, à savoir (figure II.1) :

- écoulement gazeux,
- réactions en phase gazeuse avec production d'espèces intermédiaires,
- adsorption - désorption à proximité des surfaces solides,
- diffusion en surface et intégration à la structure cristalline.

L'énergie nécessaire pour les réactions est généralement apportée par des sources thermiques. Un système de CVD est alors tout simplement un réacteur chimique, dans lequel les vitesses d'écoulement, la cinétique, la concentration des différents réactifs, et la température tout au long du substrat doivent être minutieusement maîtrisés, afin d'obtenir des films uniformes. Enfin la structure de film doit être contrôlée. Pour le dépôt d'un cristal donné, les espèces réactives doivent être transportées jusqu'à la surface solide, puis incorporées dans le cristal. La vitesse de dépôt est également fonction de la composition de la phase gazeuse, de la pression du système, de la température, et de l'orientation du substrat.

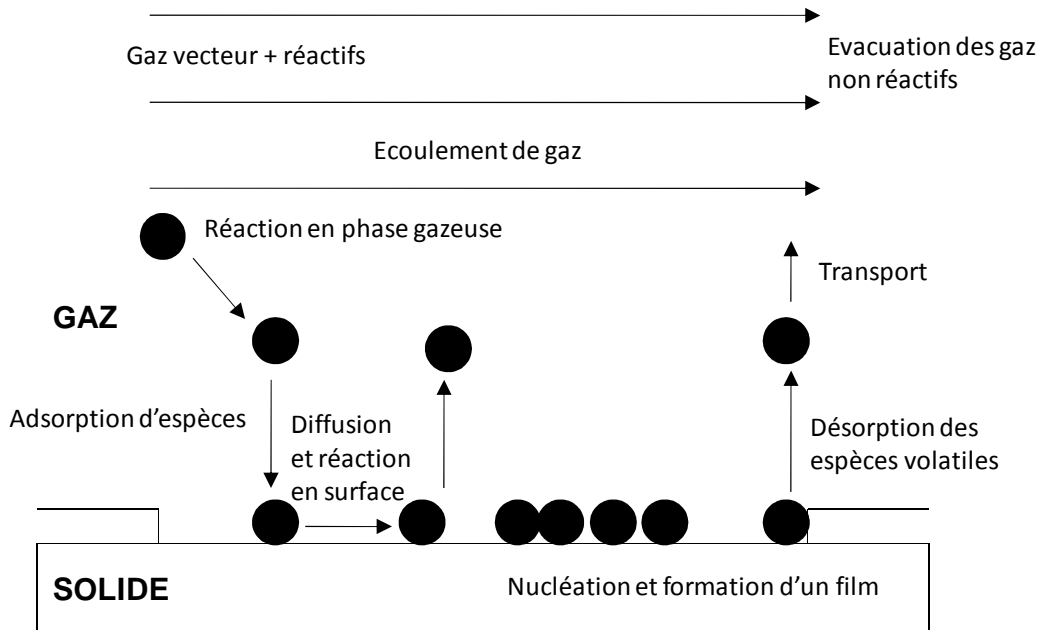


Figure II.1 - Formation d'un film par CVD.

### II.3 STRUCTURE DES DÉPÔTS

Les dépôts peuvent être monocristallins (épitaxie), polycristallins ou amorphes suivant les conditions opératoires utilisées. Le dépôt épitaxié est une addition ordonnée d'atomes sur une structure monocristalline régulière. On parle d'homoépitaxie si le dépôt et le substrat sont de la même nature et d'hétéroépitaxie dans le cas contraire. Pour que la croissance ait lieu, il faut que certaines espèces de la phase gazeuse s'adsorbent sur la surface du substrat (figure II.2). Les différentes vibrations leur permettent de migrer sur la surface, on parle alors de diffusion à la surface.

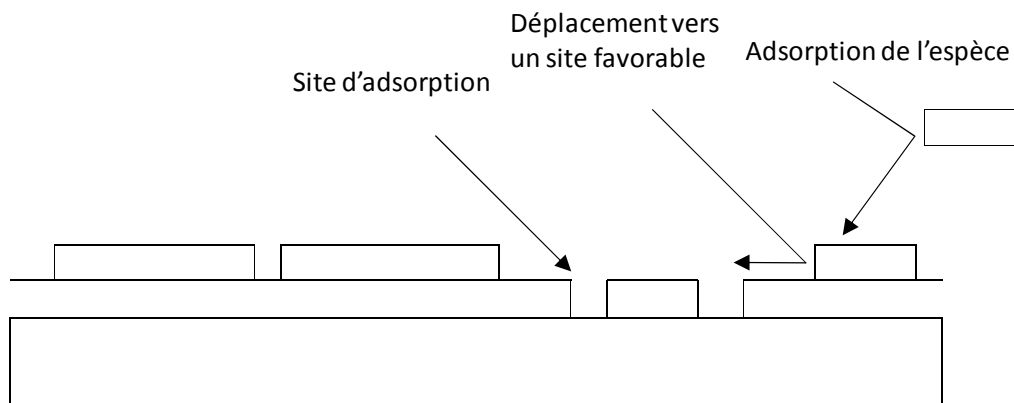


Figure II.2 - Formation d'un film monocristallin.

A la limite de la structure monocristalline arrive une structure polycristalline. Elle résulte d'une probabilité pour les espèces adsorbées de se rassembler pour former un noyau stable pour que les espèces s'incorporent dans la structure cristalline. Une concentration élevée d'espèces adsorbées et une faible mobilité en surface favorise la formation du noyau et donc la structure polycristalline. Si la mobilité en surface est encore plus faible la structure amorphe sera obtenue, ne représentant aucune régularité cristalline.

## II.4 DEPOT DE L'ALLIAGE SILICIUM-GERMANIUM

L'épitaxie de l'alliage silicium-germanium ( $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ) sur un substrat de silicium est le parfait exemple d'hétéro-épitaxie, procédé conditionné par des paramètres plus nombreux qu'en homoépitaxie. Lors du dépôt, il faut en effet étudier la compatibilité des deux matériaux en tenant compte de leurs propriétés intrinsèques. Parmi ces propriétés, on note le paramètre de maille qui influe sur la qualité cristalline du film.

### II.4.1 Paramètre de maille

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

$$a_{\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x} = a_{\text{Si}} + (a_{\text{Ge}} - a_{\text{Si}})x \quad (.1)$$

Ou par une loi parabolique plus précise déterminée par Dismukes [1] :

$$a_{\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x} = 5.431 + 0.2x + 0.027x^2 \quad (.2)$$

Lors des épitaxies de l'alliage  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  sur une surface de silicium, le désaccord de maille  $f_m(x)$  ou « misfit » entre les deux matériaux est donné par la relation :

$$f_m(x) = \frac{(a_{\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x} - a_{\text{Si}})}{a_{\text{Si}}} \quad (.3)$$

On constate donc que le désaccord de maille augmente avec la teneur en germanium. On peut bien évidemment étendre cette loi lors de dépôts d'un alliage  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  sur une couche de  $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$  en remplaçant les termes correspondants dans les équations ( .1) et ( .2). Du fait du plus grand paramètre de maille du germanium, les alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  épitaxiés sur une surface de silicium sont contraints : le  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  est alors en compression sur le substrat. Au delà d'une certaine épaisseur, les contraintes emmagasinées dans la couche épitaxiée deviennent trop importantes provoquant ainsi le relâchement de celle-ci, c'est le phénomène de relaxation.

## II.5 LES REACTEURS DE CVD

Habituellement, les réacteurs de CVD sont classés en deux grandes familles en fonction du mode de fonctionnement [2, 3] :

- Les réacteurs à mur froids.
- Les réacteurs à mur chauds.

### II.5.1 Les réacteurs à murs froids

Parmi les réacteurs à murs froids, plusieurs géométries sont utilisées. Le réacteur horizontal (figure II.3) est sûrement le réacteur le plus ancien, opérant à l'origine avec un support incliné sur lequel étaient posés les substrats.

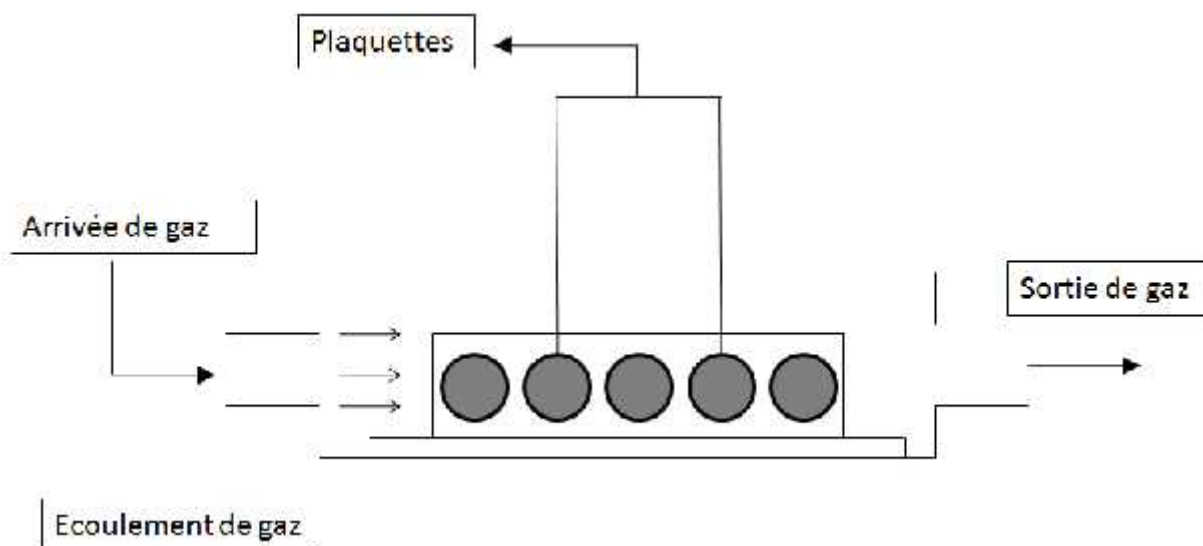


Figure II.3 - Le réacteur horizontal.

Au début des années quatre vingt, deux nouvelles géométries de réacteurs à murs froids sont apparues : le réacteur à barillet et le réacteur pancake. Le réacteur à barillet



reprend le principe du réacteur horizontal, du moins sur une face de barillet où la surface offerte à l'écoulement est également modifiée par une inclinaison du porte-substrat. Le réacteur pancake est aussi classé parmi les réacteurs verticaux, car l'écoulement des gaz est vertical, tout du moins à l'entrée. Les supports dans ces deux réacteurs sont mis en mouvement de rotation pour augmenter l'uniformité de l'épaisseur du dépôt. Le dépôt de films épitaxiés est généralement effectué dans des réacteurs à murs froids, pour prévenir une nucléation homogène dans la phase gazeuse plus difficile à éviter à haute température [4]. Cette nucléation mène en général à des réactions de polymérisation causant l'apparition de poudres qui se déposent sur la plaquette.

### II.5.2 Les réacteurs à murs chauds

Le réacteur à murs chauds qui a une grande importance industrielle est le réacteur tubulaire qui permet de traiter plus d'une centaine de plaquettes à la fois (figure II.4). Ce type de réacteur fonctionne à basse pression (Low Pressure Chemical Vapor Deposition - LPCVD) pour améliorer l'uniformité de dépôt en augmentant le transfert par diffusion. Il est principalement utilisé pour l'oxydation humide ou sèche.

La longueur du réacteur tubulaire horizontal et de la charge utilisée présentent un inconvénient en terme d'appauvrissement en réactifs le long de la direction de l'écoulement, ce qui engendre une baisse de l'uniformité axiale [5].

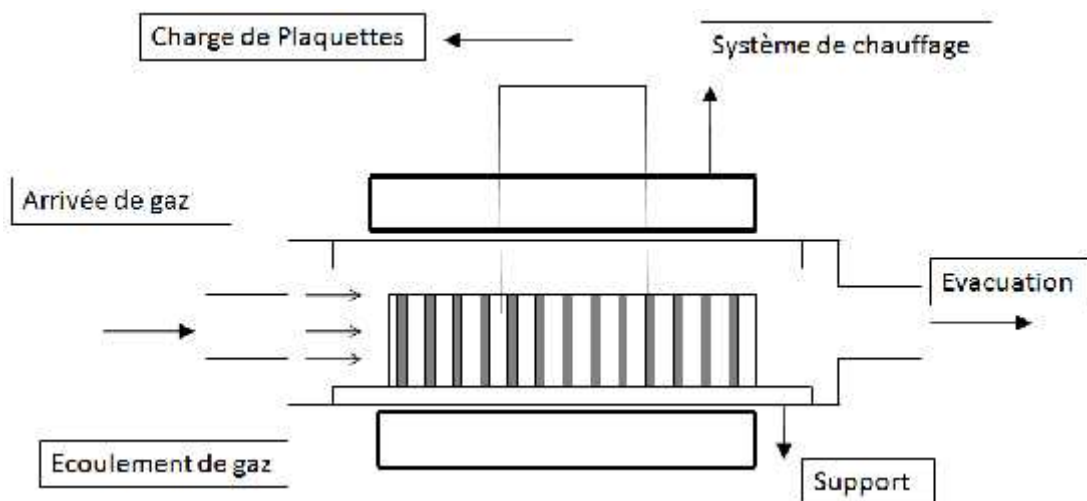


Figure II.4 - Le réacteur tubulaire.

Type de réacteur	Température (°C)	Nb de plaquettes	Applications
barillet	700 – 1300	10 - 20	Epitaxie
pancake	700 – 1300	10 - 20	Epitaxie
tubulaire	500 – 700	50 - 200	Polycrist-amorphe

Tableau II.1 - Comparaison entre les différents réacteurs.

## II.6 MISE EN EQUATION DES PHENOMENES DANS LES REACTEURS DE CVD

Les phénomènes mis en jeu dans les réacteurs de CVD sont complexes, écoulement gazeux, échange de chaleur (particulièrement pour les réacteurs à murs froids), transfert de matière multi-constituant avec réactions chimiques en volume et sur les surfaces. La théorie des milieux continus permet de mettre sous forme d'équations ces divers phénomènes, mais tout d'abord il faut s'assurer que celle-ci est bien applicable aux réacteurs de CVD. Nous présentons ensuite les équations issues de la théorie des milieux continus.

### II.6.1 La théorie des milieux continus

La distinction entre un milieu continu et un milieu raréfié repose exclusivement sur le rapport entre le nombre de chocs molécule-molécule et le nombre de chocs molécule-paroi. Si ce sont les chocs entre molécules qui sont les plus nombreux, le fluide en mouvement peut être considéré comme un milieu continu. Par contre, lorsque les chocs molécule-paroi sont les plus nombreux, en général c'est le cas des gaz sous très faible pression, une approche statistique est alors nécessaire et la théorie cinétique des gaz s'applique. Ceci est aisément vérifiable par l'estimation du nombre de Knudsen.

Le nombre de Knudsen est défini comme le rapport du libre parcours moyen à la taille caractéristique du système ( $Kn = \lambda / L$ ). Si la valeur ainsi obtenue est inférieure à 0,01 le type d'écoulement est dit de type « diffusion moléculaire » (milieu continu). Par contre si cette valeur est supérieure à 100, le régime est alors du type « diffusion de Knudsen » (milieu raréfié). Le libre parcours moyen d'un fluide est défini comme la distance entre deux chocs

successifs ne mettant en cause que des molécules. Il est calculé à partir de la connaissance du diamètre de la molécule  $d$  composant le fluide et de sa concentration moléculaire, par la formule suivante [6] :

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} d^2 n f} \quad (.4)$$

Où  $n$  est le nombre de molécules par unité de volume, fonction de la température  $T$  et de la pression  $P$  :

$$n = P / kT \quad (.5)$$

avec  $k$  est la constante de Boltzmann  $k=1,381 \cdot 10^{23} \text{ J.K}^{-1}$ .

### II.6.2 Compressibilité du milieu

Le deuxième point qu'il est nécessaire de vérifier est la caractéristique compressible ou incompressible du gaz dans les conditions opératoires considérées. Pour cela nous calculons le nombre de Mach  $Ma$  défini par :

$$Ma = \frac{\bar{v}}{a} \quad (.6)$$

$\bar{v}$  : vitesse de l'écoulement,

$a$  : vitesse du son,

Où la vitesse du son est donné par  $a = \sqrt{\chi RT / M}$  et le facteur isentropique  $\chi = C_p / C_v$ ,

$C_p$  et  $C_v$  étant les capacités calorifiques isobare et isochore.

Si  $Ma < 0,4$  le fluide est considéré comme incompressible [7].

### II.6.3 Equations générales

Dans la suite, nous donnons les diverses équations différentielles représentant les phénomènes en trois dimensions en coordonnées cartésiennes. Ces équations s'écrivent [6] :

### II.6.3.1 Continuité

$$\frac{\partial \dots}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\dots u) + \frac{\partial}{\partial y}(\dots v) + \frac{\partial}{\partial z}(\dots w) = 0 \quad (.7)$$

### II.6.3.2 Quantité de mouvement

$$\dots \left( \frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) = - \frac{\partial P}{\partial x} + \sim \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) + \dots g_x \quad (.8)$$

$$\dots \left( \frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} + w \frac{\partial v}{\partial z} \right) = - \frac{\partial P}{\partial y} + \sim \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) + \dots g_y \quad (.9)$$

$$\dots \left( \frac{\partial w}{\partial t} + u \frac{\partial w}{\partial x} + v \frac{\partial w}{\partial y} + w \frac{\partial w}{\partial z} \right) = - \frac{\partial P}{\partial z} + \sim \left( \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right) + \dots g_z \quad (.10)$$

Avec:  $u$ ,  $v$  et  $w$  les composantes de la vitesse suivant les trois directions  $x$ ,  $y$  et  $z$ .

$P$  la pression totale (Pa),

$\dots$  la masse volumique du fluide ( $\text{kg.m}^{-3}$ ),

$\mu$  la viscosité dynamique du fluide ( $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ).

### II.6.3.3 Masse

$$\frac{\partial (\dots \check{S}_i)}{\partial t} + \left( u \frac{\partial (\dots \check{S}_i)}{\partial x} + v \frac{\partial (\dots \check{S}_i)}{\partial y} + w \frac{\partial (\dots \check{S}_i)}{\partial z} \right) = D_{im} \left( \frac{\partial^2 (\dots \check{S}_i)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 (\dots \check{S}_i)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 (\dots \check{S}_i)}{\partial z^2} \right) + M_i . R_i + M_i . \nabla (D_i^T . \nabla \ln T) \quad (.11)$$

Avec,

$\check{S}_i$  la fraction massique de l'espèce  $i$ ,

$M_i$  masse molaire de l'espèce  $i$  ( $\text{kg.mol}^{-1}$ ),

$\dots$  la masse volumique du mélange ( $\text{kg.m}^{-3}$ ),

$D_{im}$  le coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce  $i$  dans le mélange ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ),

$R_i$  la production de matière par réaction chimique ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ).

Le terme  $D_i^T \cdot \nabla \ln T$  représente l'effet Soret dans le cas où la diffusion thermique joue un rôle important (fort gradient thermique et grands écarts entre les masses molaires des différentes espèces).

#### II.6.3.4 Energie

$$\dots C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \left( u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} + w \frac{\partial T}{\partial z} \right) = \} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + O \quad (.12)$$

Avec,

$T$  la température du fluide (K),

$\}$  la conductivité thermique du fluide ( $\text{J.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{C}^{-1}$ ),

$C_p$  la chaleur spécifique du fluide à pression constante ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ),

$O$  un terme de production de chaleur ( $\text{J.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ).

## II.7 CINÉTIQUE INTRINSEQUE

L'intérêt suscité par le DCS et le germane mena de nombreux auteurs à l'expérimenter dans les dépôts de silicium et des alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ . Les premiers résultats [8] permirent d'identifier les espèces importantes dans le dépôt telles que le DCS, le  $\text{GeH}_4$ , l' $\text{H}_2$ , l' $\text{HCl}$  ou encore le  $\text{SiCl}_2$  et d'estimer individuellement les réactions d'adsorption, de décomposition et de désorption de ces espèces. Cependant, les modèles cinétiques proposés n'étaient valables que pour les conditions expérimentales particulières dans lesquelles ils furent mis en œuvre et n'étaient pas extensibles ou généralisables.

### II.7.1 Réactions en phase gazeuse

Pour la détermination des constantes de réaction en phase homogène, une méthode actuellement très utilisée en CVD est la méthode Quantum, Rice, Ramsperger et Kassel [9]. On distingue une réaction bilan d'une réaction élémentaire par l'expression de la vitesse de réaction. L'ordre d'une réaction élémentaire est égale à sa molécularité i.e.  $2\text{A} + \text{B} \xrightarrow{k} \text{C}$

implique  $v = k[A]^2[B]$ . Toute différence d'expression de la vitesse indique une réaction bilan, somme de plusieurs réactions élémentaires.

### II.7.2 Phénomènes de surface

La détermination des constantes de vitesse pour des réactions chimiques ayant lieu à la surface peut être effectuée en appliquant un mécanisme d'adsorption donné. Moyennant les mesures expérimentales de vitesse de dépôt souvent obtenues par MEB (Molecular Beam Epitaxy) [10].

Pour chaque élément présent à la surface du substrat, trois phénomènes peuvent se produire. En un intervalle de temps élémentaire, on a une probabilité de diffusion de surface, de désorption ou de réaction chimique. Ces trois évolutions sont possibles pour tous les éléments en surface, qu'ils proviennent de la phase gaz ou qu'ils soient le produit de réactions de surface. Les probabilités diffèrent suivant la nature des éléments et le type de liaison qu'ils présentent avec le substrat : simple physisorption (pas de liaison chimique, forces de Van Der Waals) ou chimisorption (liaison chimique).

Pour tout dépôt de matière, on trouve une réaction chimique particulière qui transforme un des réactifs de surface pour donner le matériau final (réaction d'incorporation). Pour les composés simples, comme le silicium, une seule réaction est suffisante. Pour les matériaux composites de type  $A_X B_Y$ , plusieurs réactions peuvent être considérées : une pour l'apport de A, et l'autre pour B ou l'incorporation directe de AB.

La réaction d'incorporation se réalise souvent sur un site spécifique. La présence d'un site est contrôlée par la concentration de toutes les espèces en surface, surtout celles qui peuvent se lier chimiquement au substrat. En particulier, la réaction d'incorporation peut produire de nouvelles espèces chimiques qui se collent à la surface, diffusent et réagissent avec d'autres espèces. Il est important que ces éléments puissent désorber facilement, ou se transformer en une autre espèce chimique. De cette manière, la plaquette peut accueillir de nouveaux réactifs et créer de nouveaux sites actifs.

## II.8 CONCLUSION

Dans ce chapitre, quelques généralités sur l'opération de CVD ont été présentées. Nous avons défini l'opération de CVD et quelques notions concernant l'alliage SiGe. Les

différents types de réacteurs CVD ont été décrits. Nous avons par la suite montré les bilans de quantité de mouvement, de chaleur et de matière décrivant les phénomènes intervenant dans une chambre réactionnelle donnée. Une brève description des cinétiques a été présentée, rappelant les principaux mécanismes chimiques pouvant se produire lors d'un dépôt par CVD.

