



HAL
open science

Simulation multi-échelles des phénomènes de nucléation/croissance de nanocristaux de silicium sur SiO₂ 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 SiO₂ 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 SiO₂ par LPCVD

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

^aLGC/ENSIACET/INPT, 5 rue Paulin Talabot, BP1301, 31106 Toulouse, France

^bLAAS/CNRS, 7 avenue du Colonel Roche, 31077 Toulouse, FRANCE

^cCEA-DRT-Leti, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble, FRANCE

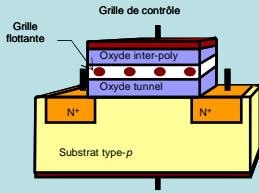
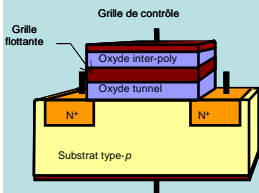


APPLICATION AUX MEMOIRES NON VOLATILES

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

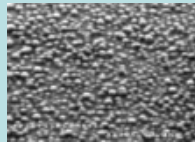
Mémoire Flash avec grille flottante en poly-silicium

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 10¹¹ à 10¹² plots/cm²
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_{4(g)} ↔ SiH_{2(g)} + H_{2(g)}
- Phase hétérogène : SiH₄ → Si_(s) + 2H_{2(g)}
- SiH₂ → Si_(s) + H_{2(g)}

A l'échelle moléculaire

- Etude des interactions entre les espèces précurseurs du gaz et les liaisons de surface du substrat de SiO₂
- Utilisation de la DFT (density functional theory) pour déterminer les chemins réactionnels et les barrières d'énergies associées aux réactions de SiH₄/SiH₂ 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 SiH₄/SiH₂

Influence des liaisons de surface Si-OH et Si-O-Si du substrat SiO₂

CALCULS CHIMIQUES QUANTIQUE (DFT)

- ✓ Physisorption ou chimisorption des espèces précurseurs SiH₄ et SiH₂ selon la liaison de surface considérée

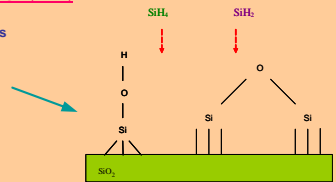
$$E_{\text{min}} = E_{\text{liaisons}} + E_{\text{angles}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{torsion}} + E_{\text{charge}}$$

⇒ minimisation de l'énergie

✓ Calcul de la barrière d'énergie

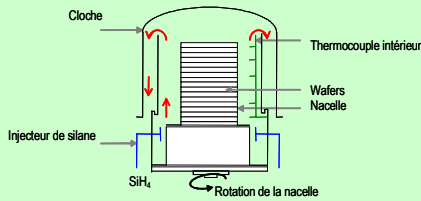
✓ Les 1ers résultats montrent que le silane SiH₄ ne peut se chimisorber sur les sites de surface de SiO₂

✓ C'est l'espèce insaturée silylène SiH₂ 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'UNIFORMITÉ SUR CHARGE

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

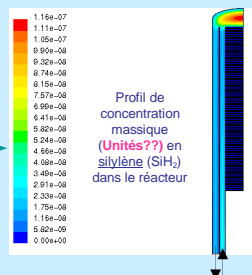
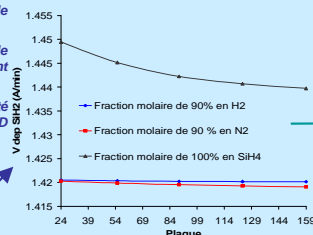
➔ Ceci engendre des hétérogénéités en densité et rayon des plots le long de la charge, spécialement pour les conditions correspondant à de fortes densités. En effet, le régime permanent n'a pas toujours le temps de s'établir vers la fin de charge.

➔ 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 H₂ ou N₂.

➔ 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 SiH₄ par 4 en diluant avec 90% de H₂ ou N₂
- ➔ Quasi conservation de la vitesse de dépôt due au silylène SiH₂ avec ces mêmes conditions de dilution
- ➔ Contribution au dépôt du silylène bien plus forte en diluant fortement le silane en entrée

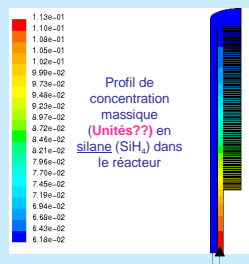
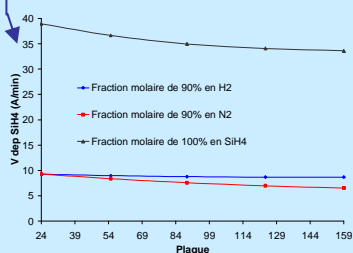
➔ Vitesse de dépôt due au silylène très peu modifiée



✓ 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 SiH₂ 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 SiH₂ sont seules responsables de la nucléation sur SiO₂



Plaque 159

Plaque 24

✓ Le silane SiH₄ 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 SiH₂

✓ 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 SiH₂ 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 H₂ ou N₂, 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 – aesteve@laas.fr – Brigitte.Caussat@ensiacet.fr