



**HAL**  
open science

## Simulation multi-échelles des phénomènes de nucléation/croissance de nanocristaux de silicium sur SiO<sub>2</sub> par LPCVD

Ilyes Zahi, Brigitte Caussat, Hugues Vergnes, Alain Estève, Mehdi Djafari  
Rouhani, Pierre Mur, Philippe Blaise, Emmanuel Scheid

► **To cite this version:**

Ilyes Zahi, Brigitte Caussat, Hugues Vergnes, Alain Estève, Mehdi Djafari Rouhani, et al.. Simulation multi-échelles des phénomènes de nucléation/croissance de nanocristaux de silicium sur SiO<sub>2</sub> par LPCVD. JMC10 : 10èmes Journées de la Matière Condensée, Aug 2006, Toulouse, France. pp.0, 2006. hal-04105846

**HAL Id: hal-04105846**

**<https://hal.science/hal-04105846>**

Submitted on 25 May 2023

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Simulation multi-échelles des phénomènes de nucléation/croissance de nanocristaux de silicium sur SiO<sub>2</sub> par LPCVD

Ilyes ZAHIA, Brigitte CAUSSAT<sup>a</sup>, Hugues VERGNES<sup>a</sup>, Alain ESTEVE<sup>b</sup>, Medhi DJAFARI ROUHANI<sup>b</sup>, Pierre MUR<sup>c</sup>, Philippe BLAISE<sup>c</sup>, Emmanuel SCHEID<sup>b</sup>

<sup>a</sup>LGC/ENSIACET/INPT, 5 rue Paulin Talabot, BP1301, 31106 Toulouse, France

<sup>b</sup>LAAS/CNRS, 7 avenue du Colonel Roche, 31077 Toulouse, FRANCE

<sup>c</sup>CEA-DRT-Leti, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble, FRANCE

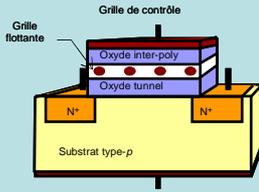
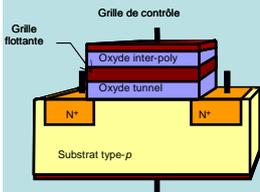


## APPLICATION AUX MEMOIRES NON VOLATILES

Les mémoires non volatiles trouvent leurs applications dans de nombreux systèmes de la vie courante (PC, automobile, MP3, mobile, PDA, ...)

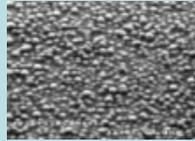
Mémoire Flash avec grille flottante en poly-silicium

Mémoire Flash avec grille flottante composée de nanocristaux de silicium



Avantages des mémoires à nanocristaux :

- ✓ augmentation de la durée de rétention
  - ✓ diminution de l'oxyde tunnel
  - ✓ faibles tensions de fonctionnement
  - ✓ augmentation de l'endurance due à la plus faible quantité de charges transférées
  - ✓ faible coût de fabrication
- Densité requise de nanocristaux 10<sup>11</sup> à 10<sup>12</sup> plots/cm<sup>2</sup>  
Diamètre de 2 à 10 nm. max



## ETUDE MULTI-ECHELLES

### A l'échelle du réacteur

- Simulations 2D du procédé industriel de LPCVD avec le logiciel de CFD Fluent
- Etude de l'influence des conditions opératoires et des gaz porteurs sur les concentrations locales des différentes espèces saturées et insaturées et sur leur vitesse de dépôt de nanocristaux
- Incorporation au code Fluent de lois cinétiques homogènes et hétérogènes, avec le schéma réactionnel suivant :
- Phase homogène : SiH<sub>4(g)</sub> ↔ SiH<sub>2(g)</sub> + H<sub>2(g)</sub>
- Phase hétérogène : SiH<sub>4</sub> → Si<sub>(s)</sub> + 2H<sub>2(g)</sub>
- SiH<sub>2</sub> → Si<sub>(s)</sub> + H<sub>2(g)</sub>

### A l'échelle moléculaire

- Etude des interactions entre les espèces précurseurs du gaz et les liaisons de surface du substrat de SiO<sub>2</sub>
- Utilisation de la DFT (density functional theory) pour déterminer les chemins réactionnels et les barrières d'énergies associées aux réactions de SiH<sub>4</sub>/SiH<sub>2</sub> sur la surface de l'oxyde

## OBJECTIFS DU COUPLAGE MULTI-ECHELLES

### Optimisation du procédé d'élaboration des nanocristaux

- ➔ Améliorer la reproductibilité et l'uniformité des dépôts sur charge et sur wafer
- ➔ Maîtriser la taille et la densité des nanocristaux

### Compréhension des mécanismes de nucléation/croissance survenant aux premiers instants du dépôt

Rôle des espèces précurseurs saturées et insaturées SiH<sub>4</sub>/SiH<sub>2</sub>

Influence des liaisons de surface Si-OH et Si-O-Si du substrat SiO<sub>2</sub>

## CALCULS CHIMIQUES QUANTIQUE (DFT)

- ✓ Physisorption ou chimisorption des espèces précurseurs SiH<sub>4</sub> et SiH<sub>2</sub> selon la liaison de surface considérée

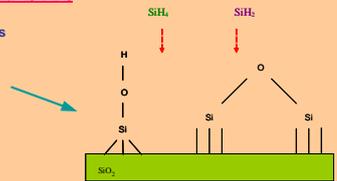
$$E_{\text{min}} = E_{\text{liaisons}} + E_{\text{angles}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{torsion}} + E_{\text{charge}}$$