# **CHAPITRE III. MODELISATION DES REACTEURS CVD PAR CFD**



### III.1 INTRODUCTION

Le but de notre travail est la modélisation du dépôt de SiGe dans un réacteur de CVD. Nous rappelons dans ce chapitre, quelques travaux de modélisation déjà réalisés, nous présenterons par la suite, les outils utilisés pour les simulations. Nous décrirons brièvement le préprocesseur d'aide au maillage, le solveur par lequel se fait le calcul et le post-processeur nécessaire à la visualisation des résultats. Le lancement d'un calcul par le solveur nécessite l'évaluation de plusieurs paramètres physiques. C'est pour cette raison que la fin de ce chapitre sera consacrée à l'estimation de ces propriétés (aérodynamique, thermique et matière).

### III.2 MODELISATION DES REACTEURS DE CVD

L'évolution rapide de l'industrie micro-électronique a vu naître de nombreuses modélisations qui se sont attachées à décrire les conditions de fonctionnement des réacteurs de CVD. Les modélisations sont passées par des approches analytiques vers des codes numériques avancés, décrivant l'aérodynamique en 3D d'écoulements avec des réactions chimiques complexes. Un modèle de CVD est un ensemble d'équations mathématiques représentant les phénomènes physico-chimiques macroscopiques et microscopiques les plus importants se produisant dans les réacteurs. Le premier modèle mathématique a été proposé par Kuiper [11] pour le dépôt de Si polycristallin. Depuis, plusieurs travaux ont été publiés traitant différents types de réacteurs (Monoplaque, barillet, pancake, tubulaire). Une synthèse est disponible [12-16].

L'objectif de notre travail est une modélisation assez complexe des phénomènes incluant l'aérodynamique, le transfert de chaleur, le transfert de matière et réactions chimiques à l'aide d'un code de calcul de dynamique de fluide computationnelle (Computational Fluid Dynamics - CFD). De nombreux codes sont commercialisés actuellement, tels que *fluent*, *CFD-ACE+*, *CFX*, *CD-Adapco*... Dans notre cas nous avons utilisé le code CFD actuellement disponible au Centre de Recherche des Technologies Avancées (CDTA) à Alger, à savoir *fluent*.

### III.3 PRESENTATION DES OUTILS DE CALCUL

Les codes de calcul CFD sont utilisés en génie des réacteurs et de la réaction chimique pour obtenir une compréhension fondamentale de l'écoulement dans des systèmes chimiques complexes [17, 18]. Les codes CFD résolvent les équations de transfert de quantité de mouvement et de chaleur avec réactions chimiques pour des écoulements aussi bien laminaires que turbulents. La modélisation passe en général par trois étapes, à savoir :

- Construction et maillage de la géométrie considérée.
- Intégration des paramètres et lancement du solveur.
- Visualisation et exploitation des résultats.

#### III.3.1 Le préprocesseur GAMBIT

Gambit est un logiciel destiné à la génération de maillages appartenant à la société américaine ANSYS [19]. Un maillage est une discrétisation de l'espace de calcul et doit être convenablement construit. Pour préserver une précision convenable au niveau du calcul, des plans de maille peuvent être resserrés dans les zones où les phénomènes sont supposés évoluer rapidement, et plus espacés dans des zones moins intéressantes. Une analyse de toutes les symétries (2D, 3D) présentes au niveau de la géométrie permet une simplification sensible de la grille définitive afin d'alléger les temps de calcul.

Une fois l'étape de maillage achevée, la nature du domaine de calcul (solide, fluide) et le type de conditions aux limites (murs, entrée et sortie de gaz, plaquette, symétrie) sont insérés. Le maillage est finalement exporté dans un format propre au logiciel *fluent*.

#### III.3.2 Le code de calcul FLUENT

Ce logiciel est un solveur commercialisé par la société ANSYS. Il ne comporte pas de mailleur (le maillage doit être réalisé avec un logiciel de maillage, en l'occurrence Gambit). Le paramétrage du modèle se fait par une interface graphique (GUI). L'un des intérêts de ce logiciel de simulation généraliste est qu'il dispose d'un nombre relativement important de modèles, pouvant faire face à divers aspects de la mécanique des fluides : écoulements diphasiques (miscible, non miscible, solidification), turbulence, combustion (pré-mélangé et non pré-mélangé), transport de particules, écoulements en milieux poreux, maillages mobiles et dynamiques avec reconstruction du maillage... Les schémas numériques temporels et

spatiaux peuvent être modifiés pour améliorer la convergence. Fluent est parallélisé et permet de tirer parti de systèmes multiprocesseurs aussi bien au sein d'une seule machine multi-core qu'en réseau (cluster).

### III.3.3 Le post-processeur TECPLOT

Tecplot est un logiciel de visualisation relativement intuitif. Ce logiciel interprète un fichier de données externe préalablement exporté par un code de calcul et pouvant contenir des géométries (maillage), des champs scalaires (pression, composantes de vitesse) et éventuellement des données auxiliaires spécifiques (temps de simulation, paramètres physiques globaux). Le nombre d'opérations manuelles nécessaires à la mise en forme de ces données peut être considérable et Tecplot propose de nombreux outils afin d'alléger cette procédure.

## III.4 EVALUATION DES PROPRIETES PHYSIQUES

Le lancement d'un calcul numérique nécessite la mise à jour des fichiers. Pour cela, il est nécessaire d'évaluer les différentes propriétés des gaz en fonction de la température.

### III.4.1 La masse volumique

La densité du mélange gazeux sera obtenue par :

$$\rho = \frac{P M}{R T} \quad (.13)$$

Avec,

$P$  : pression totale,

$M$ : masse molaire du mélange gazeux,

$T$  : la température,

$R$  : la constante des gaz parfaits.

### III.4.2 La viscosité

Nous rappelons que dans le potentiel de Lennard-Jones :

$$E(r) = 4v \cdot \left( \left( \frac{r_m}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_m}{r} \right)^6 \right) \quad (.14)$$

La constante  $\dagger$  (Å) représente la distance intermoléculaire correspondant à  $E(r)=0$  ; et la constante  $v$  dénote l'énergie minimale correspondant à une certaine distance entre les molécules, égale à  $\dagger = \sqrt[6]{2} \cdot r_m$ .

L'estimation de la viscosité dynamique  $\mu$  (g.cm<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>) peut de faire grâce à l'approche de Chapman-Enskog :

$$\mu(T) = 2.67 \times 10^{-6} \frac{\sqrt{MT}}{\dagger^2 \cdot \Omega_D(T^*)} \quad (.15)$$

Avec,

$T$  : la température absolue,

$\dagger$  : la distance intermoléculaire,

$\Omega_D$  : une fonction tabulée variant très lentement avec la température adimensionnelle  $T^* = kT/v$  [20], où  $k$  est la constante de Boltzmann et  $v$  l'énergie minimale de Lennard-Jones.

### III.4.3 La conductivité thermique

La conductivité thermique (cal.cm<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.°C<sup>-1</sup>) peut être estimée théoriquement comme dans le cas de la viscosité dynamique, donc moyennant les constantes  $v$  et  $\dagger$  de Lennard-Jones [21] :

$$\kappa^0 = 1989.1 \times 10^{-7} \frac{\sqrt{T/M}}{\dagger^2 \cdot \Omega_D} \quad (.16)$$

### III.4.4 La diffusivité moléculaire

De la même manière, pour le coefficient  $D_{ab}$  (cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) de diffusion binaire d'une molécule  $a$  dans un ensemble de molécules  $b$  on peut de nouveau se référer à la théorie de Chapman-Enskog [21] et utiliser :

$$D_{ab} = 0.0188 \frac{\sqrt{T^3 \cdot (1/M_a + 1/M_b)}}{P \cdot \dagger_{ab}^2 \cdot \Omega_D} \quad (.17)$$

$P$  : pression totale (atm),

$\dagger_{ab} = 1/2(\dagger_a + \dagger_b)$  la moyenne arithmétique des rayons de collision.

$\Omega_D(T^*)$  : fonction tabulée avec  $v_{ab} = \sqrt{v_a \cdot v_b}$  la moyenne géométrique des énergies (puits de potentiel) (Lennard-Jones).

Une deuxième équation peut être utilisée pour la détermination du coefficient de diffusion binaire [6] :

$$\frac{pD_{ab}}{(P_{ca}P_{cb})^{1/3} (T_{ca}T_{cb})^{5/12} (1/M_a + 1/M_b)^{1/2}} = a \left( \frac{T}{\sqrt{T_{ca}T_{cb}}} \right)^b \quad (.18)$$

Avec  $P_c$  et  $T_c$  respectivement la pression et la température critique du composant, et les constantes  $a$  et  $b$  égales respectivement à  $2,745 \cdot 10^{-4}$  et  $1,823$ .

A titre indicatif, la variation du coefficient de diffusion du dichlorosilane dans l'hydrogène à des températures typiques de CVD est reportée dans le tableau III.1.

$T$ (K)	873	923	973	1023	1073	1123	1173	1223	1273	1323
$D$ (m <sup>2</sup> /s)	0,111	0,123	0,135	0,148	0,162	0,176	0,190	0,205	0,221	0,237

Tableau III.1 - Coefficients de diffusion de SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dans le H<sub>2</sub> sous une pression de 2 Torr.

### III.5 CONCLUSION

Pour traiter les équations différentielles représentant les phénomènes, nous avons retenu le code CFD *fluent* actuellement disponible au CDTA. Nous avons cité Gambit le pré-processeur d'aide au maillage ainsi que le post-processeur Tecplot pour la visualisation des résultats. Nous avons ensuite abordé une partie importante de notre travail, à savoir la présentation des méthodes utilisées pour la détermination des propriétés physiques des espèces réactives.

**CHAPITRE IV. ETUDE DU DEPOT DE  
SiGe A PARTIR DE DICHLOROSILANE  
ET DE GERMANE**

## IV.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous nous intéressons au dépôt de SiGe à partir de Dichlorosilane (DCS) et de germane. Dans un premier temps, nous décrivons brièvement le réacteur utilisé et les conditions opératoires retenues. Nous commencerons notre étude de modélisation par une description d'un modèle chimique en phase homogène et hétérogène, puis la détermination des constantes de vitesse.

## IV.2 PRESENTATION DE LA GEOMETRIE DU REACTEUR

Afin de procéder à notre modélisation, nous avons retenu le travail effectué par Hierlemann et al.[14, 22, 23] pour le dépôt de silicium à partir de DCS. Le réacteur utilisé est un réacteur RTCVD (JIPELEC Jetlight 200), de forme cylindrique de rayon  $R=7$  cm. La plaquette est chauffée par rayonnement grâce à des lampes tungstène-halogène placées dans une fenêtre de quartz au fond du réacteur. Elles permettent une montée rapide de la température de la valeur ambiante jusqu'à  $1000^{\circ}\text{C}$  en 5 s, et un refroidissement de  $200^{\circ}\text{C}$  toutes les 20 s. Les gaz sont injectés grâce à une pompe et passent par une douche pour redistribuer la quantité de mouvement. (Figure IV.1).

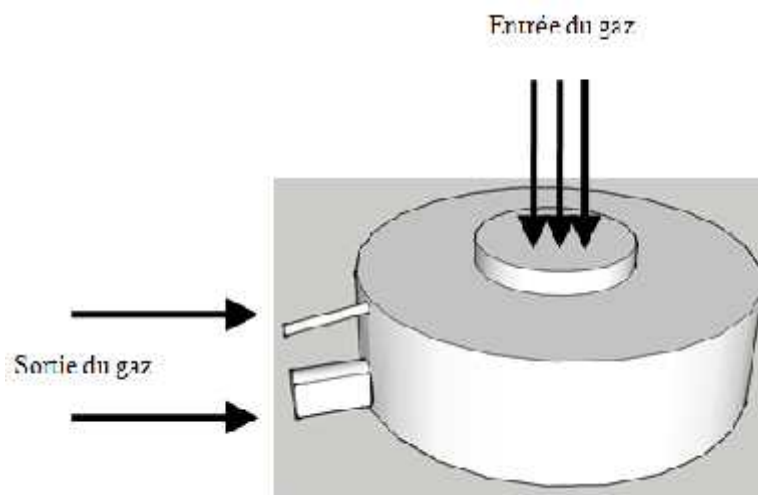


Figure IV.1 - Schéma du réacteur RTCVD [14].

Les vitesses de dépôt sont simulées pour différentes températures entre  $700^{\circ}\text{C}$  et  $900^{\circ}\text{C}$  et différentes pressions entre 2 torr et 10 torr. La température est uniforme sur toute la

surface de la plaquette. Elle est assez élevée pour assurer la désorption de toutes les espèces indésirables (traces d'oxygène et d'eau).

### IV.3 LE MODELE CHIMIQUE

#### IV.3.1 L'épitaxie à partir DCS

Aujourd'hui encore, la modélisation et la compréhension des procédés à base de DCS ne sont pas aussi abouties que celles des procédés à base de silane ( $\text{SiH}_4$ ) : les réactions de surface pendant le dépôt sont encore incertaines à haute température mais néanmoins supposées prédominantes à basse température. Dans ce dernier régime, les radicaux du DCS s'adsorbent directement sur la surface et se décomposent pour donner un adatome (atome adsorbé) de silicium, de chlore et d'hydrogène. Ces produits pourraient ensuite se désorber en fonction de l'activation thermique pour donner des composés volatiles tels que  $\text{H}_2$ ,  $\text{HCl}$  et  $\text{SiCl}_2$ . Hielermann [14] proposa un modèle en reprenant les résultats acquis par Coon [24] et en les étendant au domaine des hautes températures. La chimie détaillée par Coon [24] offre une vision plus juste des mécanismes réactionnels. Son modèle inclut l'adsorption du DCS, la décomposition du DCS en surface et la désorption de produits tels  $\text{H}_2$ ,  $\text{HCl}$  et  $\text{SiCl}_2$ . Cependant il ne tient pas compte de la pyrolyse du DCS dans la phase gazeuse à haute température, ni de l'influence du gaz porteur utilisé. Sur ces considérations, Hielermann [14] proposa alors deux mécanismes réactionnels possibles :

- Le DCS s'adsorberait directement sur la surface de silicium et se décomposerait instantanément en  $\text{H}$ ,  $\text{Si}$  et  $\text{SiCl}_2$ .
- Une température suffisamment élevée permettrait la pyrolyse dans la phase gazeuse du DCS en  $\text{SiCl}_2$  et  $\text{H}_2$ . Ainsi au dessus de  $800^\circ\text{C}$ , le composant  $\text{SiCl}_2$  produit serait le radical chloré majoritaire qui réagirait à la surface du silicium.

La cinétique de croissance dépend de l'énergie d'activation des réactions chimiques respectives aux composants.

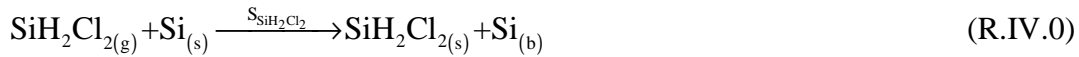
##### IV.3.1.1 Les différentes réactions lors de la croissance

A basse température ( $<700^\circ\text{C}$ ), il est convenu que les réactions de surfaces gouvernent la cinétique de croissance. L'énergie thermique étant insuffisante pour activer la pyrolyse du DCS, celui-ci s'adsorberait directement sur la surface et se décomposerait en adatoms de  $\text{Si}$ ,

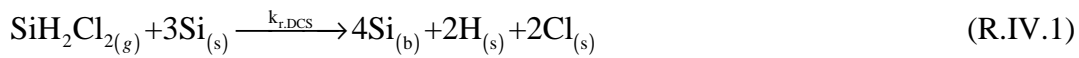


H et Cl, espèces adsorbées qui pourraient ensuite se désorber en H<sub>2</sub>, HCl ou encore SiCl<sub>2</sub>. La prédominance des réactions d'adsorption et de désorption de telle espèce par rapport à une autre est donnée par la température de la plaque. Selon le modèle de Coon [24] et en utilisant sa terminologie, les réactions chimiques de surface sont les suivantes :

Adsorption de DCS :



Décomposition du DCS en surface :



Désorption/adsorption de l'hydrogène :



Désorption/adsorption de l'HCl :



Désorption/adsorption du SiCl<sub>2</sub> :



Où S représente le coefficient de collage du DCS, k<sub>r</sub> la constante de décomposition du DCS et k<sub>d</sub> la constante de désorption des autres espèces. Le Si<sub>(b)</sub> correspond à un site d'adsorption libre, et les indices (g) et (s) correspondent à l'état gazeux ou solide de l'espèce.

Des études expérimentales sur le dépôt de silicium ont démontré que le taux de croissance était plus élevé avec le gaz porteur H<sub>2</sub> comparé au porteur N<sub>2</sub> et au porteur Ar. Oshita *et al.* [25] attribuèrent cet effet à une forte interaction entre les molécules de H<sub>2</sub> contenues dans la phase gazeuse avec les atomes de chlore adsorbés. Notre gaz porteur étant de l'hydrogène, une nouvelle équation est alors à prendre en compte pour respecter nos conditions de dépôts :



A faible pression ( $P < 100 \text{ Torr}$ ) et à température suffisamment élevée ( $> 800^\circ\text{C}$ ), la réaction de pyrolyse du DCS dans la phase gazeuse constituerait alors la réaction énergétiquement la plus favorable. La décomposition du DCS en  $\text{SiCl}_2$  et  $\text{H}_2$  est alors décrite par l'équation suivante :



Où M représente ici un troisième corps en phase vapeur nécessaire à la réaction de dissociation. Le  $\text{SiCl}_2$  présent dans la phase gazeuse pourrait alors s'adsorber et se décomposer en surface ajoutant une nouvelle équation :



Où  $S_{\text{SiCl}_2}$  correspond au coefficient de collage du  $\text{SiCl}_2$ . On note que cette réaction est l'inverse de l'équation (R.IV.4). Dans ses travaux, Coon [24] affirme que le DCS se décompose en surface juste après son adsorption. Les équations (R.IV.0) et (R.IV.1) peuvent donc se regrouper en une seule équation définie par la constante cinétique  $R_{1^*}$  :

$$R_{1^*} = S_{\text{SiH}_2\text{Cl}_2} \Phi_{\text{SiH}_2\text{Cl}_2} \Theta_{\text{Si}} \quad (.19)$$

Les vitesses des réactions citées s'écrivent :

$$R_2 = k_{d,\text{HCl}} C_{\text{H}_{(s)}} - k_{d,\text{H}_2}^{\text{rev}} C_{\text{H}_2} C_{\text{Si}_{(s)}} \quad (.20)$$

$$R_3 = k_{d,\text{HCl}} C_{\text{Cl}_{(s)}} - k_{d,\text{HCl}}^{\text{rev}} C_{\text{HCl}} C_{\text{Si}_{(s)}}^2 \quad (.21)$$

$$R_4 = k_{d,\text{SiCl}_2} C_{\text{Cl}_{(s)}}^2 \quad (.22)$$

$$R_5 = k_{\text{carrier}} C_{\text{H}_2} C_{\text{Cl}_{(s)}} \quad (.23)$$

$$R_6 = k_{\text{gaz}} C_{\text{SiH}_2\text{Cl}_2} C_{\text{M}} - k_{\text{gaz}}^{\text{rev}} C_{\text{H}_2} C_{\text{M}} \quad (.24)$$

$$R_7 = S_{\text{SiCl}_2} \Phi_{\text{SiCl}_2} \Theta_{\text{Si}} \quad (.25)$$

Avec,

$C_n$  : la concentration molaire des espèces,

$C$  : la concentration molaire totale,

$\Theta_{S_i}$  : nombre de sites libres en surface.

Rappelons que l'on a par la théorie cinétique des gaz, le flux incident  $\Phi_j$  ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) de l'espèce  $j$  :

$$\Phi_j = \sqrt{\frac{RT}{2fM_j}} c_j \quad (.26)$$

Avec  $c_j$  et  $M_j$  respectivement la concentration molaire et la masse molaire de l'espèce  $j$  et  $T$  la température.

Hielermann [14] prédit le taux de croissance du silicium en déterminant les cinétiques des différentes réactions de surface présentées. L'ensemble des constantes cinétiques des équations précédentes suit la loi d'Arrhenius et s'exprime de la façon suivante :

$$k_i = k_i^0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (.27)$$

Où,  $E_a$  est l'énergie d'activation,  $R$  la constante des gaz parfaits, et  $T$  la température.

Les valeurs des énergies d'activation et des constantes cinétiques des différentes réactions calculées par Hielermann *et al.* [14] sont représentées dans le tableau suivant :

Réaction	(IV.1)	(IV.2)	(IV.3)	(IV.4)	(IV.5)	(IV.6)	(IV.7)
Ea (kcal/mol)	-3.8	47.0	72.0	74.0	73.0	40.0	-1.0
Facteur préexponentiel	$1.7 \times 10^{-3}$ <i>collage</i>	$3.0 \times 10^{11}$ <i>1/s</i>	$1.51 \times 10^{27}$ <i>cm<sup>2</sup>/mols</i>	$1.5 \times 10^{25}$ <i>cm<sup>2</sup>/mols</i>	$3.0 \times 10^{23}$ <i>cm<sup>3</sup>/mols</i>	$1.0 \times 10^{16}$ <i>cm<sup>3</sup>/rnols</i>	$9.0 \times 10^{-3}$ <i>collage</i>

Tableau IV.1 - Valeurs des énergies d'activation et des constantes cinétiques des différentes réactions [14].

#### IV.3.1.2 Détermination des constantes inverses

Pour une réaction chimique donnée, moyennant l'énergie de Gibbs  $\Delta G_{(T)}^0$  la constante de vitesse intrinsèque inverse peut être déterminée. Soit  $\Delta G_{(T)}^0$  d'une réaction chimique effectuée à température et pression constante. Celle-ci est reliée à la constante d'équilibre  $K$  par la relation :

$$\Delta G_{(T)}^0 = -RT \cdot \ln K \quad (.28)$$

Où  $R$  est la constante des gaz parfaits et  $T$  est la température.

Il en découle :

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{(T)}^0}{RT}\right) \quad (.29)$$

À température et pression constante, l'énergie de Gibbs d'un système donné s'écrit :

$$\Delta G_{T,P}^0 = \Delta H_{sys} - T \Delta S_{sys} \quad (.30)$$

Avec,

$\Delta H_{sys}$  : enthalpie standard de formation en kJ/mol ;

$\Delta S_{sys}$  : entropie standard en kJ/K/mol.

La constante de réaction inverse est simplement obtenue grâce à la relation entre la constante d'équilibre et les vitesses de réaction à l'équilibre :

$$K = \frac{k_{direct}}{k_{inverse}} \quad (.31)$$

Les enthalpies et entropies standard de formation sont regroupées dans le tableau IV.3 et l'énergie de Gibbs pour chaque espèce dans le tableau IV.4. Les valeurs des constantes de désorption de l'hydrogène, de l'acide chlorhydrique et de  $\text{SiCl}_2$  obtenues par cette procédure sont regroupées dans le tableau IV.5.

	SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	SiCl <sub>2</sub>	Si	Si <sub>b</sub>	HCl	Cl <sub>s</sub>	H	H <sub>2</sub>
$\Delta H^0$ (kj/mol)	-320.53	-168.62	450.004	0	-92.316	121.311	218.011	0
$\Delta S^0$ (kj/mol)	287.119	281.651	168.117	18.943	187.081	165.325	114.845	130.858

Tableau IV.2 - Paramètres thermodynamiques relatifs à chaque espèce [26].

	SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	SiCl <sub>2</sub>	Si	Si <sub>b</sub>	HCl	Cl <sub>s</sub>	H	H <sub>2</sub>
$\Delta G^0$ (kj/mol)	-294,741	31,418	405,252	0	-95,318	105,207	203,186	0

Tableau IV.3 - L'énergie de Gibbs pour chaque espèce.

	Désorption H <sub>2</sub>	Désorption HCl	Désorption SiCl <sub>2</sub>
<i>T</i>	10 <sup>30</sup> K (1/s)	10 <sup>22</sup> K (kmol/m <sup>3</sup> )	10 <sup>13</sup> K (kmol/m <sup>3</sup> )
873	8,29	3,14	6,76
923	8,69	9,60	7,75
973	9,00	14,50	8,80
1023	9,30	28,00	9,90
1073	9,55	50,80	10,90
1123	9,84	87,50	11,80
1173	10,1	143,00	13,00
1223	10,3	225,00	14,00
1273	10,5	342,00	15,00
1323	10,7	504,00	16,00

Tableau IV.4 - Les constantes inverses relatives à la désorption de chaque espèce.

### IV.3.2 L'épitaxie à partir de GeH<sub>4</sub>

Un modèle de mécanisme réactionnel a été proposé par Hierlemann [22] pour le dépôt de Ge à partir de gaz GeH<sub>4</sub> sur une surface Ge orientée (100). Le modèle proposé inclut l'incorporation du Ge après adsorption dissociative de GeH<sub>4</sub> et désorption de l'hydrogène. Le mécanisme réactionnel proposé pour le GeH<sub>4</sub> en phase gazeuse est une pyrolyse similaire à celle du SiH<sub>4</sub> [27, 28]. Cette analogie entre les deux systèmes a été généralement admise, mais il n'y a pas suffisamment de données expérimentales pour la validation de celle-ci.

#### IV.3.2.1 Les différentes réactions lors de la croissance du Germanium

Un mécanisme réactionnel de surface simplifié est appliqué pour le dépôt de Ge sur une surface de Ge (100) à partir de GeH<sub>4</sub>. Les réactions chimiques de surface sont les suivantes [23] :

##### Pyrolyse du GeH<sub>4</sub> :



##### Réaction de GeH<sub>4</sub> en surface :



##### Réaction du GeH<sub>2</sub> en surface :



La pyrolyse du germane (R.VI.8) produit le radical germyle (GeH<sub>2</sub>) analogiquement à la décomposition du silane en phase gazeuse pour produire du silylène (SiH<sub>2</sub>). La recombinaison du germane avec le radical pour produire des germanes d'ordre plus élevé est négligée. La cinétique de réaction s'écrit simplement :

$$R_8 = k_{\text{GeH}_4} C_{\text{GeH}_4} \quad (.32)$$

La réaction du germane en surface (R.VI.9) est une adsorption dissociative avec incorporation du germane dans le solide. Ce mécanisme est regroupé en seule réaction globale dû au manque de données expérimentales. La cinétique s'écrit en fonction du flux d'espèces

incident et d'une probabilité de réaction (coefficient de collage) similairement à l'adsorption dissociative du dichlorosilane, soit :

$$R_9 = S_{GeH_4} \Phi_{GeH_4} \Theta_{Ge} \quad (.33)$$

Le coefficient de collage est calibré à basse température avec des données expérimentales. En effet en dessous de 800K la pyrolyse du Germane est négligeable et la contribution au dépôt de la phase gazeuse est quasi nulle. Le coefficient de collage calibré est de  $25 \cdot 10^{-3}$ .

La cinétique de réaction du Germylène en surface s'écrit de la même manière, à savoir :

$$R_{10} = S_{GeH_2} \Phi_{GeH_2} \Theta_{Ge} \quad (.34)$$

Le Germylène étant une espèce radicalaire, sa probabilité de réaction est égale à l'unité.

#### IV.4 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons d'abord présenté la géométrie de réacteur vers lequel s'est porté notre choix, puis nous avons procédé à l'étude cinétique du dépôt de SiGe. Un simple mécanisme d'adsorption et de désorption a été proposé pour le DCS et le germane. Les différentes cinétiques de dépôt correspondant aux conditions opératoires utilisées ont été regroupées. Les constantes de vitesse non disponibles ont été évaluées par une procédure faisant intervenir la constante d'équilibre et l'énergie de Gibbs.

# **CHAPITRE V. RESULTATS DE SIMULATION**



## V.1 SIMULATION

Les données nécessaires au calcul ayant été présentées, nous abordons maintenant la simulation en simplifiant tout d'abord la géométrie du réacteur. Une étude d'influence de la température et de la pression sur la vitesse de dépôt sera effectuée. Le comportement de chaque espèce sera détaillé. Nous concluons l'étude par une comparaison avec les résultats expérimentaux.

### V.1.1 Simplification de la géométrie

La symétrie que présente notre réacteur, nous invite à simplifier la géométrie de ce dernier. Nous arrivons alors à minimiser le nombre de nœuds de maillage, ce qui nous amène à réduire le temps de calcul. Le réacteur revient alors à un simple cylindre composé d'une ouverture verticale d'entrée en haut du cylindre et deux ouvertures d'évacuation des réactifs situées le long des cotés du cylindre. Cette symétrie totale nous permet d'étudier notre géométrie comme un cas 2D axisymétrique par *fluent*. La figure V.1 montre la géométrie retenue. Une vue tridimensionnelle est représentée sur la figure V.2.

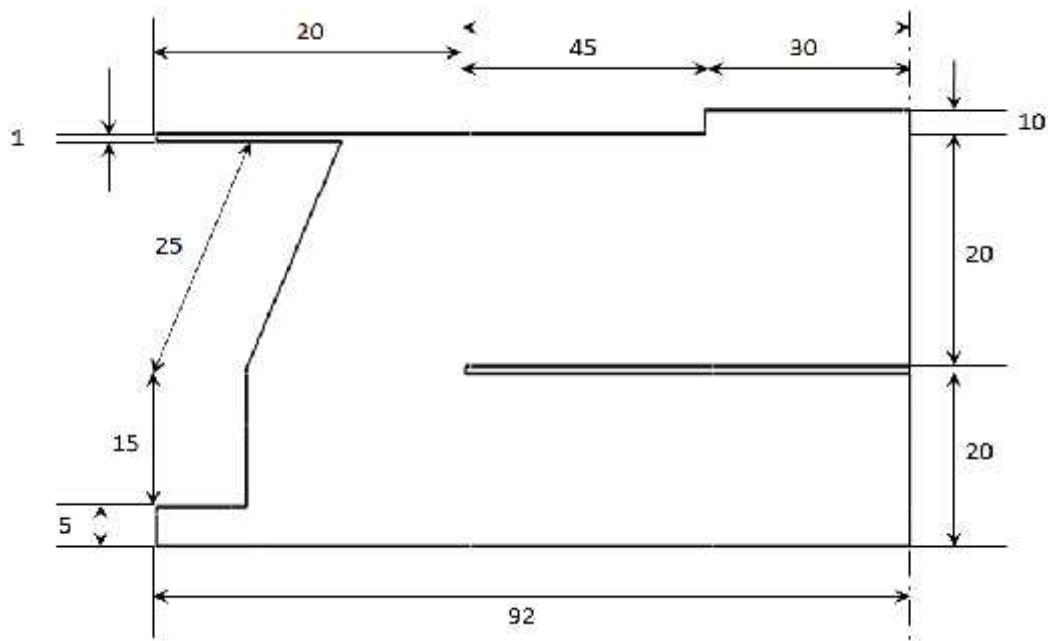


Figure V.1 - Géométrie simplifiée considérée pour la modélisation (cotes en mm).

A partir de cette géométrie, un maillage a été effectué (figure V.3), en raffinant la grille de calcul à l'approche de la plaquette ou les phénomènes à étudier sont d'une importance primordiale, particulièrement l'évolution de la vitesse de dépôt (figure V.4).

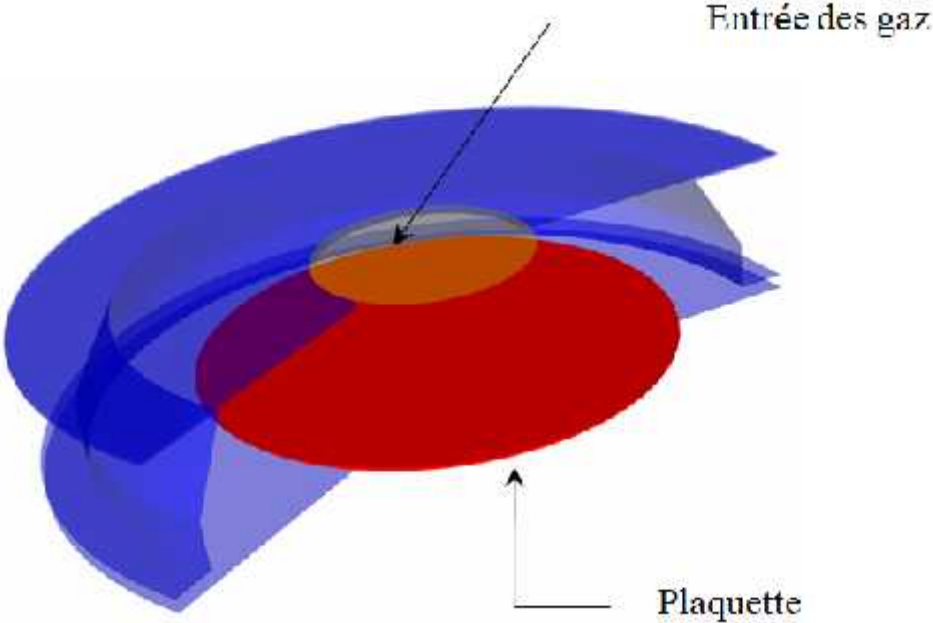


Figure V.2 - Vue tridimensionnelle de la géométrie considérée.

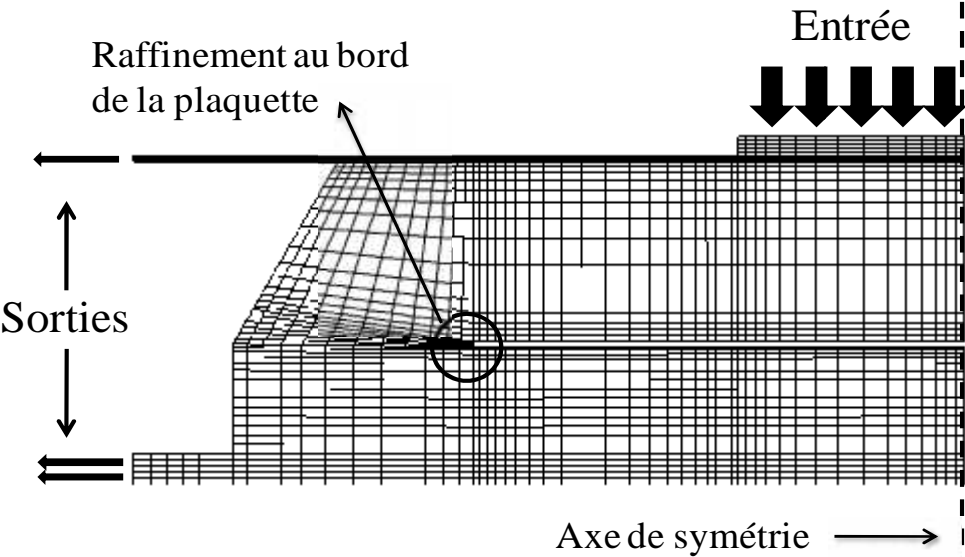


Figure V.3 - Maillage du modèle axisymétrique.

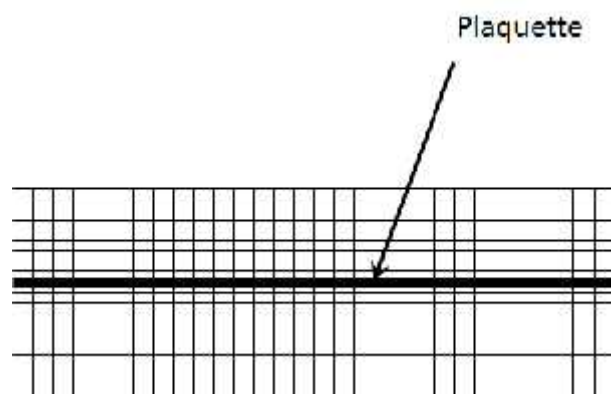


Figure V.4 - Un maillage resserré à l'approche de la plaque.

Afin d'analyser l'effet des paramètres thermodynamiques sur la composition de l'alliage SiGe, plusieurs séries de simulation ont été effectuées pour les différentes conditions opératoires présentées dans le tableau V.2.

Simulation	T <sub>s</sub> (K)	P (Torr)	H <sub>2</sub> (SLM)	SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	GeH <sub>4</sub> (sccm)
1	800	2	6	50	13
2	1000	2	6	50	13
3	1200	2	6	50	13
4	800	4	6	50	13
5	1000	4	6	50	13
6	1200	4	6	50	13
7	800	8	6	50	13
8	1000	8	6	50	13
9	1200	8	6	50	13
10	1000	4	6	50	15
11	1000	4	6	50	20

Tableau V.1 - Ensemble des simulations effectuées.

Le débit d'entrée d'hydrogène, de dichlorosilane et de germane étant fixés à 6 slm, 50 sccm et 13 sccm respectivement, nous dirigerons des calculs pour trois différentes températures de la plaquette à savoir 800, 1000 et 1200K, et pour des pressions totales, de 2, 4 et 8 Torr. Une dernière série de simulations est effectuée à 4 Torr et 1000K pour différentes compositions des gaz à l'entrée.

Une première séries de simulation est largement suffisante pour étudier le comportement des gaz et l'aérodynamique du réacteur. Les débits des gaz à l'entrée sont donnés aux conditions standards. Une simple transformation par le biais de la loi des gaz parfaits rapportant à la section d'injection ( $f R^2$ ) donne la vitesse à la température et à la pression d'entrée du réacteur. D'autre part, nous pouvons remarquer que la plus grande quantité de DCS utilisée est de 50 sccm soit 0,05 slm, ce qui est donc négligeable devant le débit d'hydrogène (6 slm).

Pression (Torr)	1	2	4	6	8	10
Vitesse d'entrée (m/s)	20	10	5	3.5	3	2

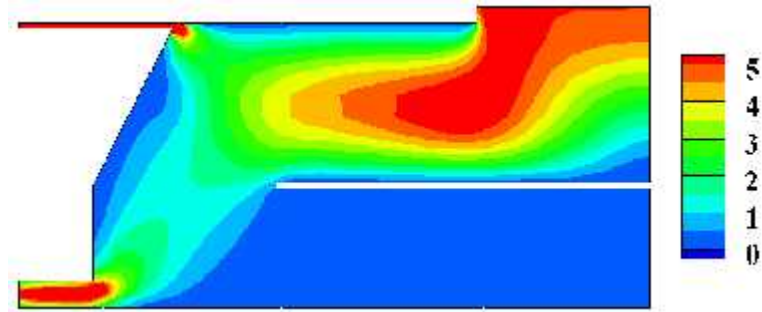
Tableau V.2 - La vitesse d'entrée à T=300 K.

Nous pouvons vérifier la caractéristique compressible ou incompressible du gaz par l'estimation du nombre de Mach. En appliquant l'équation ( .6), nous constatons que le cas extrême correspond à T= 1200 K et V= 106 m/s. Nous calculons donc la vitesse du son dans l'hydrogène correspond à ces conditions opératoires. Nous obtenons 2450 m/s et le nombre de Mach vaut alors 0.04, le fluide peut donc être considéré comme incompressible dans l'enceinte.

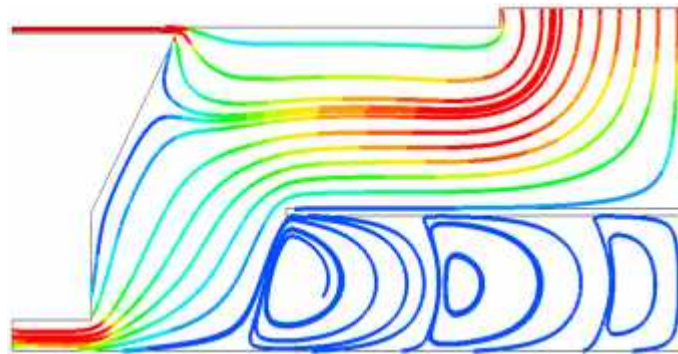
## V.2 ANALYSE AERODYNAMIQUE

Nous avons imposé un profil de vitesse plat à l'entrée du réacteur. Au fur et à mesure, la vitesse augmente au niveau de l'entrée pour atteindre 26 m/s à cause d'un rétrécissement de la section d'écoulement, et s'annule à l'approche des parois pour satisfaire une condition de non glissement à ce niveau (figure V.5 (a)). A la sortie du réacteur, l'écoulement est modifié par une forte augmentation de vitesse suite au changement brusque des sections (la section à la sortie est très faible). Les gaz arrivant par l'axe de symétrie sont déviés à l'approche du

centre de la plaquette pour s'écouler horizontalement au dessus de celle-ci. En dessous des plaquettes, où des boucles de recirculation sont observées, les gaz s'écoulent très lentement (figure V.5(b)).



(a)



(b)

Figure V.5 - Analyse des écoulements dans le réacteur (a) Distribution des vitesses (m/s) dans le réacteur. (b) Trajectoires d'écoulement.

### V.3 ANALYSE DE LA TEMPERATURE

La distribution de la température dans le réacteur est similaire dans chacun des cas simulés. Les gaz entrent dans l'enceinte réactionnelle avec une température de 300K. Les murs du réacteur sont maintenus par refroidissement à 400K sauf le mur inférieur (écran quartz) qui reste chaud car proche de la source de chauffage (lampes halogènes). Les gaz voient leur température augmenter au fur à mesure qu'ils approchent la plaquette où la température est imposée à la température de dépôt. On remarque sur la figure V.6, qu'à une température du substrat de 1000K, on arrive à moins de 1 cm au dessus de la plaquette à une température supérieure à 800K, qui peut être considérée comme limite inférieure pour la

pyrolyse des gaz réactifs. La partie inférieure, en dessous de la plaquette représente une zone plus chaude où la pyrolyse sera plus importante.

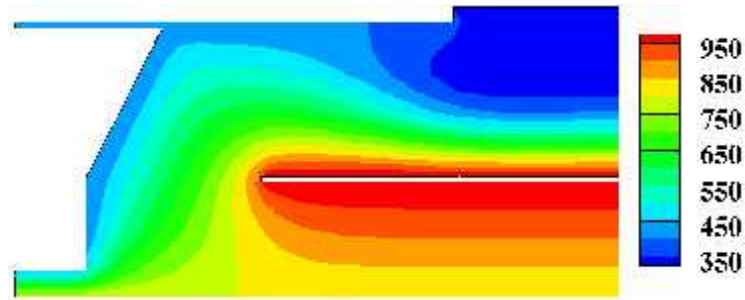


Figure V.6 - Distribution de la température dans le réacteur.

#### V.4 ANALYSE DES ESPECES CHIMIQUES

Une analyse de la distribution des espèces chimiques est effectuée pour une pression totale de 4 Torr et une température de plaquette de 1000K. Les fractions massiques de l'hydrogène, du dichlorosilane et du germane à l'entrée sont respectivement 0,88, 0,095 et 0,025.

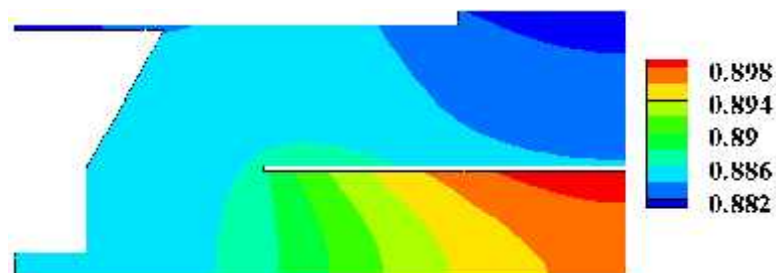


Figure V.7 - Distribution de la fraction massique de H<sub>2</sub>.

La figure V.7 montre la distribution de la fraction massique de l'hydrogène dans le réacteur. On remarque une augmentation de celle-ci dû à la production de l'hydrogène par plusieurs réactions, notamment : l'adsorption dissociative du dichlorosilane (R.IV.1), du germane (R.IV.9) et du germylène (R.IV.10) qui sont suivies par une recombinaison des atomes d'hydrogène en surface puis une désorption d'hydrogène (R.IV.2).

Les fractions massiques du Dichlorosilane et du Germane décroissent dans le réacteur à cause des réactions de pyrolyse R.V.6 et R.V.8 (figure V.8 et figure V.9). La diminution progresse le long de l'écoulement jusqu'au centre de la face arrière de la plaquette. La pyrolyse produit les radicaux SiCl<sub>2</sub> et GeH<sub>2</sub> dont l'évolution est inverse à celle des réactifs. En effet, une augmentation des fractions massiques de ces deux produits est observée sur les

figures V.10 et V.11, en notant toutefois que la présence du germylène est relativement faible probablement dû à sa forte réactivité en surface.

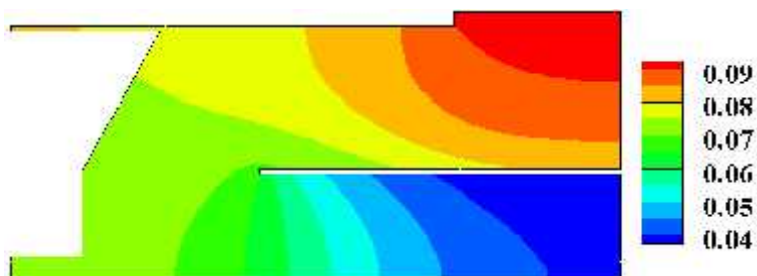


Figure V.8 - Distribution de la fraction massique de  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ .

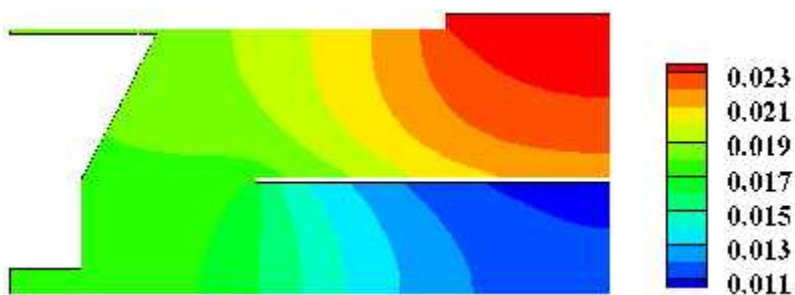


Figure V.9 - Distribution de la fraction massique de  $\text{GeH}_4$ .

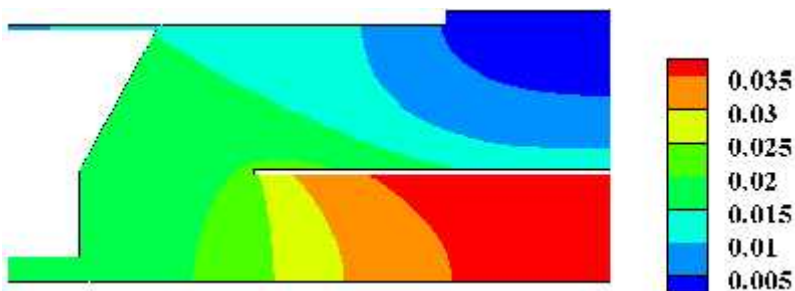


Figure V.10 - Distribution de la fraction massique de  $\text{SiCl}_2$ .