⇒ minimisation de l'énergie

✓ Calcul de la barrière d'énergie

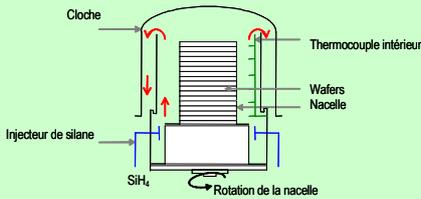
✓ Les 1ers résultats montrent que le silane SiH<sub>4</sub> ne peut se chimisorber sur les sites de surface de SiO<sub>2</sub>

✓ C'est l'espèce insaturée silylène SiH<sub>2</sub> qui paraît être responsable de la nucléation des nanocristaux sur le substrat



## DISPOSITIF D'ELABORATION

### RÉACTEUR TUBULAIRE LPCVD CEA/LETI



## OPTIMISATION DU PROCÉDE D'ELABORATION : VERS UN MEILLEUR CONTRÔLE DE L'UNIFORMITE SUR CHARGE

➔ Les durées de dépôt actuelles n'excèdent pas 30 ou 40 s.

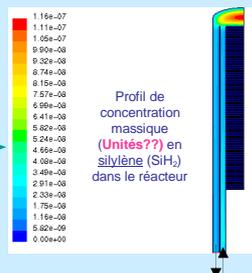
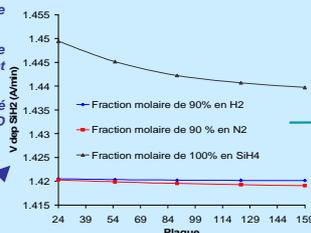
➔ Ceci engendre des hétérogénéités en densité et rayon des plots le long de la charge, spécialement pour les conditions correspondant à de fortes densités. En effet, le régime permanent n'a pas toujours le temps de s'établir vers la fin de charge.

➔ Une solution possible est d'abaisser fortement la vitesse de dépôt pour accroître la durée des expériences, en diluant massivement le silane dans un gaz porteur, tel que H<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>.

➔ De telles conditions d'élaboration sont inédites. Elles ont été simulées à l'échelle du procédé industriel par le code de CFD Fluent, comme illustré ici :

- ➔ Division de la vitesse de dépôt due au silane SiH<sub>4</sub> par 4 en diluant avec 90% de H<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>
- ➔ Quasi conservation de la vitesse de dépôt due au silylène SiH<sub>2</sub> avec ces mêmes conditions de dilution
- ➔ Contribution au dépôt du silylène bien plus forte en diluant fortement le silane en entrée

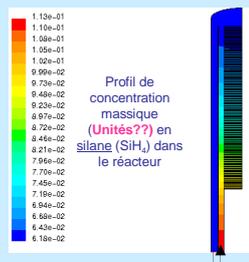
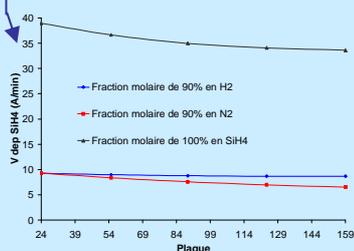
➔ Vitesse de dépôt due au silylène très peu modifiée



✓ Le silylène est l'espèce insaturée majoritaire mais sa concentration est négligeable par rapport à celle du silane

✓ Sa concentration est maximum dans la cloche car SiH<sub>2</sub> est une espèce très réactive sur les surfaces (coefficient de collage = 1), qui ne se régénère que dans les volumes gazeux

✓ Les 1ers résultats Ab Initio ci-dessus montrent que les espèces insaturées de type SiH<sub>2</sub> sont seules responsables de la nucléation sur SiO<sub>2</sub>



Plaque 159

Plaque 24

Profil de concentration massique (Unités??) en silylène (SiH<sub>2</sub>) dans le réacteur

- ✓ Le silane SiH<sub>4</sub> est l'espèce saturée majoritaire
- ✓ Son coefficient de collage est inférieur à celui du silylène de plusieurs ordres de grandeur
- ✓ Le silane subit une déplétion croissante de l'entrée jusqu'à la sortie du réacteur, du fait du dépôt
- ✓ Il se décompose en parallèle en phase homogène pour donner naissance au silylène SiH<sub>2</sub>
- ✓ Les 1ers résultats Ab Initio ci-dessus indiquent que le silane ne pourrait contribuer au dépôt que par chimisorption sur des liaisons Si-H ou Si-, i.e. par des phénomènes de croissance

## CONCLUSIONS

✓ Les calculs DFT ont permis d'évaluer les barrières d'énergie des premières réactions conduisant à la nucléation des nanocristaux.

✓ Les espèces insaturées de type SiH<sub>2</sub> apparaissent comme seules responsables de la nucléation sur les liaisons Si-OH ou Si-O-Si, le silane ne pouvant contribuer qu'à la croissance des nanocristaux.

✓ En diluant fortement le silane en entrée avec H<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>, on peut multiplier par un facteur 4 la durée des dépôts, ce qui permettra d'améliorer la reproductibilité et l'uniformité des nanocristaux sur charge et sur wafer.

✓ Cette dilution accroît la contribution du silylène au dépôt de l'ordre de 3 à 25 %, ce qui pourrait permettre d'augmenter les phénomènes de nucléation, donc la densité surfacique des nanocristaux.

✓ Des essais expérimentaux de dépôt sont programmés au CEA/Leti, pour valider ces conclusions.

Contact: [Ilyes.Zahi@ensiacet.fr](mailto:Ilyes.Zahi@ensiacet.fr) – [aesteve@laas.fr](mailto:aesteve@laas.fr) – [Brigitte.Caussat@ensiacet.fr](mailto:Brigitte.Caussat@ensiacet.fr)