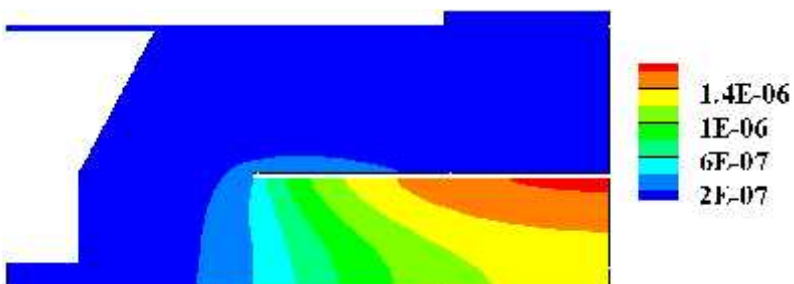


Figure V.11 – Distribution de la fraction massique de  $\text{GeH}_2$ .

L'acide chlorhydrique qui provient de la recombinaison en surface d'adatoms d'hydrogène et de chlore par la réaction R.V.3 est quasiment présent sous forme de traces avec une très faible fraction massique (figure V.12).

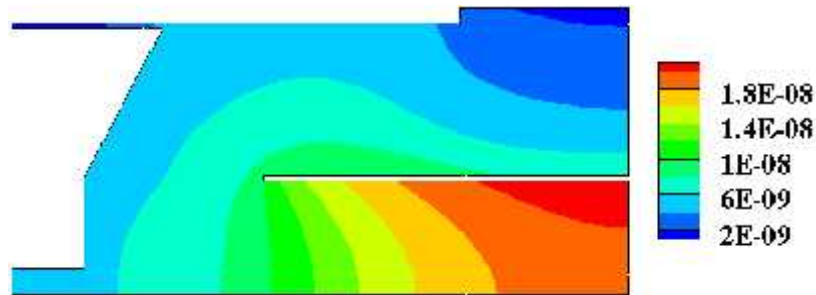


Figure V.12 - Distribution de la fraction massique de HCl.

### V.5 ANALYSE DE LA VITESSE DE DEPOT

La vitesse de dépôt des espèces contribuant dans la formation du film est évaluée. On peut relever les contributions des deux mécanismes DCS et  $\text{GeH}_4$  sur la courbe correspondant à la température de 1000 K à une pression de 4 Torr (figure V.13). La vitesse de dépôt linéaire est obtenue par simple transformation des flux contribuant au dépôt. Par exemple, un flux de dépôt de silicium de  $10^{-6}$  ( $\text{kg}/\text{m}^2/\text{s}$ ) est divisé par la masse volumique du silicium ( $2330 \text{ kg}/\text{m}^3$ ) pour donner  $4,5 \cdot 10^{-10}$  m/s et donc  $257 \text{ \AA}/\text{min}$ .

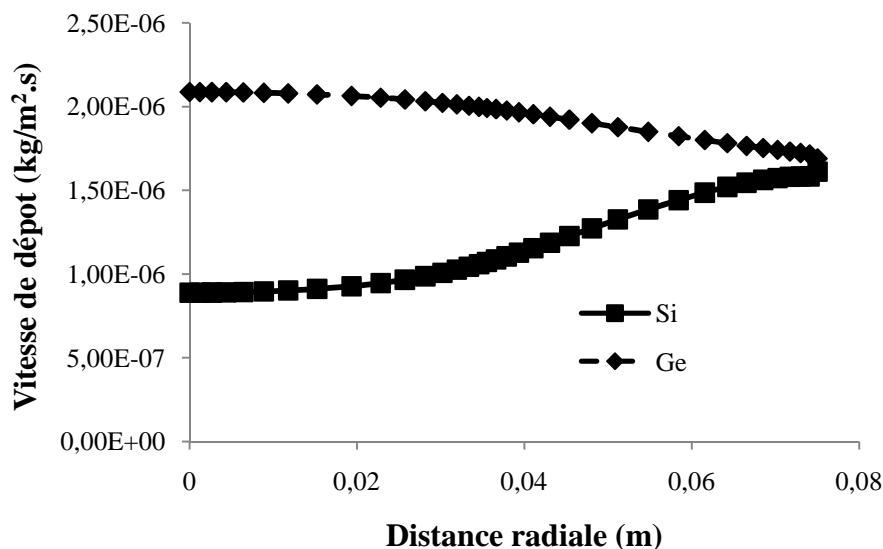


Figure V.13 – Contribution du DSC et du germane à  $T=1000 \text{ K}$  et  $P=4 \text{ Torr}$ .



La vitesse de dépôt du DCS augmente le long du rayon de la plaquette, avec une différence de 50% entre le centre et les bords, causant une importante non-uniformité radiale. Sous ces conditions opératoires, la vitesse moyenne de dépôt du DCS vaut 270 Å/min. La contribution de GeH<sub>4</sub> montre une vitesse moyenne de 225 Å/min, et donc une contribution à plus de 80 % au dépôt total. On note que le GeH<sub>4</sub> présente une hétérogénéité radiale moins importante.

La température a également une influence sur la vitesse de dépôt, du fait que les cinétiques hétérogènes sont activées thermiquement. De plus, la température de la plaquette influe sur son environnement immédiat et par conséquent sur les concentrations des espèces produites par la pyrolyse et contribuant au dépôt. Sur les figures V.14 et V.15, nous avons reporté l'évolution en fonction de la température des contributions via le DCS et le GeH<sub>4</sub> respectivement.

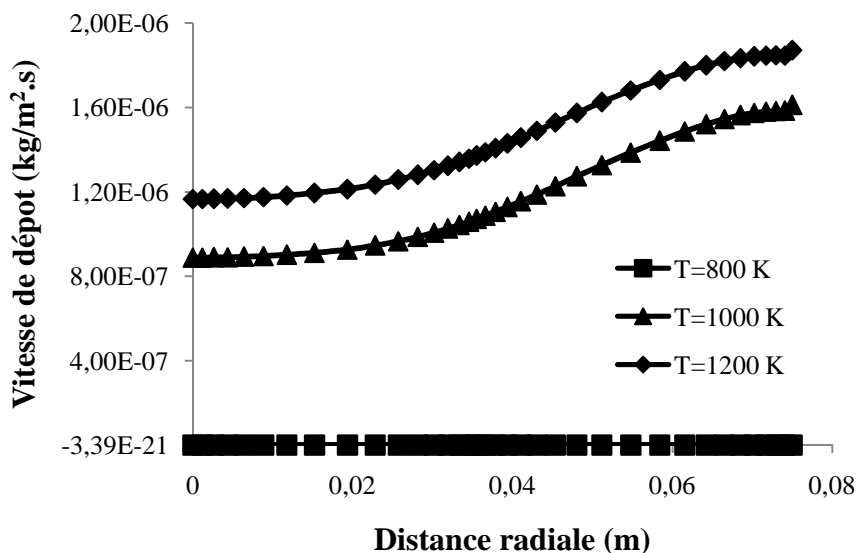


Figure V.14 – Influence de la température sur la contribution du DCS à P=4 Torr.

Nous constatons une évolution rapide de la vitesse de dépôt du DCS en fonction de la température avec un saut important entre 800 et 1000 K. A 800 K, l'activation thermique n'est pas assez importante pour engendrer une vitesse de dépôt convenable. Le GeH<sub>4</sub> présente une contribution totalement inverse par apport au DCS. A chaque fois que la température augmente la vitesse de dépôt diminue. La contribution du GeH<sub>4</sub> présente une évolution particulière, l'augmentation de la température a pour effet de diminuer l'incorporation du germanium dans l'alliage. Cette observation peut s'expliquer par le fait qu'avec l'activation thermique, la saturation de la surface en hydrogène et en chlore diminue et permet une

meilleure incorporation du silicium, les cinétiques de désorption de l'HCl et de l'H<sub>2</sub> étant élevées à haute température. Néanmoins, le GeH<sub>4</sub> montre une bonne uniformité à cause de la faible variation de sa contribution sur le rayon de la plaquette.

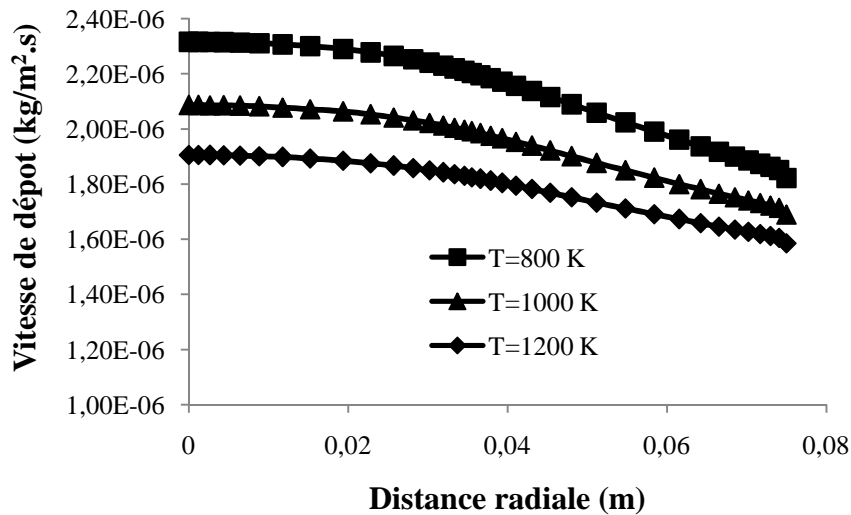


Figure V.15 – Influence de la température sur la contribution du GeH<sub>4</sub> à P=4 Torr.

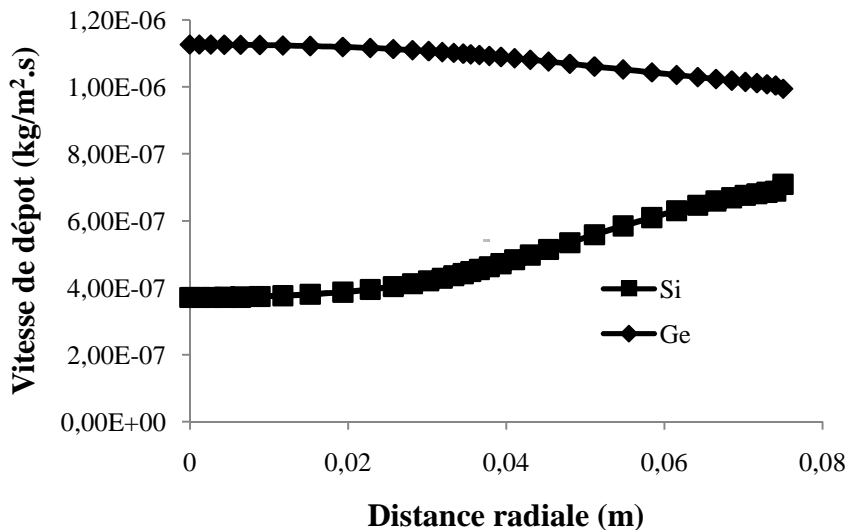


Figure V.16 – Contribution du DSC et du Germane à T=1000 K et P=2 Torr.

Nous avons également présenté la variation de la vitesse de dépôt en fonction de la pression. La contribution par le mécanisme DCS montre une plus forte variation le long du rayon de la plaquette (figures V.16, V.17 et V.18). On remarque que par une augmentation de

pression de 2 à 8 Torr les vitesses de dépôt passent à des valeurs plus élevées. En effet, la vitesse double entre 2 et 4 Torr jusqu'à atteindre une vitesse moyenne de dépôt de 386 Å/min à une pression de 8 Torr. Du point de vue uniformité, on remarque que le GeH<sub>4</sub> montre une bonne uniformité de dépôt avec une faible diminution aux bords. Une augmentation de 50 à 75% de la vitesse moyenne de dépôt est observée avec la montée en pression jusqu'à une valeur de 394,5 Å/min.

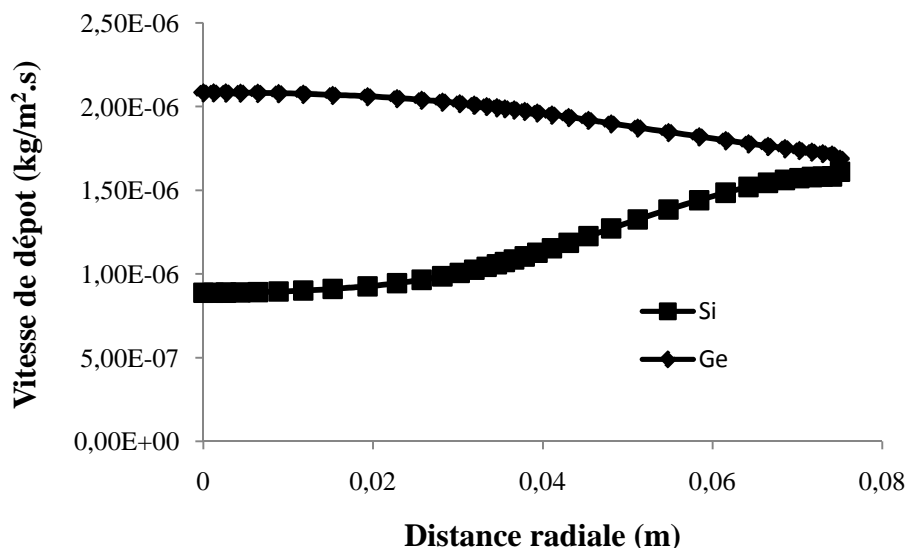


Figure V.17 – Contribution du DSC et du Germane à T=1000 K et P=4 Torr.

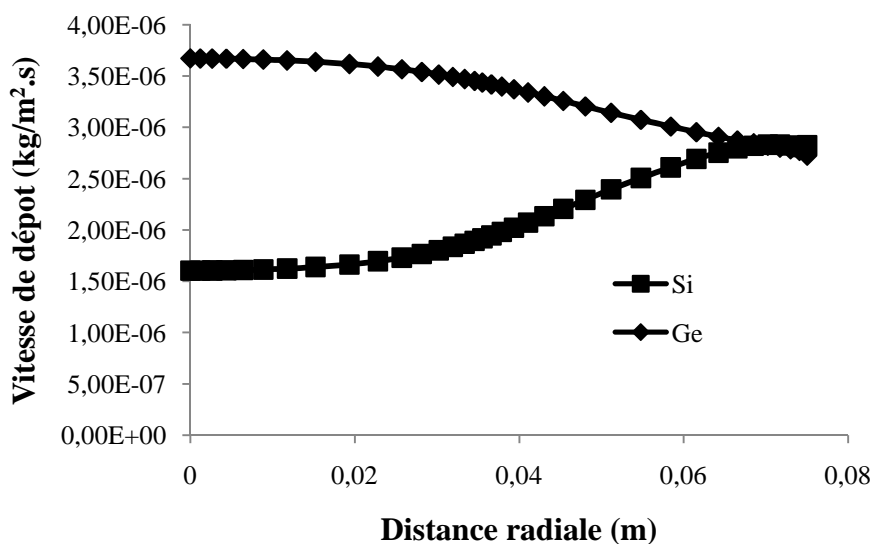


Figure V.18 – Contribution du DSC et du germane à T=1000 K et P=8 Torr.

D'une façon similaire à la température et la pression, la fraction massique des réactifs à l'entrée influe sur les vitesses de dépôt. Cet important paramètre peut être facilement ajusté pour changer la composition du film de SiGe. La figure V.19 montre la contribution de chacun des réactifs dans le cas où l'apport de germane à l'alliage est deux fois plus élevé que celui du silicium au niveau du centre de la plaquette. Il est alors possible de trouver le mélange nécessaire à l'entrée du réacteur qui mène à un dépôt d'approximativement 50% de Si et 50% Ge. La figure V.20 montre alors la contribution du DCS et du germane pour des fractions massiques à l'entrée de 0,095 et 0,01 respectivement et menant à un alliage  $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$  au centre de la plaquette. Il est important de noter qu'assurer une composition de film constante revient à assurer des dépôts uniformes sur toute la surface de la plaquette.

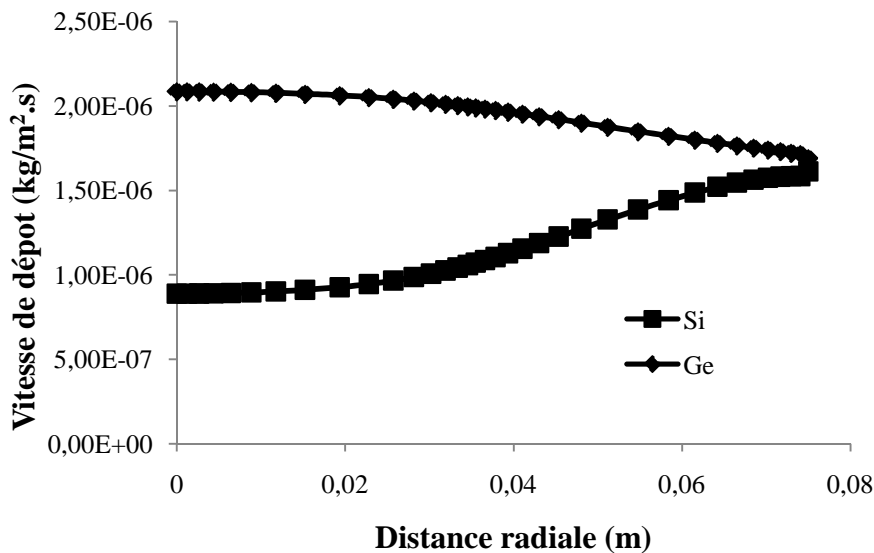


Figure V.19 - Contribution du DCS à une fraction massique de 0,095 et du Germane à une fraction massique de 0,025 à l'entrée à  $T=1000\text{ K}$  et  $P=4\text{ Torr}$ .

Comme dans le cas de dépôt à base de silane, c'est la disponibilité d'accès aux sites d'adsorption libres qui limite le taux de croissance. A titre indicatif, à  $700^\circ\text{C}$ , 45% des sites de surface sont occupés par le chlore et l'hydrogène, impliquant ainsi que seule la moitié de la surface est libre pour l'adsorption du DCS et possiblement du  $\text{SiCl}_2$  ou encore le  $\text{GeH}_4$ . Les réactions R.IV.2 à R.IV.4, R.IV.9 et R.IV.10 sont alors les réactions limitant le taux de croissance. Dans le régime des hautes températures, le taux de croissance est limité par l'apport de matière vers la surface et par le coefficient de collage des espèces chimiques. Tous les sites de surface sont considérés comme étant libres et les équations R.IV.2 à R.IV.4, R.IV.9 et R.IV.10 ne sont alors plus dominantes du fait de leur cinétique trop élevée

provoquée par l'activation thermique. Le taux de croissance pourrait atteindre un régime de saturation si la pression est de plus en plus élevée, et dans ce cas le régime sera contrôlé par les réactions de surface. Le taux de couverture de la surface par les espèces chlorées et hydrogénés adsorbés régule alors le taux d'absorption du DCS et donc le taux de croissance.

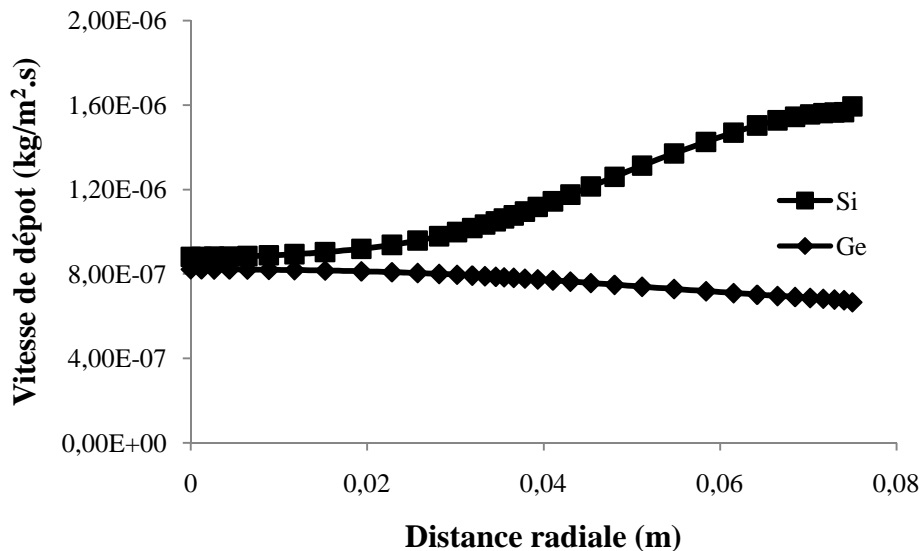


Figure V.20 - Contribution du DCS à une fraction massique de 0,095 et du Germane à une fraction massique de 0,010 à l'entrée à T=1000 K et P=4 Torr.

## V.6 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons procédé à l'étude du dépôt de silicium et de germanium. Pour effectuer nos simulations de la manière la plus efficace, nous avons donc simplifié notre géométrie pour avoir le minimum de points de calcul d'où un temps de calcul raisonnable. Nous avons effectué une étude aérodynamique et thermique détaillée de notre réacteur. Nous avons par la suite choisi un cas de base pour donner l'évolution de chacune des espèces intervenant dans le dépôt. Une étude d'influence de paramètres a été effectuée, nous avons étudié la variation de la vitesse de dépôt sur tout le rayon de la plaquette en fonction de la température et de la pression. Ce travail constitue une étape importante dans l'élaboration de modèles multi-échelle pour la prédiction de la qualité des dépôts de SiGe.

**CHAPITRE VI. CONCLUSION  
GENERALE**

Le travail que nous venons de présenter concerne la modélisation des phénomènes mis en jeu dans les réacteurs de CVD (dépôt chimique à partir d'une phase vapeur). Notre objectif général était d'utiliser un code de calcul CFD (Computational Fluid Dynamics) dont les performances de résolution des problèmes d'aérodynamique et de transfert de chaleur et de matière sont reconnues, pour pouvoir prédire l'uniformité et la composition des films déposés.

Nous avons bien observé au cours des travaux de thèse, que dans le régime haute température, les cinétiques des procédés sont limitées par l'apport de matière en surface et plus particulièrement par la diffusion des particules. En revanche, dans le régime basse température, les cinétiques des procédés sont limitées principalement par la disponibilité d'accès aux sites libres d'adsorption. Cette disponibilité est alors régie par deux facteurs : la température du procédé qui joue sur la vitesse des mécanismes réactionnels et la pression du réacteur qui joue sur le recouvrement surfacique.

En conclusion, nous avons élaboré un modèle des phénomènes complexes mis en jeu dans les réacteurs CVD sur la base du code de calcul CFD. Celui-ci prend en compte le transfert de chaleur et de matière avec des réactions chimiques homogènes et hétérogènes et peut être utilisé pour n'importe quelle géométrie et n'importe quelle opération de dépôt dans la mesure où bien sûr les expressions cinétiques des réactions sont établies. Ce type d'études pourra être utilisé pour augmenter la capacité des réacteurs pour une opération de traitement, en aidant à la recherche de nouvelles conditions d'exploitation.

# GLOSSAIRE

2D - 3D Bidimensionnel – Tridimensionnel

## A

---

$a_x$  Paramètre de maille du matériaux

## C

---

CFC Cubique Face Centrée

CFD Computational Fluid Dynamics

CMOS Complementary Metal Oxide Semiconductor

CVD chemical vapor deposition

## D

---

DCS Dichlorosilane

## G

---

GeH<sub>4</sub> Germane

Ge Germanium

## H

---

H<sub>2</sub> Dihydrogène

HCl Acide Chlorhydrique

## M

---

MEB Microscope Electronique à Balayage

## S

---

Si Silicium

Si<sub>1-x</sub> Ge<sub>x</sub> Alliage SiGe de teneur en germanium x

SiH<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub> Dichlorosilane

SiH<sub>4</sub> Silane

## R

---

RT-CVD Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition



## REFERENCES

- [1] J.P. Dismukes, L. Ekstrom, R.J. Paf, *Journal of Physical Chemistry*, 68 (1964) 3021 - 3027.
- [2] S.Ait-Amer, *Thèse INPT (ENSIGC)*(1994).
- [3] S.Magnaudeix, *Thèse INPT (ENSIGC)*, (1992).
- [4] M.Kastelic, I.Oh, C.G.Takoudis, J.A.Friedrich, G.W.Neudeck, *Chem.Eng.Sci*, 43 (1988).
- [5] K.F.Jensen, D.B.Graves, *Journal of Electrochemical Society*, 130 (1983).
- [6] R.B.Bird, W.Stewart, E.N.Lightfoot, *Wiley International Edition*, (1960).
- [7] H.Shlichting, *Mc Graw Hill Series in Mechanical Engineering*, Second Edition (1951).
- [8] J.Mercier, J.LRegolini, D.Bensahel, E.E.Scheid, *Journal of Crystal Growth*, 94 (1989).
- [9] S.W.Benson, *Second Edition*, *Wiley Intersciences*(1976).
- [10] S.M.Gates, *Surface Science*, 195 (1988).
- [11] A.E.T.Kuiper, C.J.H.v.d. Breckel, J.d. Groot, G.W.Veltkamp, *Journal of Electrochemical Society*, 129 (1982).
- [12] H.Habuka, M.Mayusumi, N.Tate, M.Katayama, *Journal of Crystal Growth*, 142 (1995).
- [13] H.Habuka, T.Nagoya, K.Katayama, M.Shimada, K.Okuyama, *Journal of Electrochemical Society* 142 (1995).
- [14] M. Hierlemann, A. Kersch, C. Werner, H. Schafer, *Journal of The Electrochemical Society*, 142 (1995).
- [15] L.Kadinski, Yo.N.Makarov, M.Schafer, M.G.Vasil'ev, V.S.Yuferv, *Journal of Crystal Growth*, 146 (1995).
- [16] P.Duverneuil, J.P.Couderc, *Journal of Electrochemical Society*, 139 (1992).
- [17] Kuipers, v. J.A.M., W.P.M., *Advances in Chemical Engineering*24 (1998).
- [18] Ranade, V, *New York: Academic Press.*, (2002).
- [19] ANSYS, in, [www.ansys.com](http://www.ansys.com).
- [20] S.Bretznajder, *Pergamon Press, Oxford, Great Britain*(1971).
- [21] J.O.Hirschfelder, C.F.Curtiss, R.B.Bird, *Wiley, New York*, (1954).
- [22] H. Simka, M. Hierlemann, M. Utz, K.F. Jensen, *The Journal of the Electrochemical Society* 143 (1996) 2646-2653.
- [23] M. Hierlemann, C. Werner, H. Schafer, *Journal of Electrochemical Society Proceedings*, 96-5 (1995) 35-39.
- [24] P.A. Coon, M.L. Wise, S.M. George, *Journal of Crystal Growth*, 130 (1993).
- [25] Y. Oshita, A. Ishitani, T. Takada, *Journal of Crystal Growth*, 108 (1991) 499- 507.
- [26] JANAF, in: JANAF thermochemical tables, <http://kinetics.nist.gov/janaf/>, 1974.
- [27] J.M. Jasinski, R. Debecerra, R. Walsh, *Chem. Rev.*, (1995).
- [28] P. Ho, M.E. Coltrin, W.G. Breiland, *J. Phys. Chem.*, (1994).

Soutenance de thèse de Master

# **Modélisation du dépôt de SiGe par CVD**

par **Kara siefeddine**

**Superviseur: Dr. Sofiane SOUKANE**

Université Saad Dahlab Blida  
Département de chimie industrielle  
Technologie des matériaux

# MOTIVATION

- Evolution technologique des composants

## Loi de Moore

- Importance de la qualité des dépôts épitaxiaux (monocristallins) dans la fabrication des circuits intégrés

## Complexification des technologies

- Le travail fait partie de travaux plus larges qui visent les simulations multi-échelle pour la prédiction des dépôts de SiGe par **CVD**

# OBJECTIF

- Prédire l'**uniformité** des dépôts à l'échelle de la plaquette
- Prédire la **composition** des films  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

# PLAN

- Contexte
- Outils de simulation
- Etude cinétique de dépôt de SiGe
- Résultats de simulation
- Conclusion

# CONTEXTE

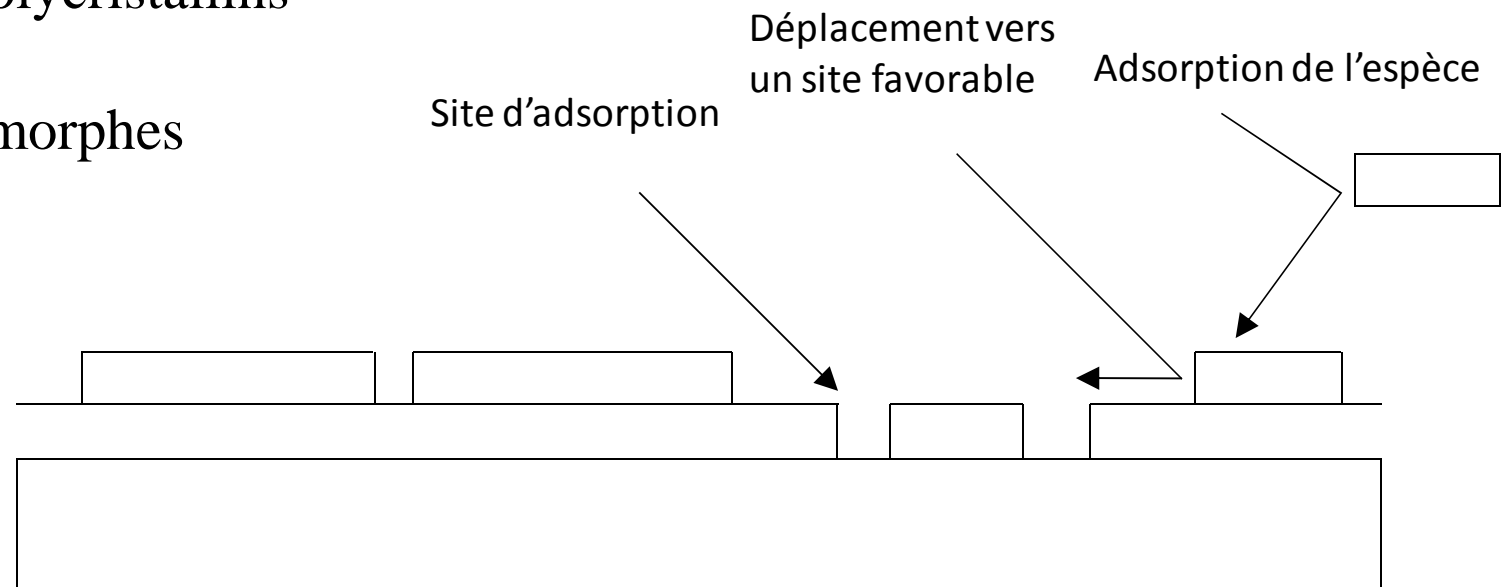
- Le dépôt chimique en phase vapeur
- Structure des dépôts
- L'alliage SiGe
- Les réacteurs de CVD
- Cinétique intrinsèque

# Le dépôt chimique en phase vapeur

- La CVD: une opération unitaire pour le dépôt de couches minces
  - Large gamme de température (400C°-1200C°)
  - Dépôt de faible épaisseur (<10nm)
  - Procédés **adaptables** et **intégrables** dans les technologies avancées
  - Excellents candidats pour la miniaturisation

# Structure des dépôts

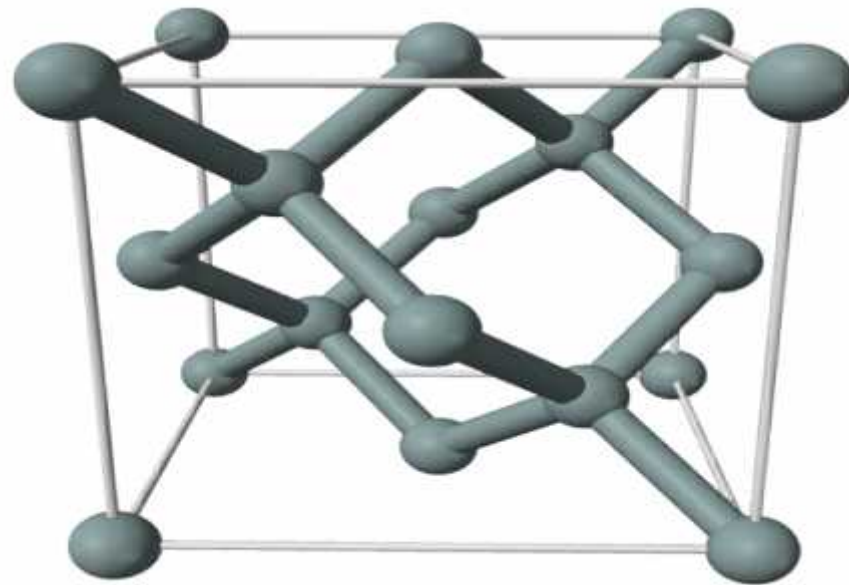
- Homo-épitaxie
- Hétéro-épitaxie
- Film monocristallins
- Film polycristallins
- Film amorphes





# L'alliage SiGe

Propriétés	Silicium	Germanium
Structure	Diamant	Diamant
Densité (g /cm <sup>3</sup> )	2,328	5,3267
a (Å°)	5,43	5,66



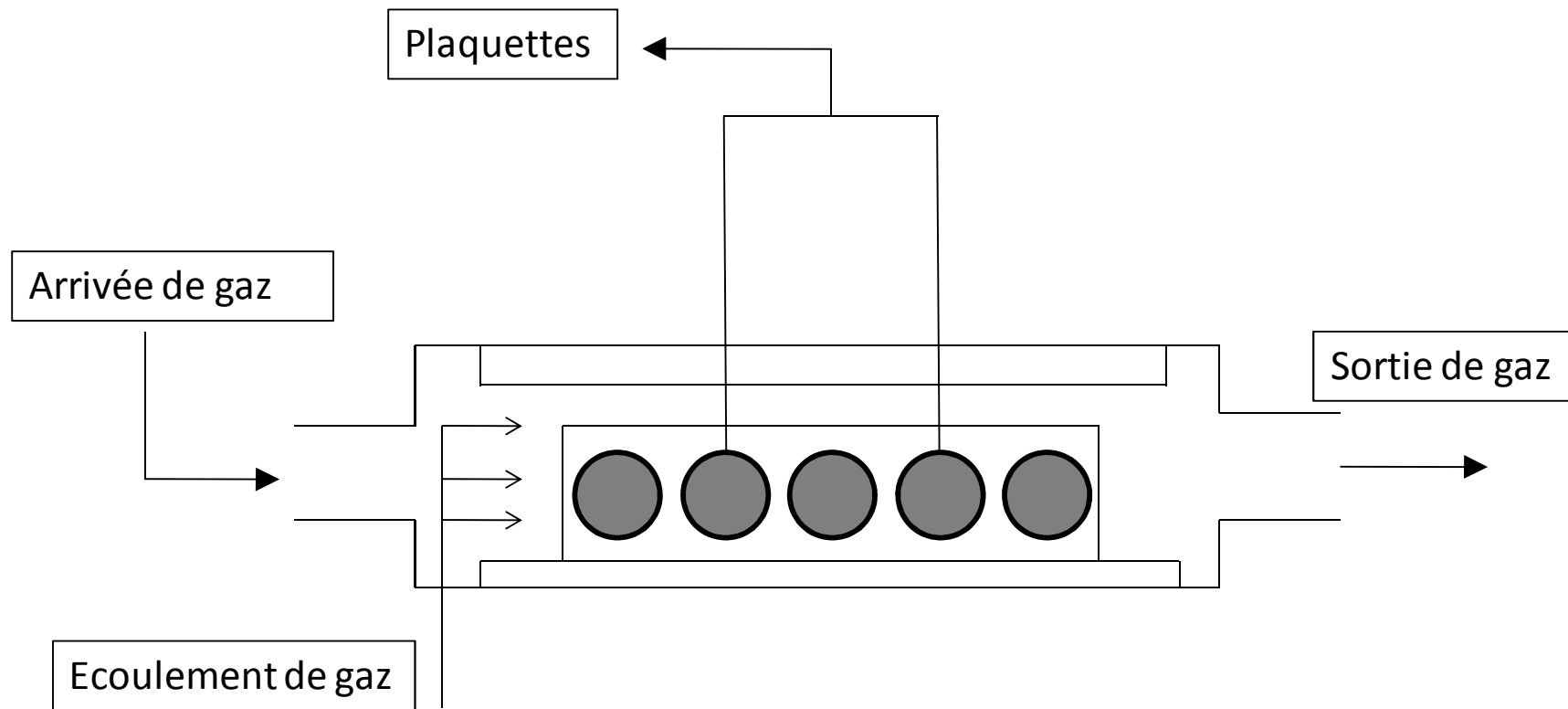
- Maille élémentaire de type diamant du silicium

# Les réacteurs CVD

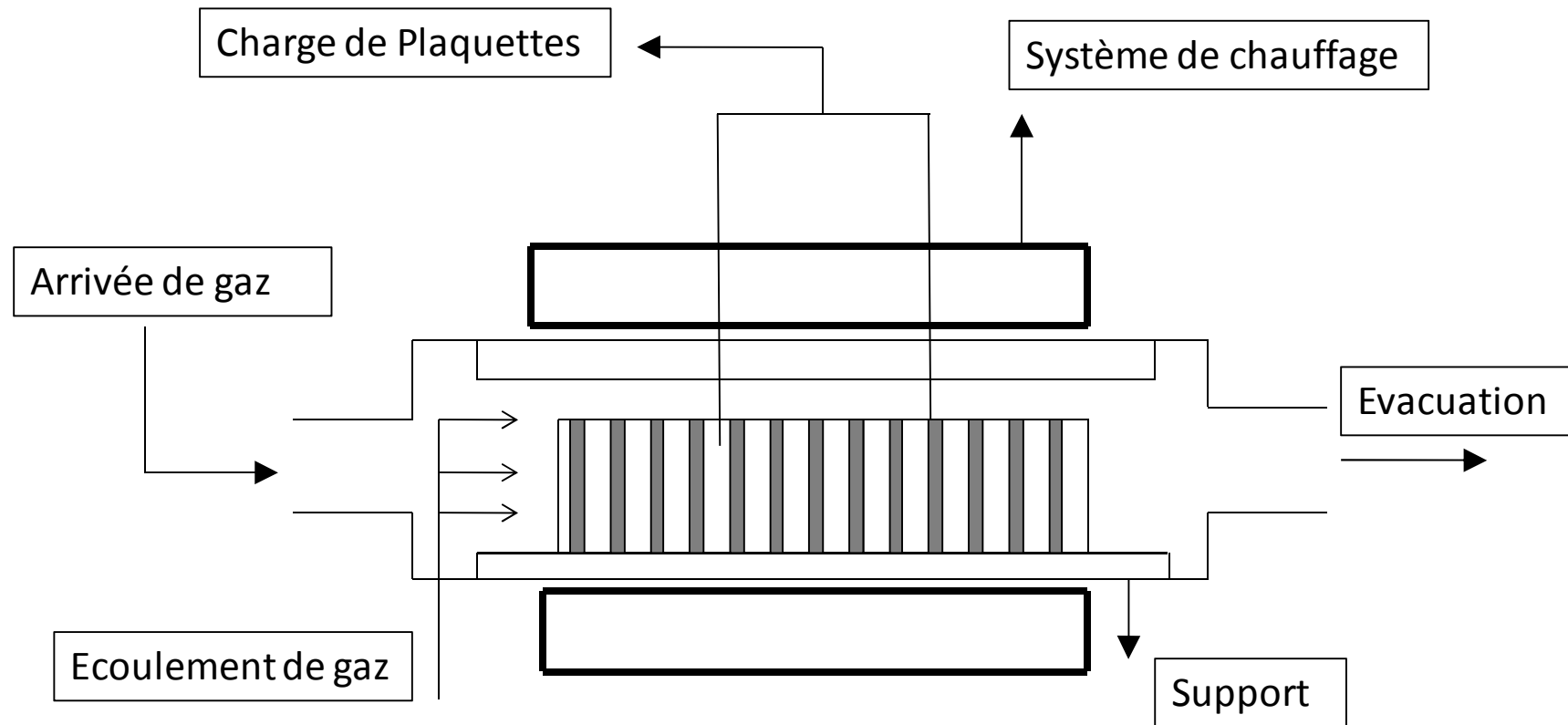
- Réacteurs à murs froids
- Réacteurs à murs chauds



# Réacteurs à murs froids



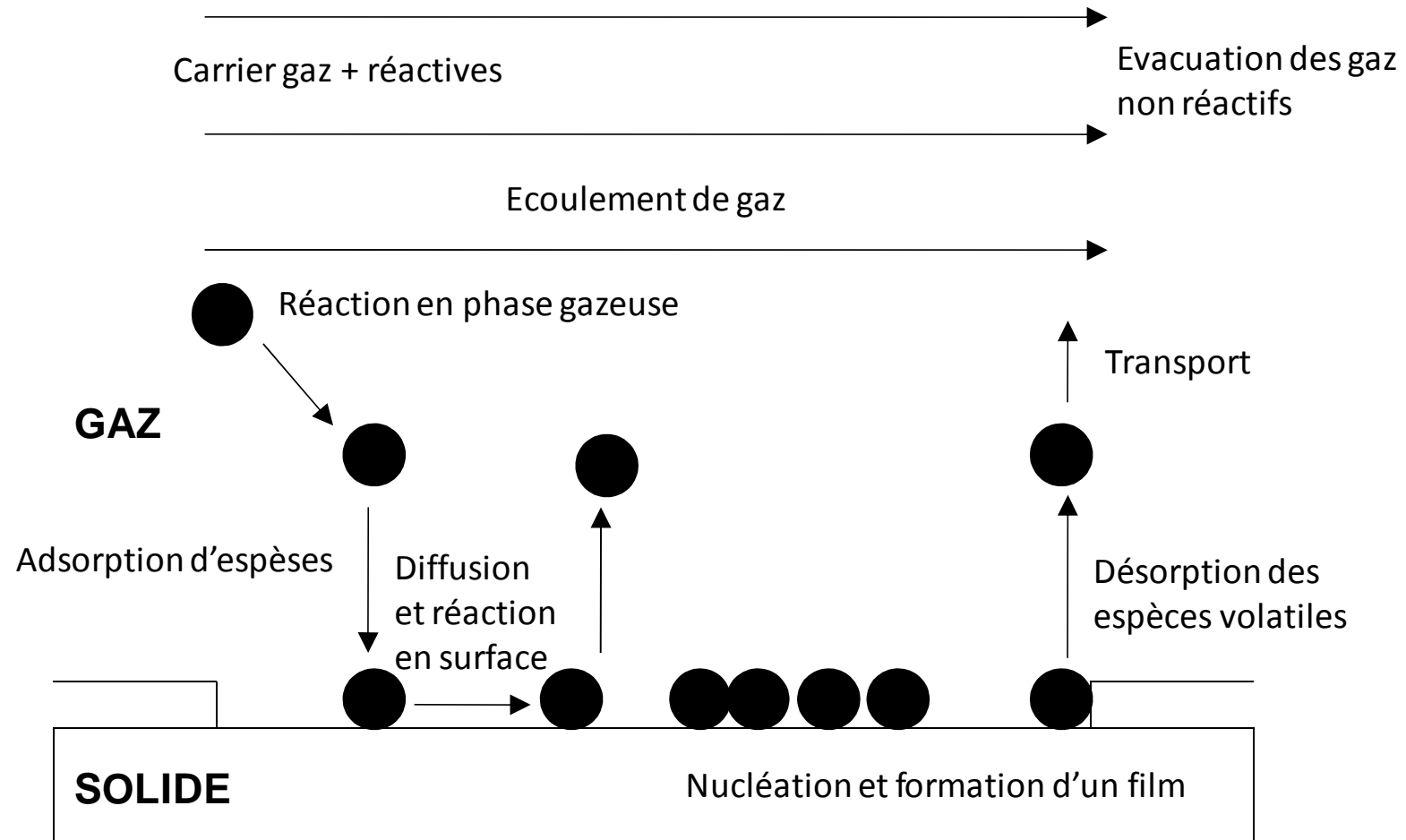
# Réacteurs à murs chauds



# Les phénomènes mis en jeu dans les réacteurs CVD

- Théorie des milieux continus → nombre de Knudsen
- Compressibilité du milieu → nombre de Mach
- Transfert de quantité de mouvement
- Transfert de chaleur
- Transfert de matière
- Réaction en phase gazeuse
- Réaction gaz-solide

# Cinétique intrinsèque



# OUTILS DE SIMULATION

- Le pré-processeur GAMBIT



**maillage**

- Le solveur *fluent*



**calcul**

- Le post-processeur Tecplot



**visualisation**

# Préparation des simulations

- La viscosité
- La conductivité thermique
- La diffusivité



La théorie de Chapman-Enskog

- Les paramètres de Lennard-Jones
- Température et pression critiques



# ETUDE CINETIQUE DU DEPOT DE SiGe

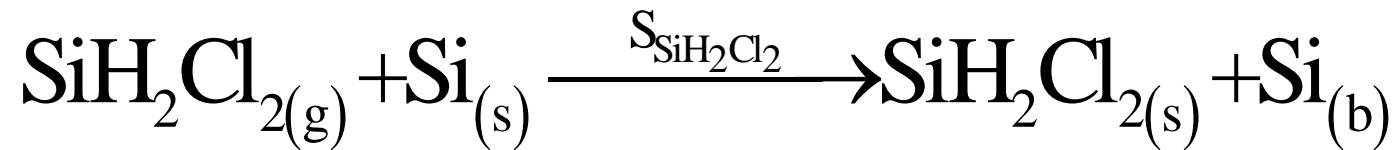
- Deux régimes de croissance

**Haute Température: importance du transfert de matière et des réactions** dans la phase gazeuse et à la surface du film

**Basse Température: Importance des réactions chimiques à la surface** du film

# Epitaxie à partir DCS (1/4)

- Adsorption de DCS



- Décomposition du DCS en surface







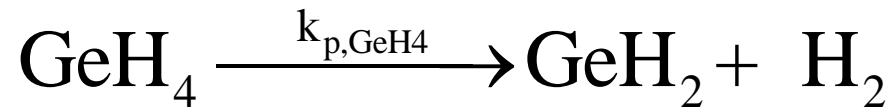
# Les constantes inverses

- Utilisation des **constantes d'équilibre**
- Evaluation de **l'énergie de Gibbs** à partir des tables thermochimiques de **JANAF**

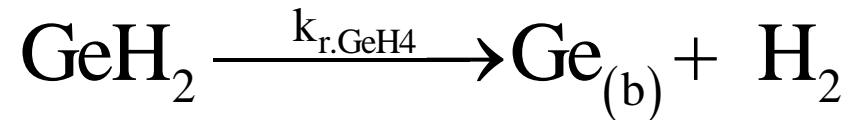
$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_T G_{(T)}^0}{RT}\right)$$

# Epitaxie à partir GeH<sub>4</sub>

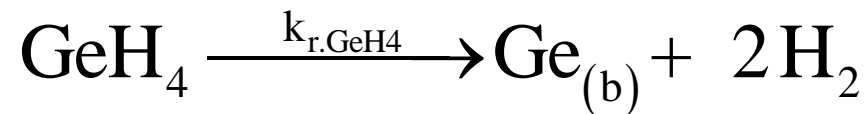
- Pyrolyse du GeH<sub>4</sub>



- Réaction du GeH<sub>2</sub> en surface



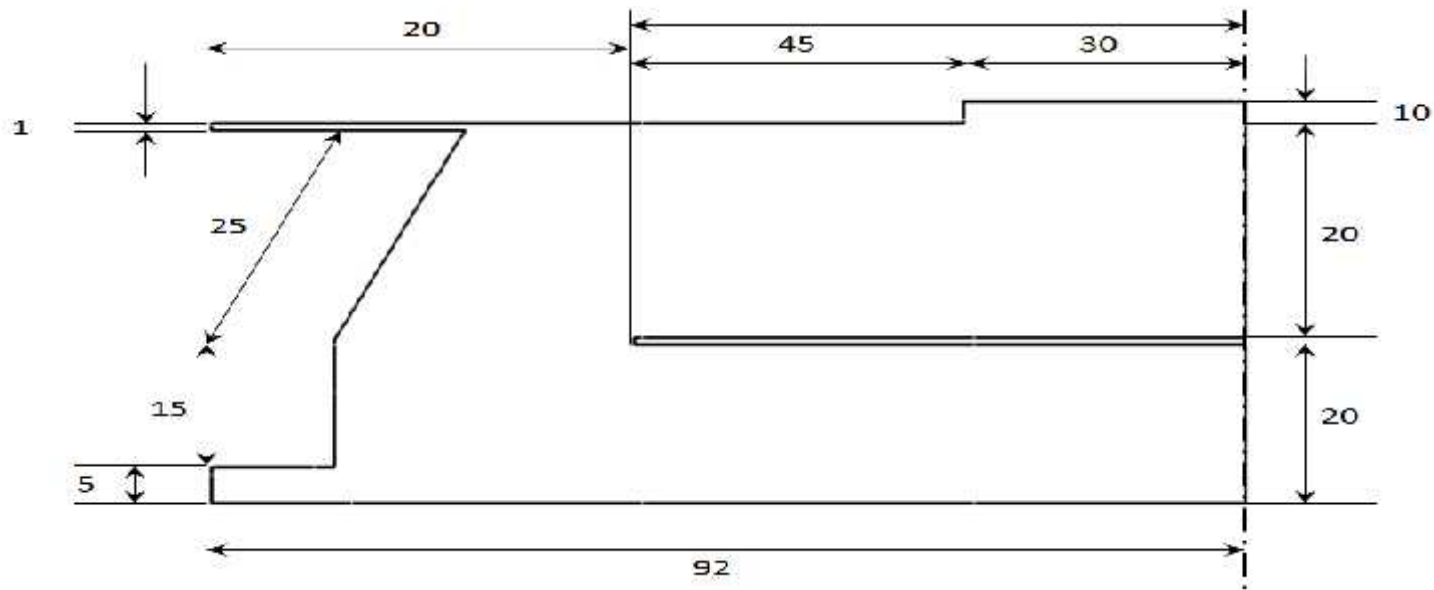
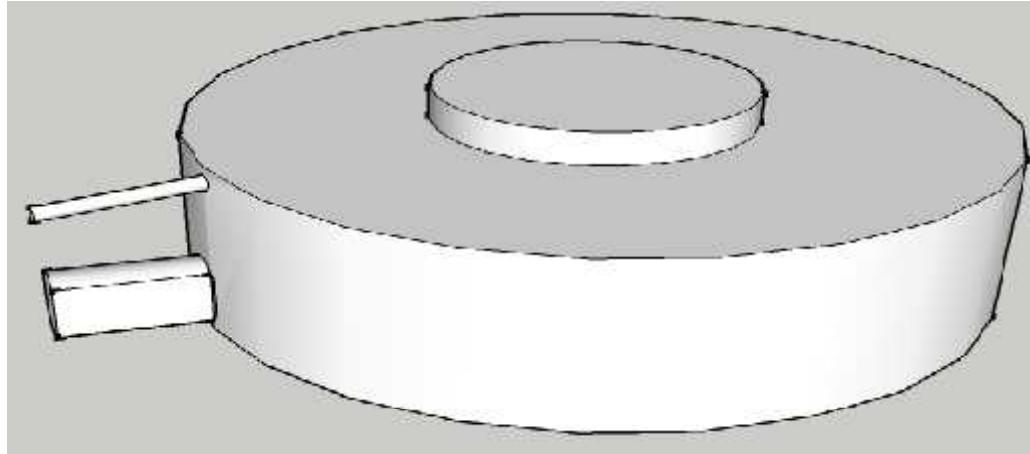
- Réaction de GeH<sub>4</sub> en surface



# RESULTATS DE SIMULATION

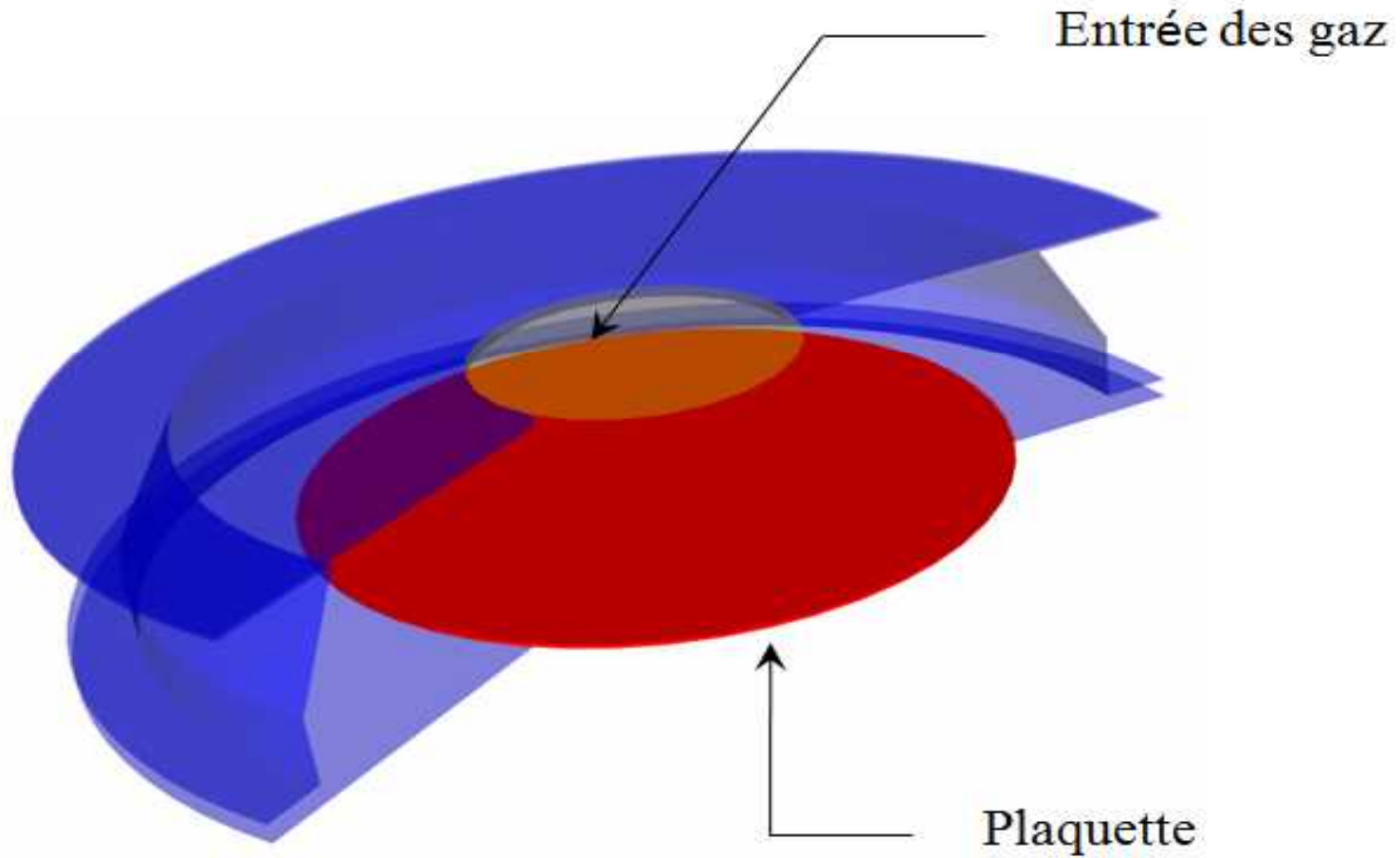
- Simplification de la géométrie
- Analyse aérodynamique
- Analyse des espèces chimiques
- Analyse de la température
- Analyse de la vitesse de dépôt

# Simplification de la géométrie

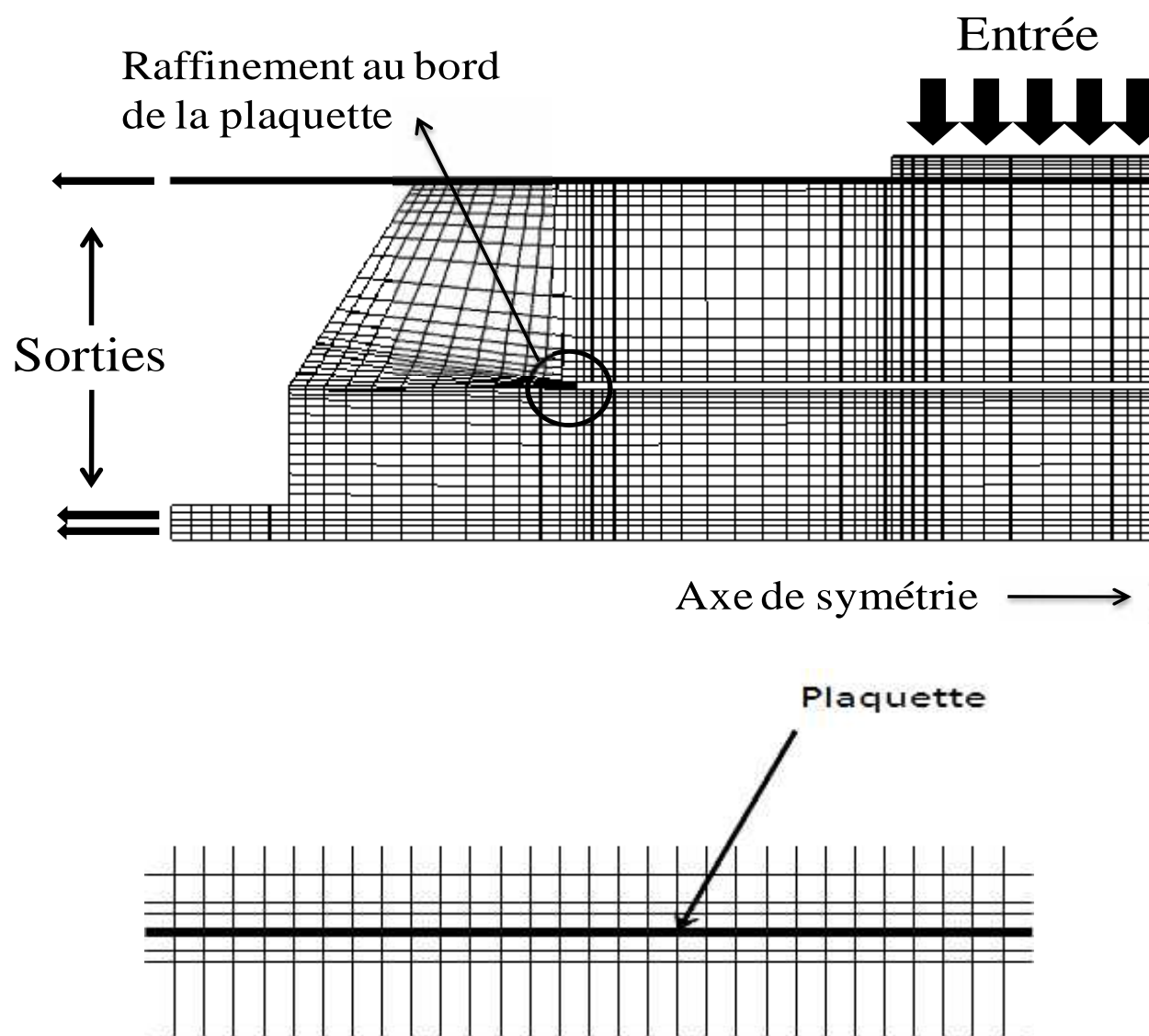




# Vue tridimensionnelle



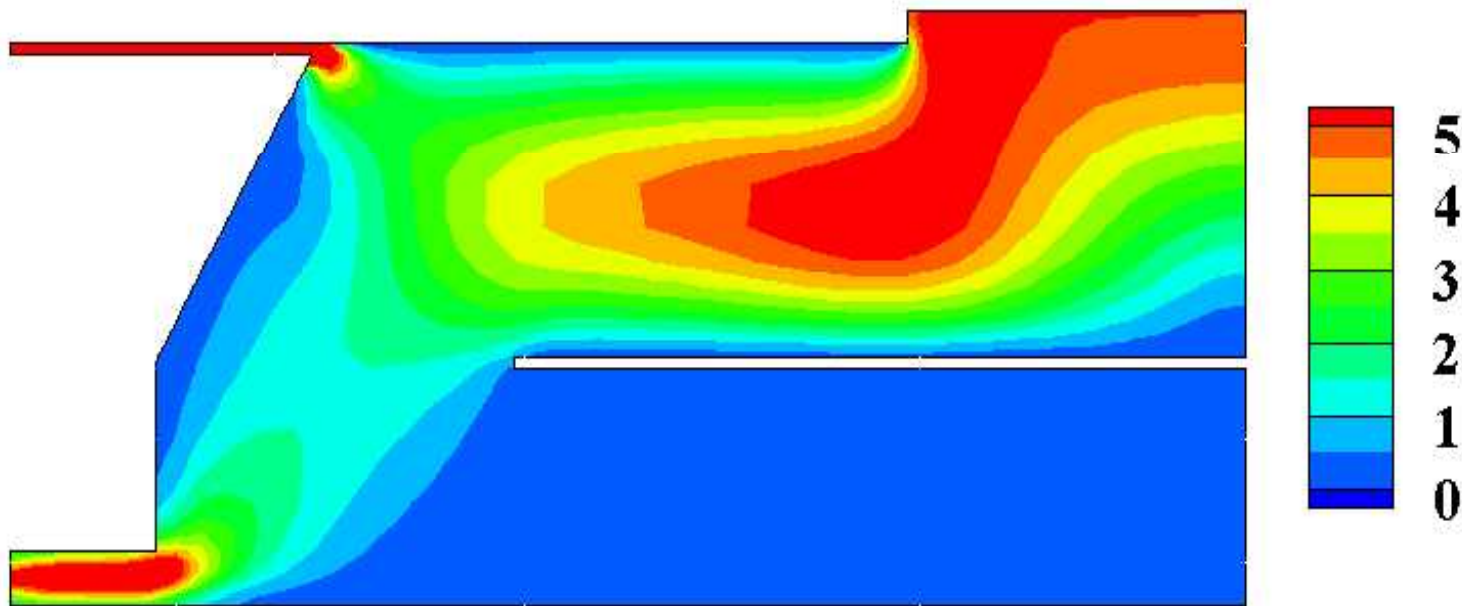
# Maillage du modèle axisymétrique



# Analyse aérodynamique

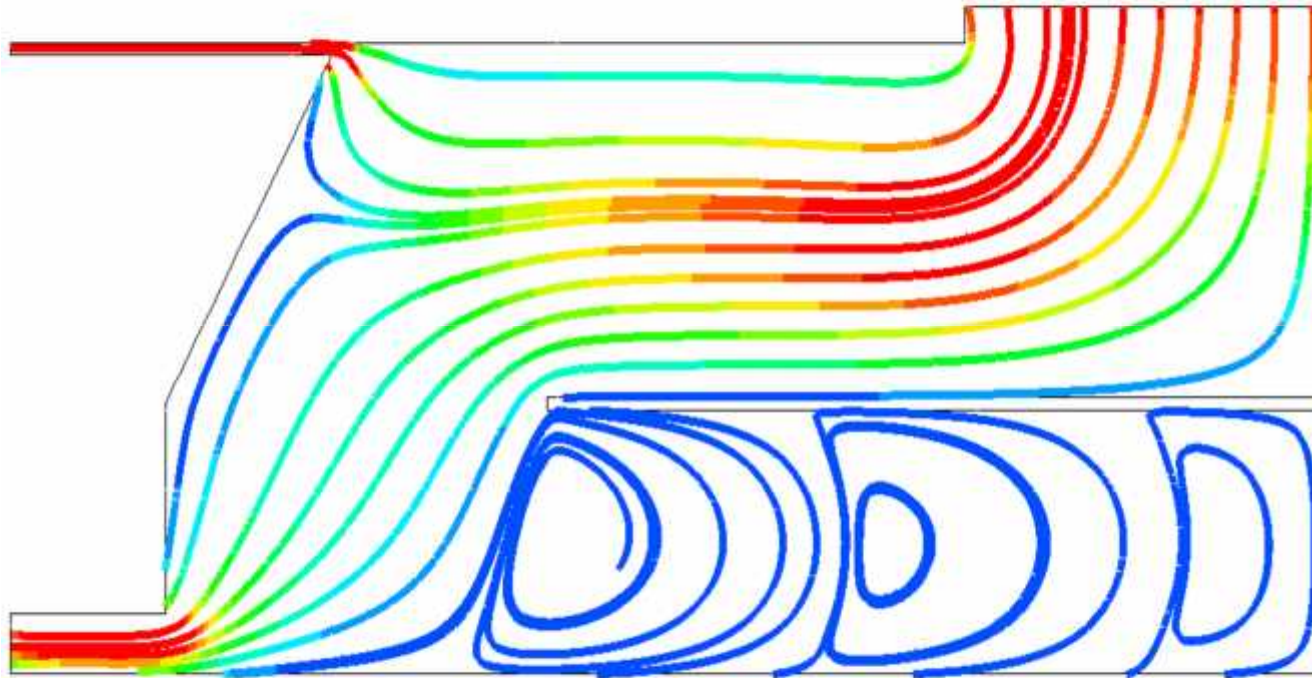
- Distribution de la vitesse (m/s) dans le réacteur

$T=1000$  K et  $P=4$  Torr



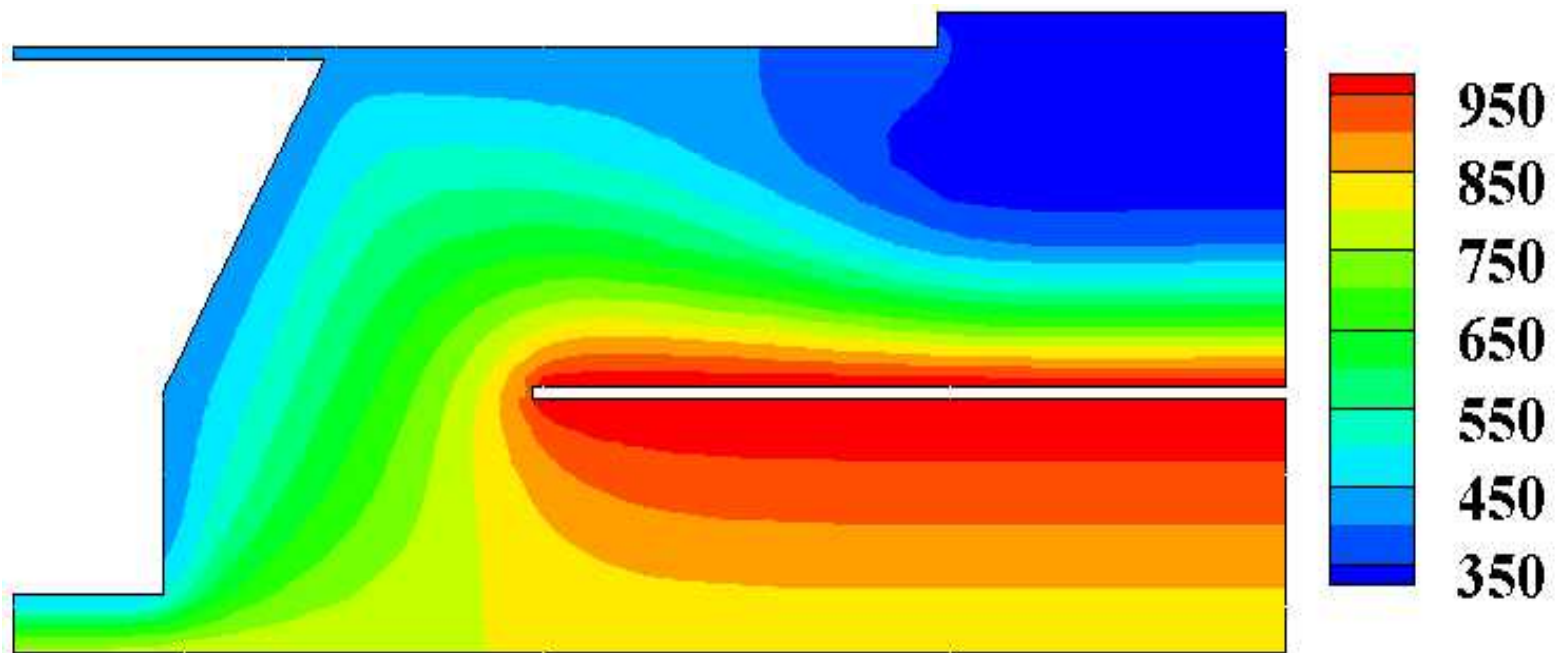
- Trajectoire d'écoulement

$T=1000$  K et  $P=4$  Torr



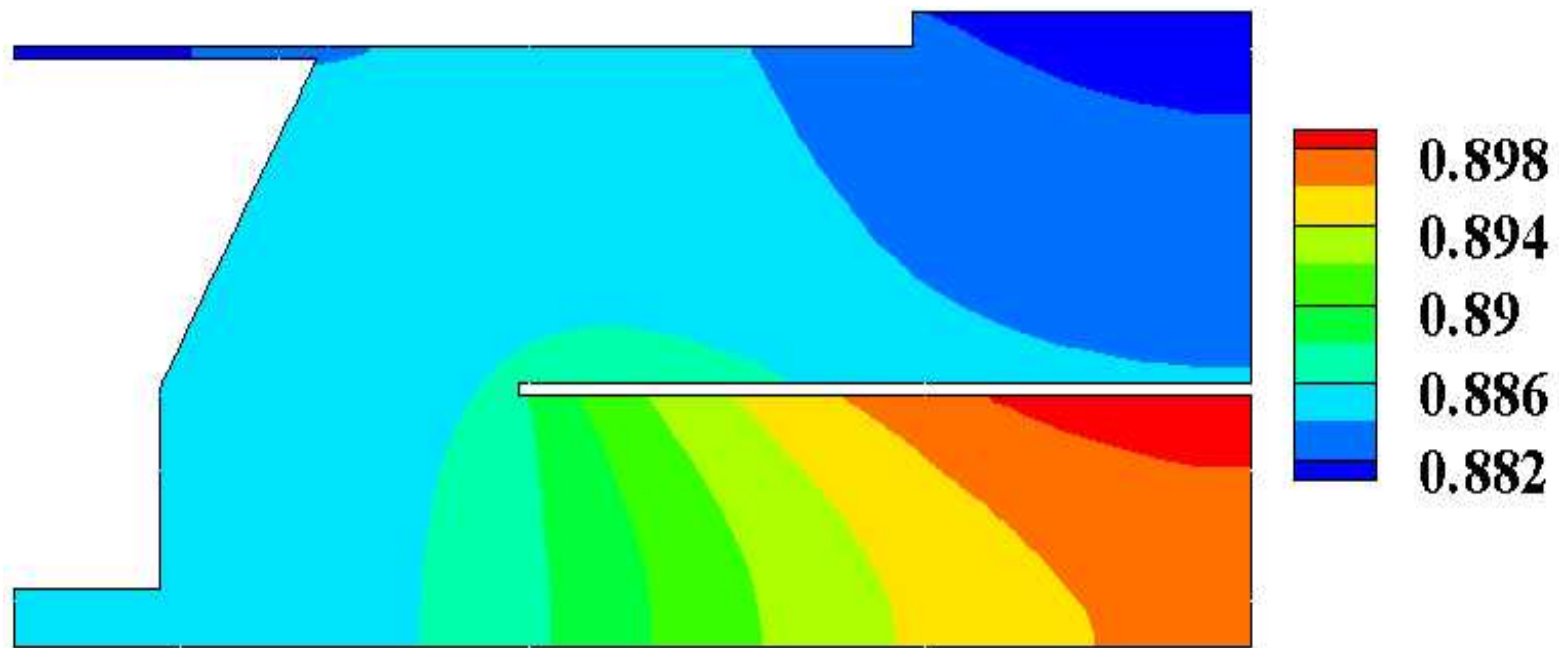
# Analyse de la température

- Distribution de la température (K) dans le réacteur  
T=1000 K et P=4 Torr

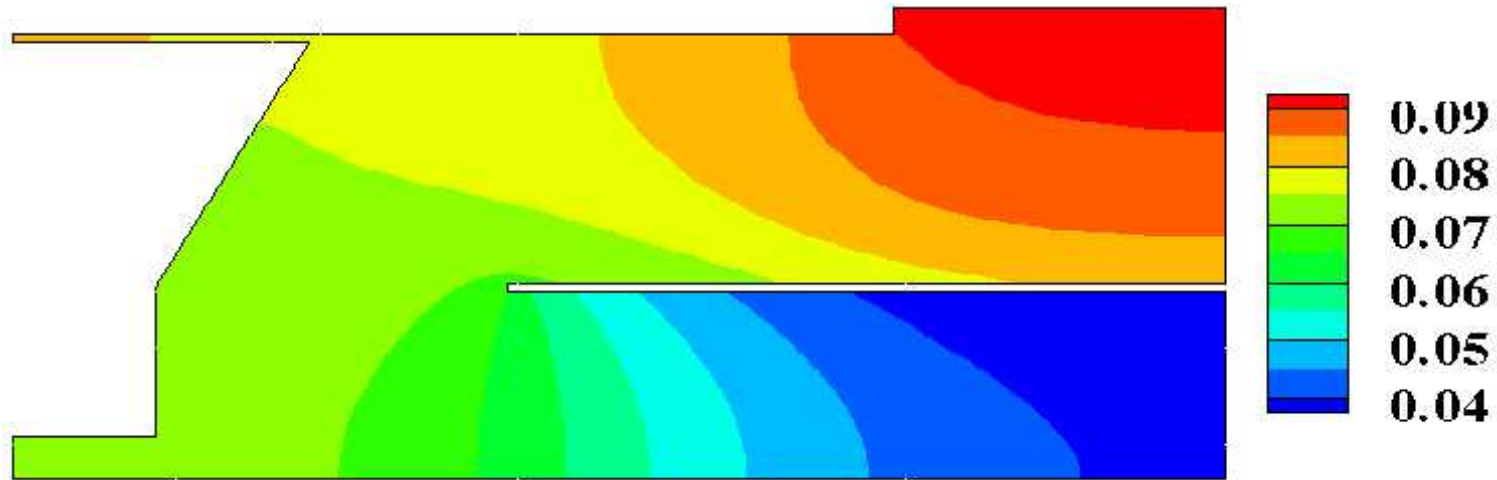


# Analyse des espèces chimiques

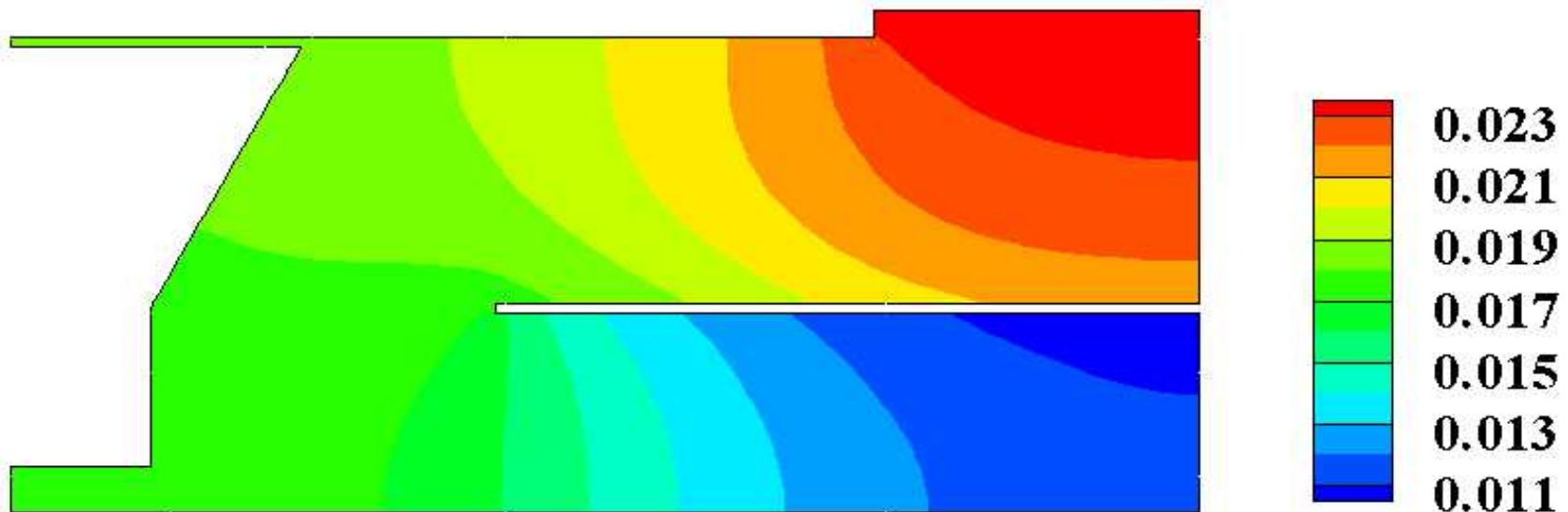
- Distribution de la fraction massique de H<sub>2</sub>



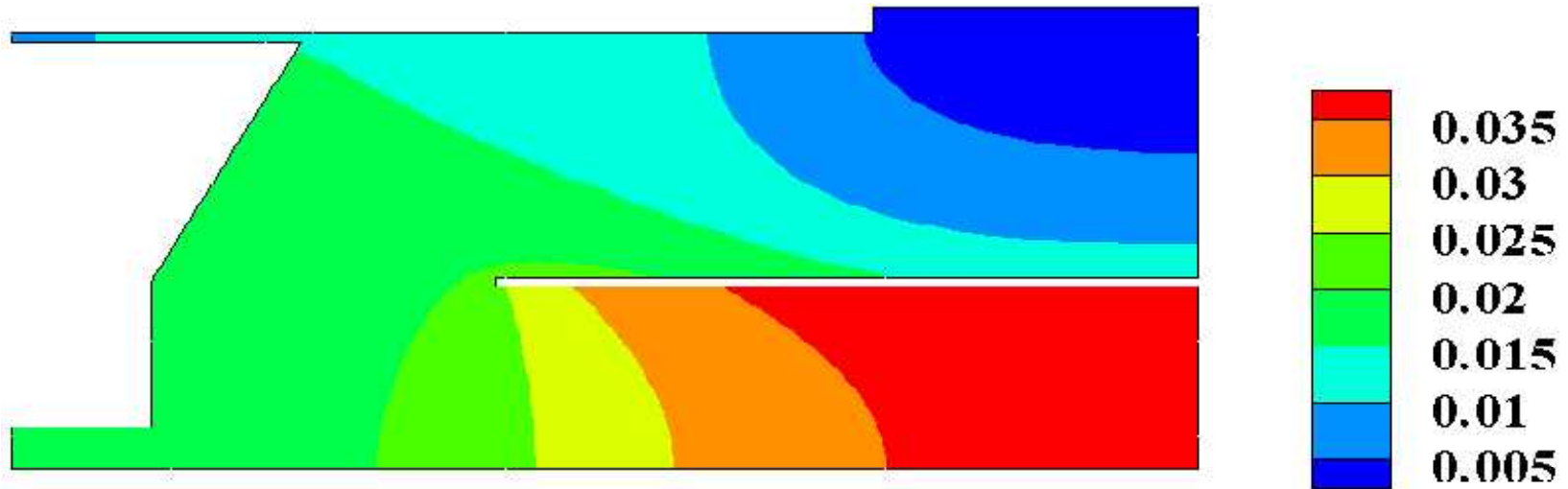
- Distribution de la fraction massique de  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$



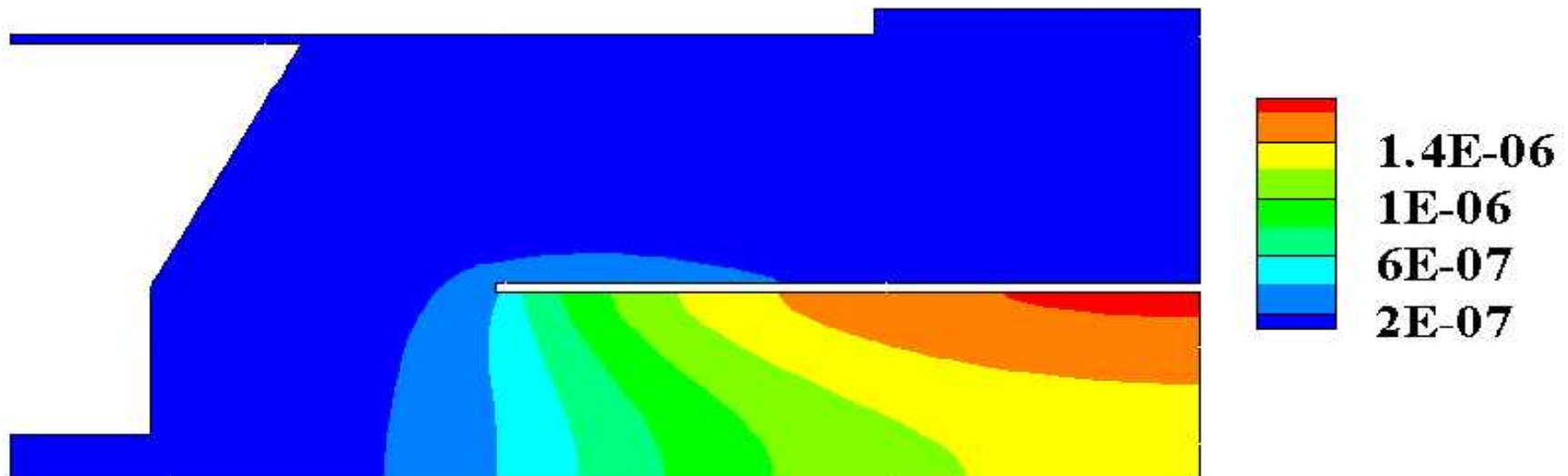
- Distribution de la fraction massique de  $\text{GeH}_4$



- Distribution de la fraction massique de  $\text{SiCl}_2$

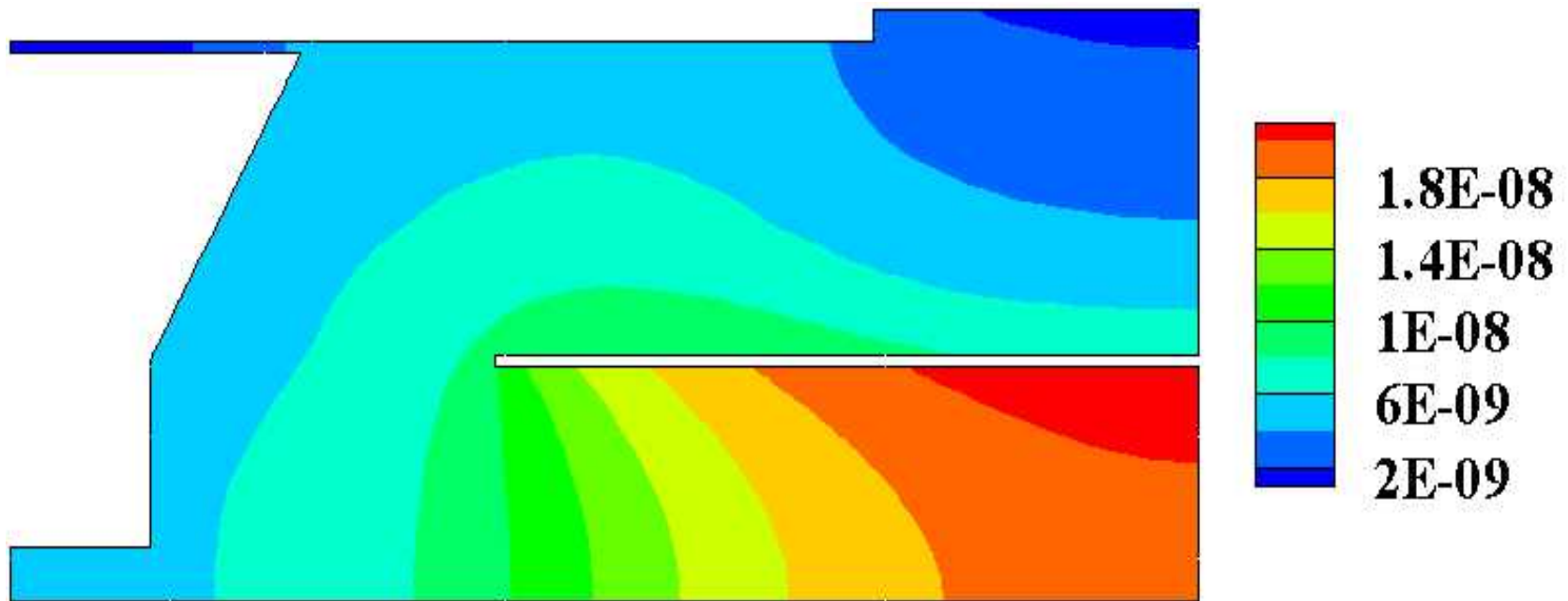


- Distribution de la fraction massique de  $\text{GeH}_2$



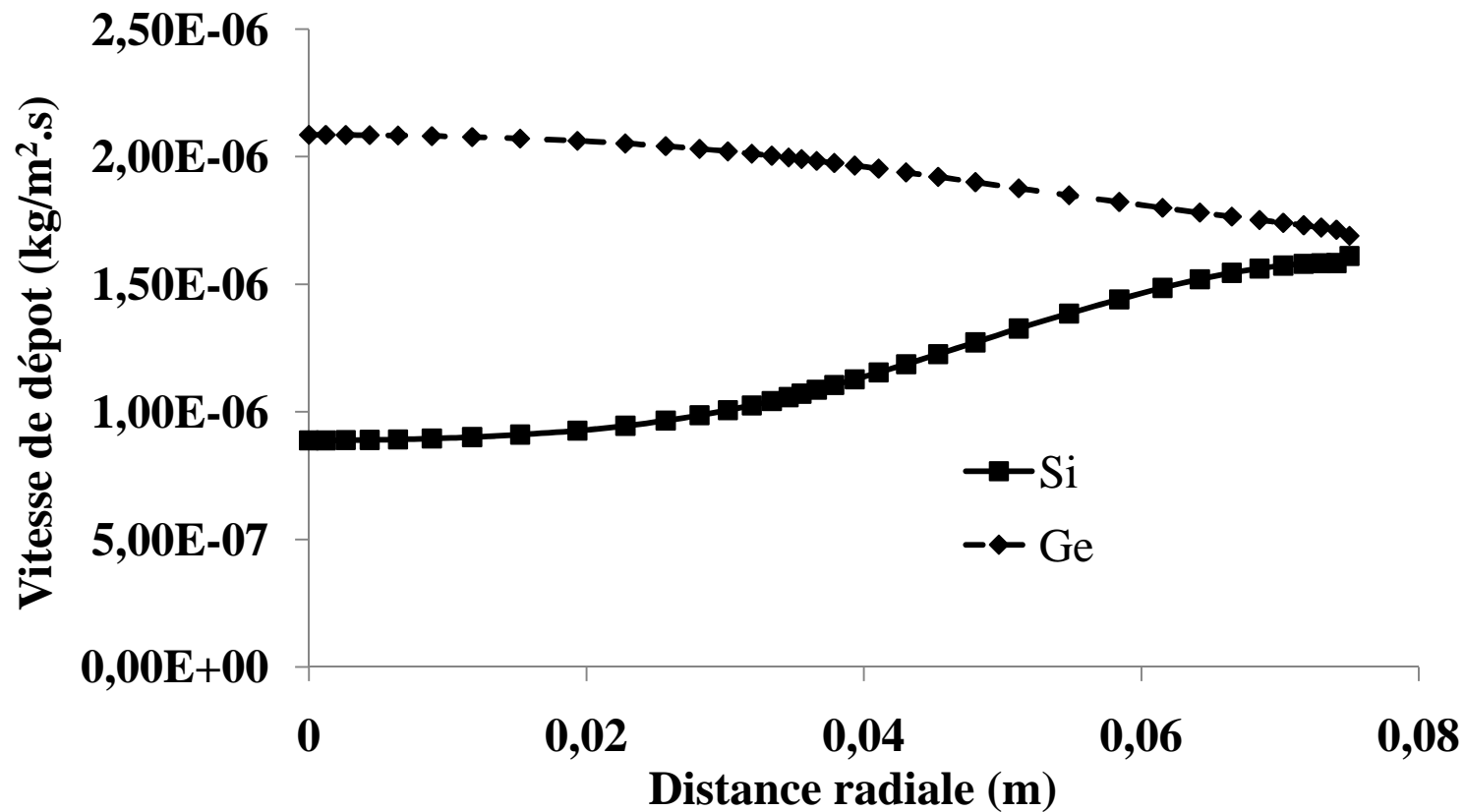


- Distribution de la fraction massique de HCl

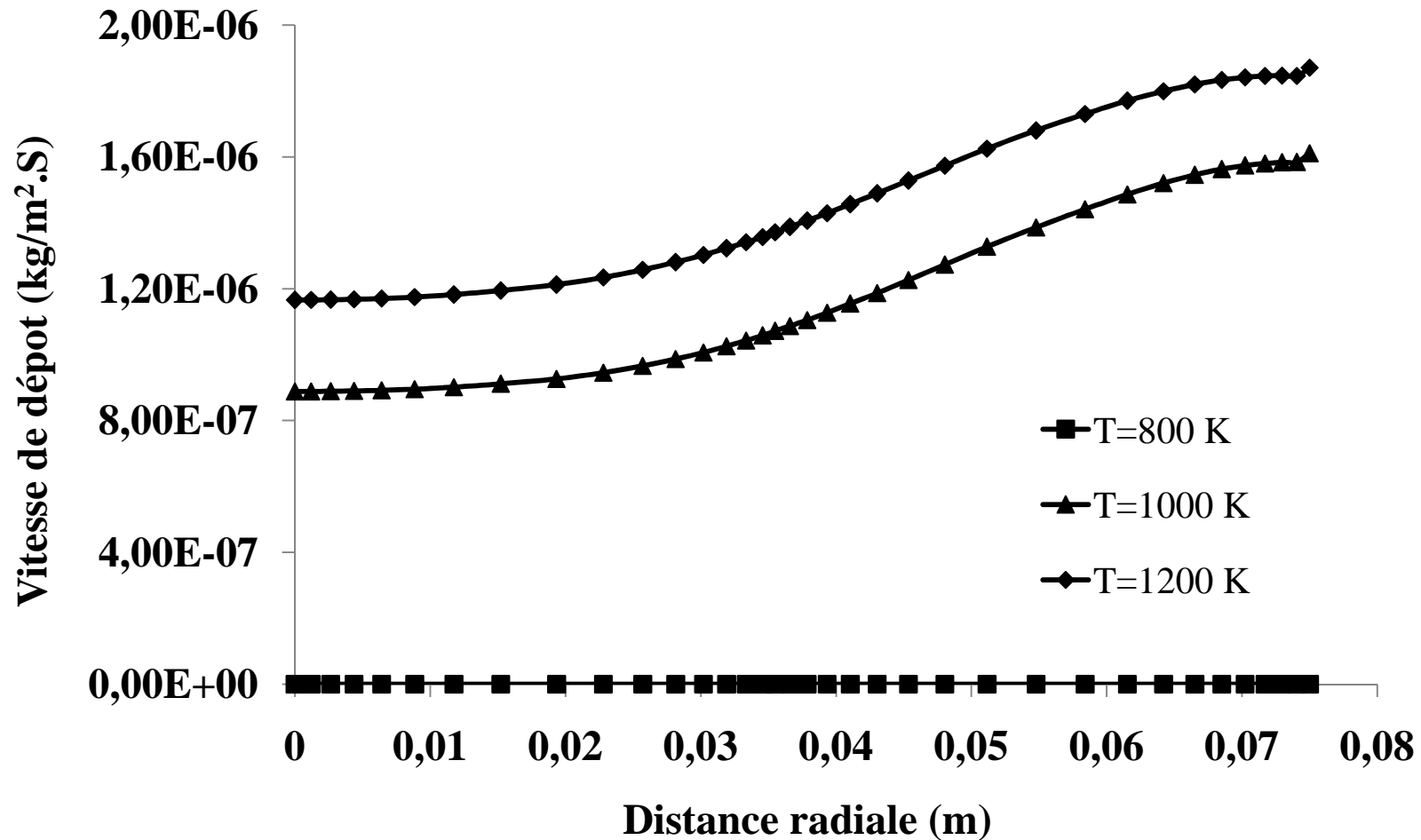


# Analyse de la vitesse de dépôt

- Contribution du DSC et du germane à T=1000 K et P=4 Torr

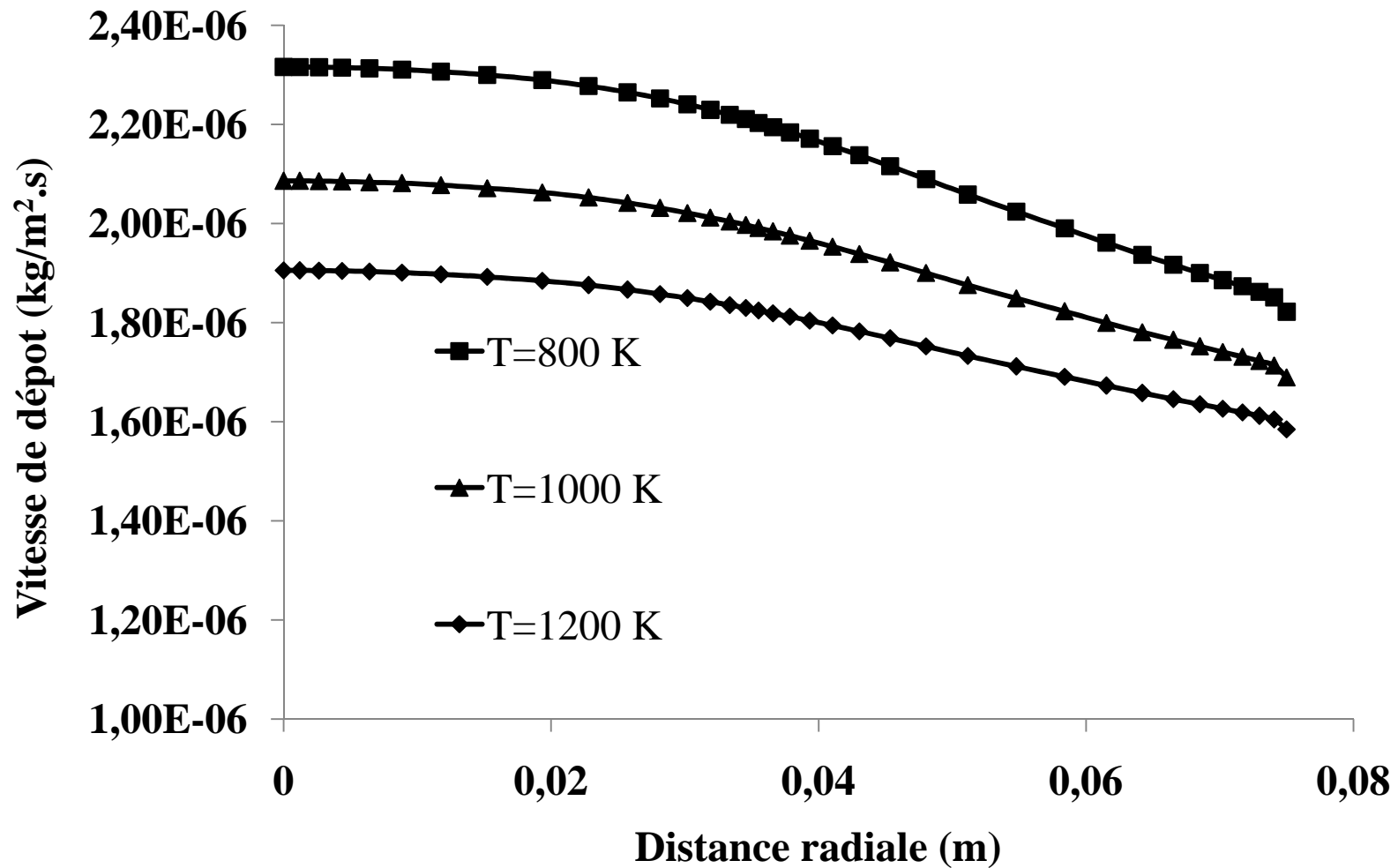


# Influence de la température sur la contribution du DCS



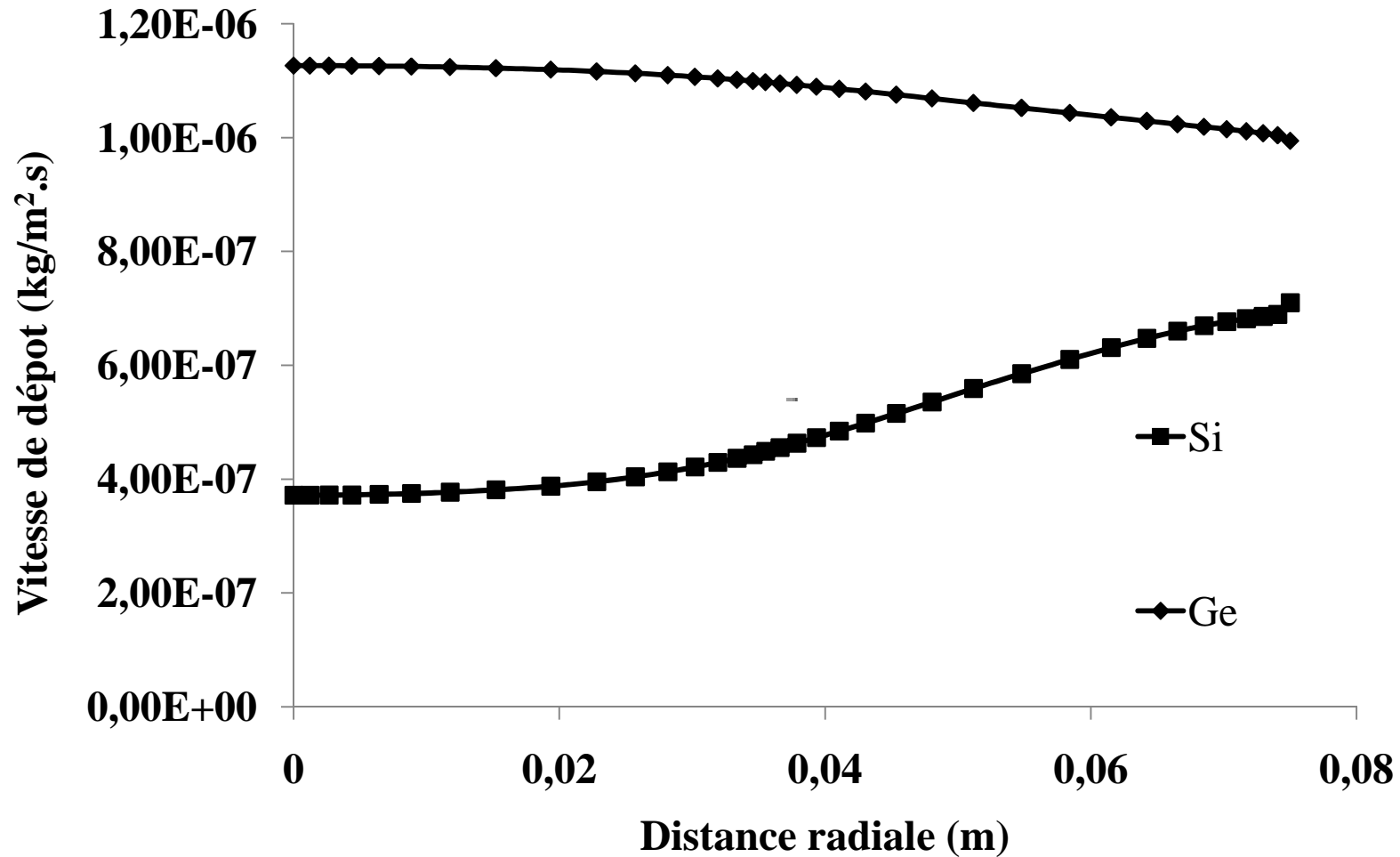
- Influence de la température sur la contribution du DCS à P=4 Torr

# Influence de la température sur la contribution du GeH<sub>4</sub>



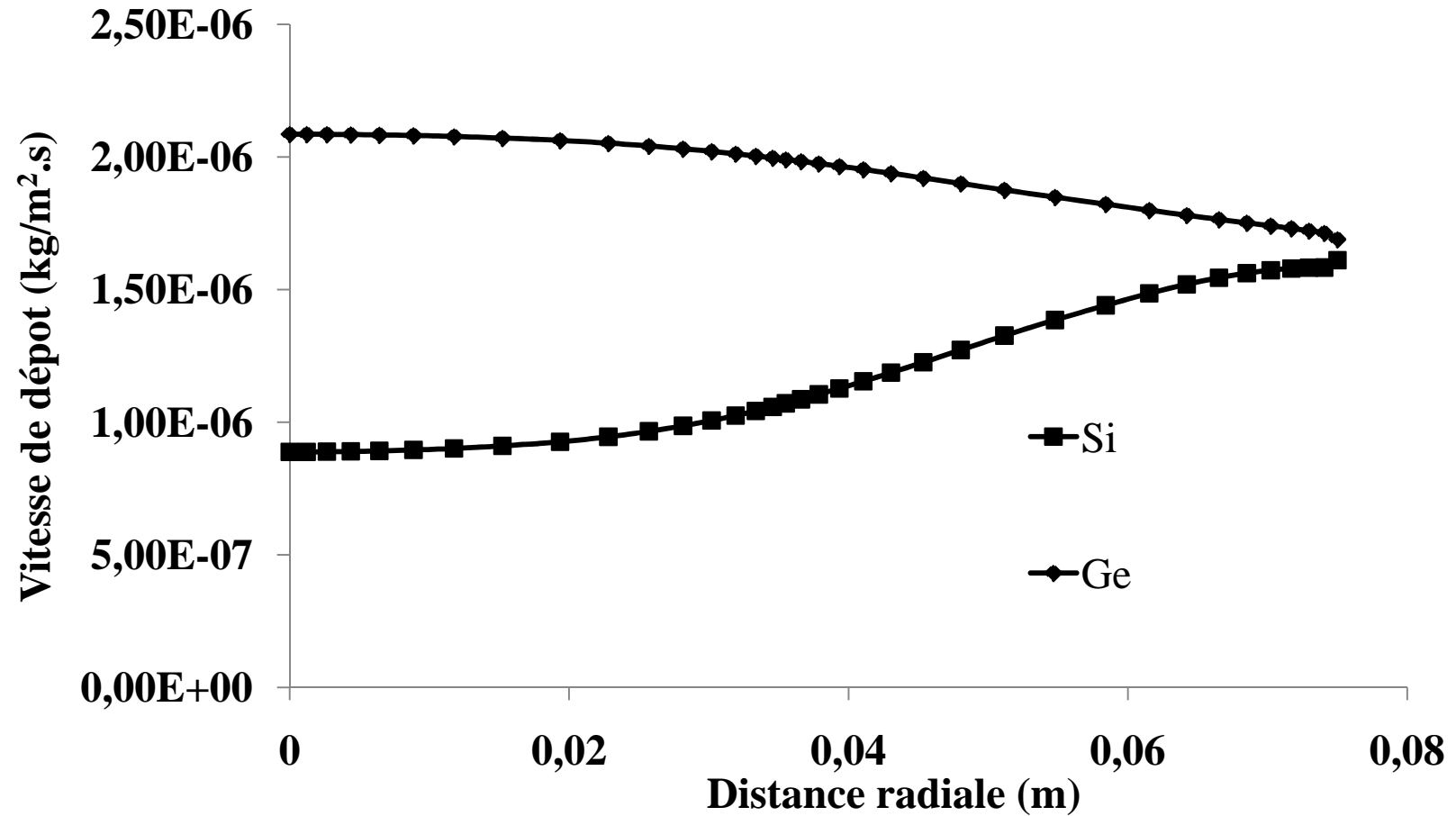
- Influence de la température sur la contribution du GeH<sub>4</sub> à P=4 Torr

# Influence de la pression sur la contribution du DCS et du GeH<sub>4</sub>

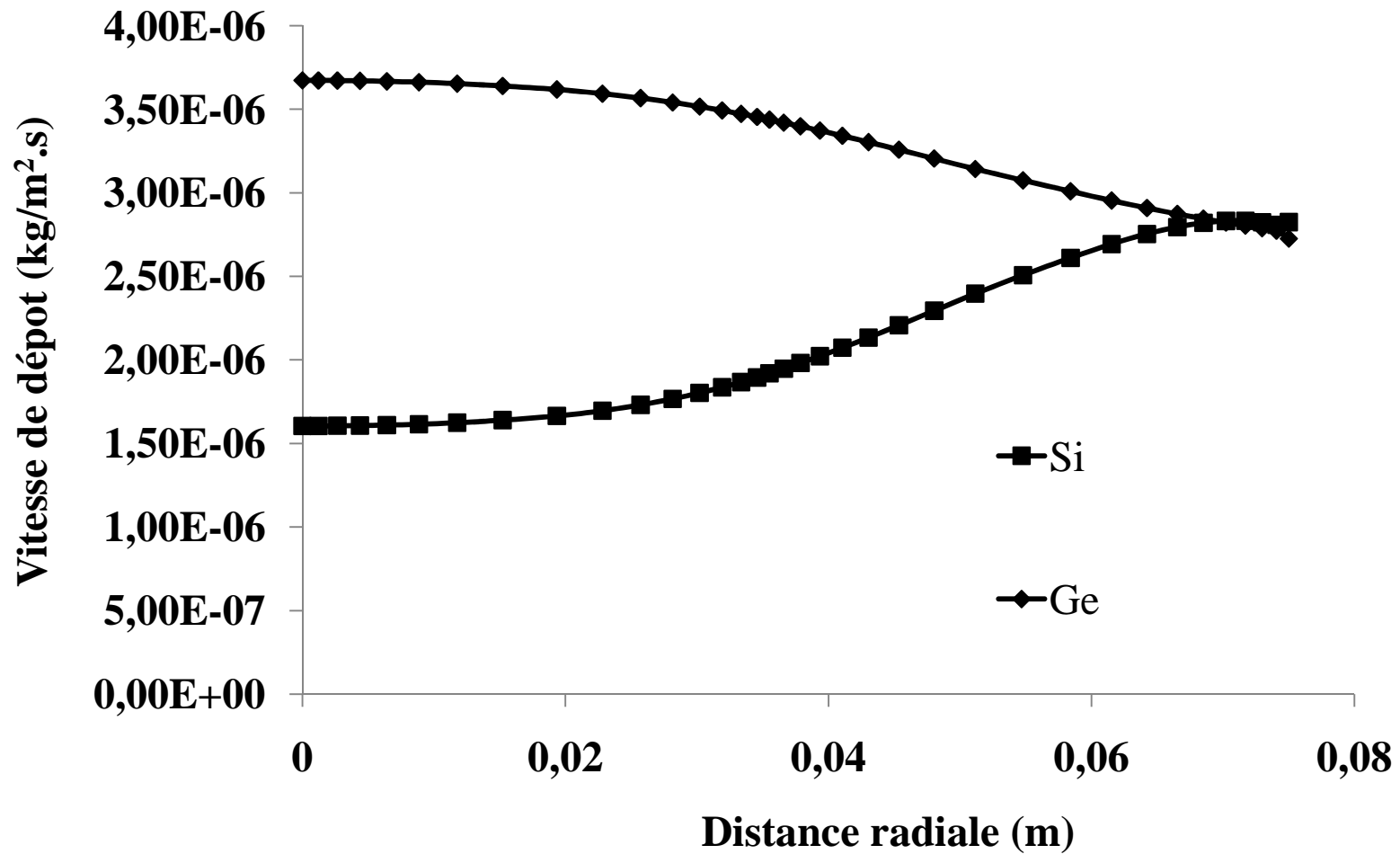


- Contribution du DSC et du germane à T=1000 K et P=2 Torr

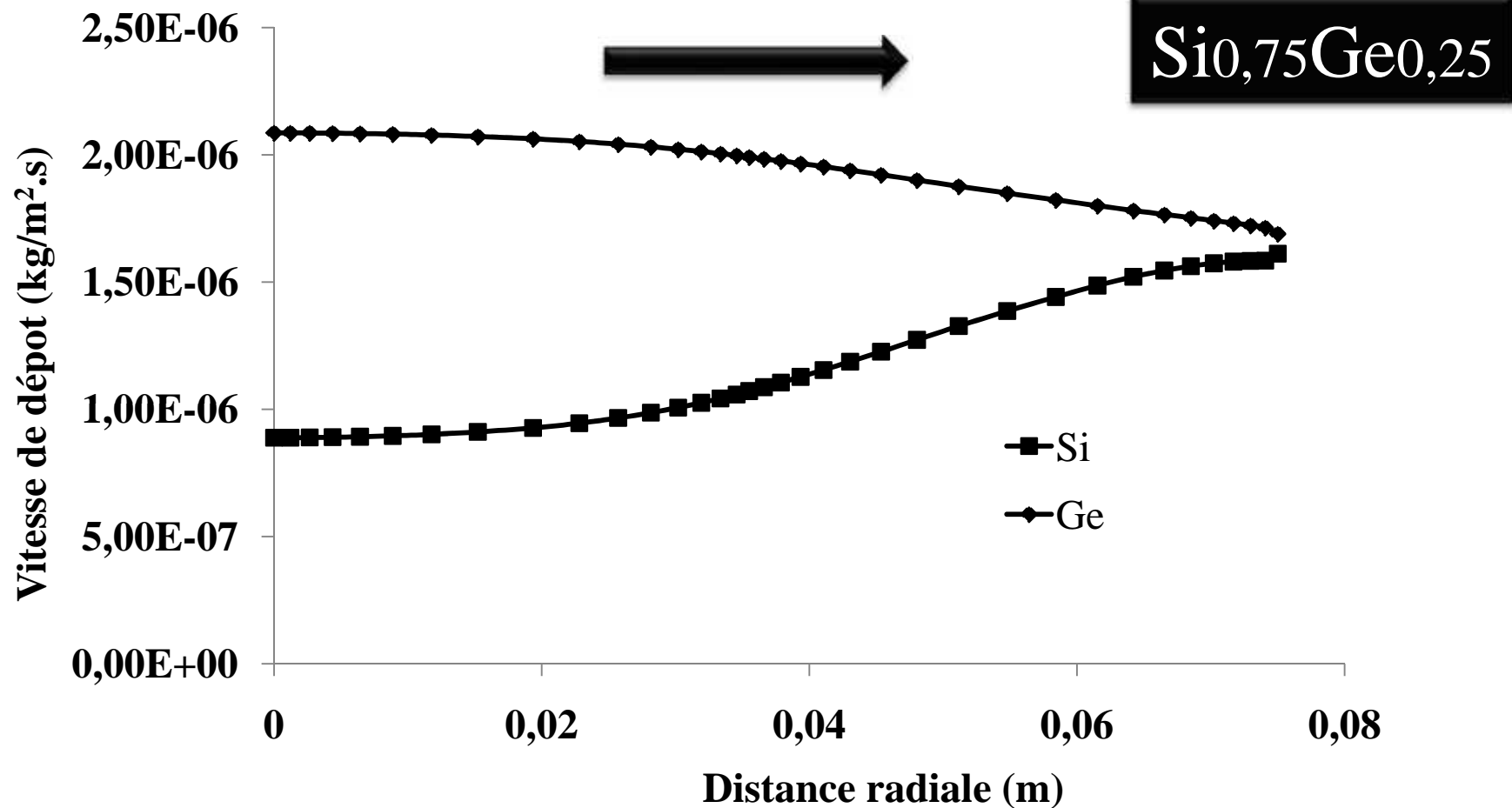
- Contribution du DSC et du germane à T=1000 K et P=4 Torr



- Contribution du DSC et du germane à T=1000 K et P=8 Torr



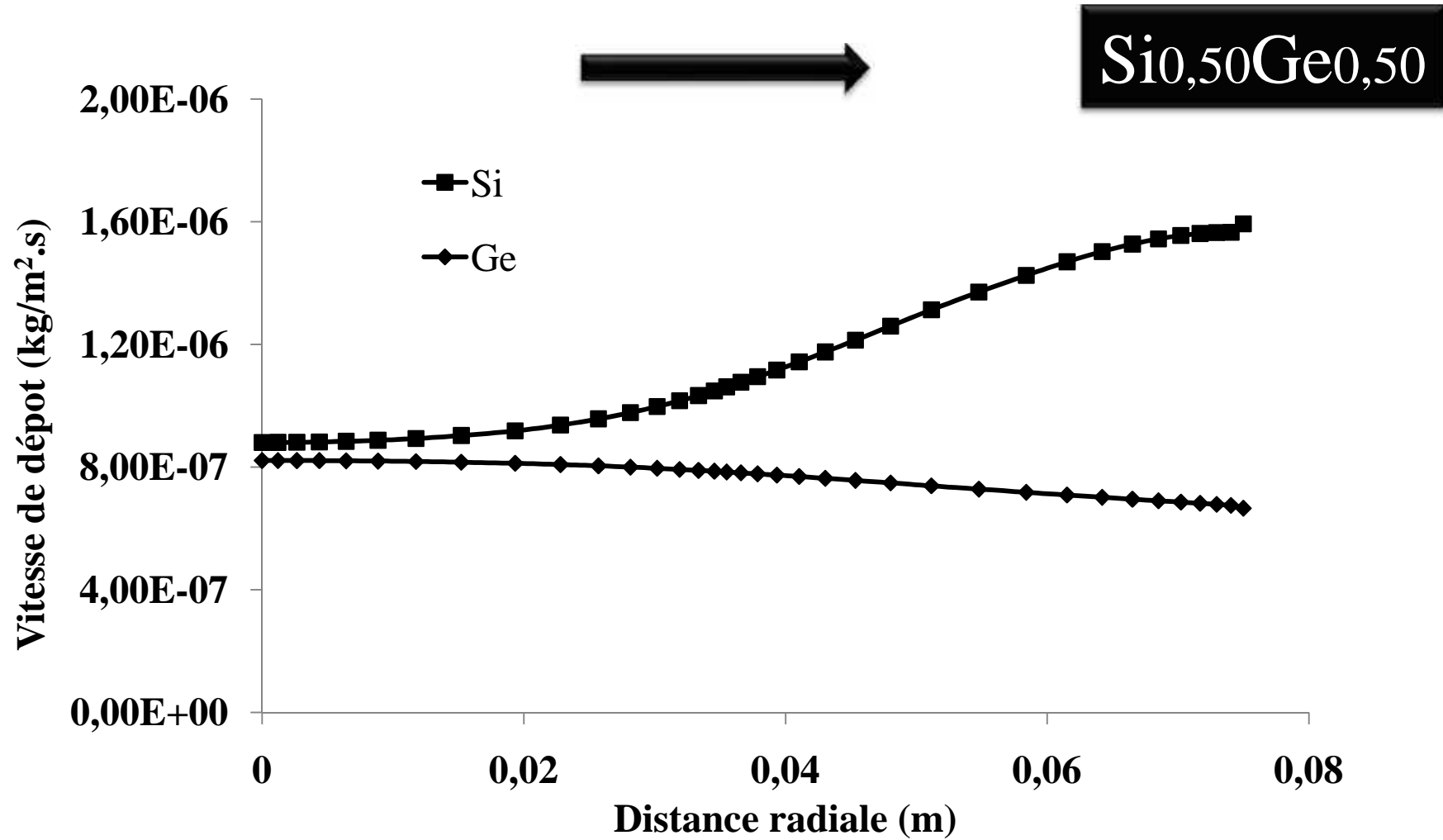
- Influence de la fraction massique



- Contribution du DSC à une fraction massique de 0,095 et du Germane à une fraction massique de 0,025 à l'entrée à T=1000 K et P=4 Torr



- Contribution du DSC à une fraction massique de 0,095 et du Germane à une fraction massique de 0,010 à l'entrée à T=1000 K et P=4 Torr



# CONCLUSION

- Analyse des procédés **CVD par CFD**:
  - Etude des mécanismes de croissance
  - **Description** physique des **phénomènes** observés
- Etude de l'**évolution** de la **vitesse** de dépôt

**La connaissance** des mécanismes est **essentielle**  
pour la poursuite de la **miniaturisation** de  
circuits intégrés

# PERSPECTIVES

- Augmenter la capacité des réacteurs
- La recherche de nouvelles conditions d'exploitation

# REMERCIEMENT

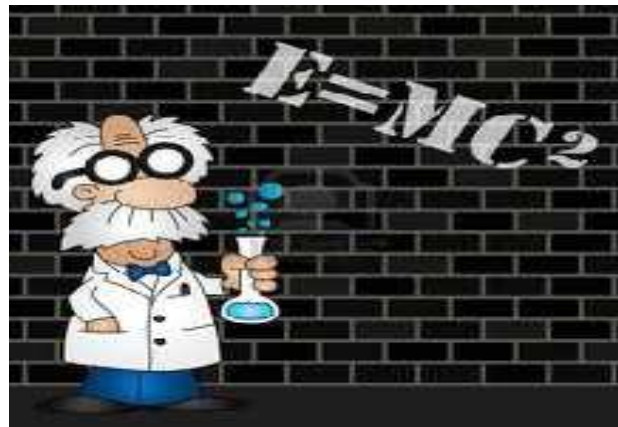
Dr. Sofiane Soukane

Mr.Djegdjegh - Mr.khelifa - Mr.Chanane

Mme. Bouchnafa, Mes professeurs

L'équipe administrative, Mr. Houari

Mes parents...



*« Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme »*