



Supports de cours

Génie de l'Elaboration Procédés gaz-solides

**Phelma EPEE 3A 2022-2023
Raphaël BOICHOT**

Génie de l'Elaboration Procédés Gaz-Solide

Bibliographie :

Svehla : NASA technical report R-132
Bird, Stewart, Lightfoot : Transport Phenomena
Taylor, Krishna : Multicomponent Mass Transfer
Galerie : Traitement de surface en phase vapeur
Hitchman, Jensen : Chemical Vapor Deposition
ChemKin III et Surface Chemkin manuals
Gardiner : Combustion Chemistry

Raphael.boichot@grenoble-inp.fr

Plan du cours

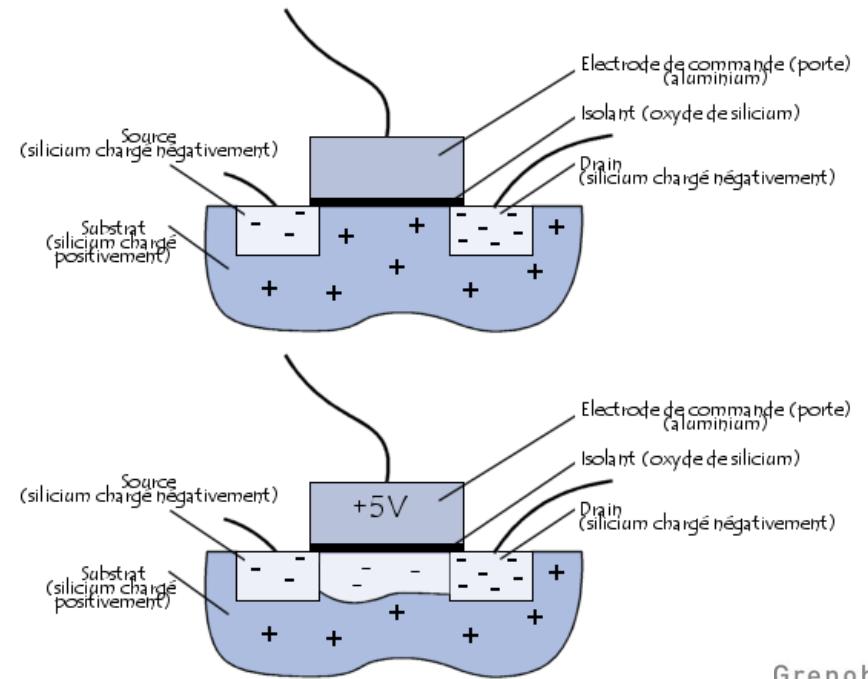
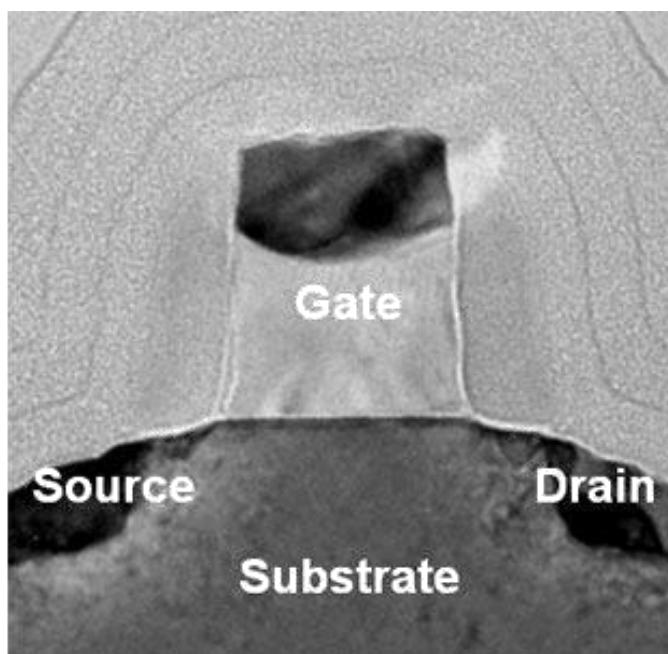
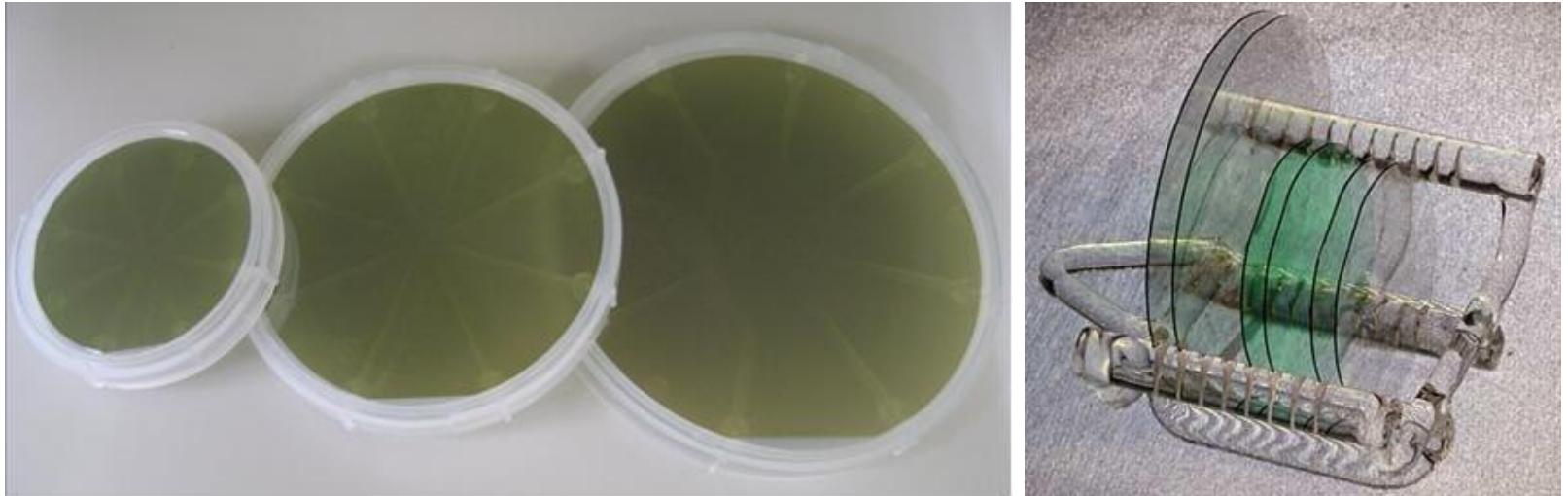
1. Pré-requis pour comprendre les procédés phase gaz

- Introduction générale, intérêt synthèse phase gaz
- Rappels équations de transport, équations cinétiques, formalismes
- Rappels thermodynamiques ; bases de données
- Cinétique chimique homogène et hétérogène

2. Procédés phase gaz : technologie

- La CVD (Chemical vapor deposition)
- La PVT (Physical vapor Transport)
- L'ALD (Atmomic Layer Deposition)
- La PVD (Physical Vapor Deposition)

La synthèse en phase gaz, pour quoi faire ?



La synthèse en phase gaz, pour quoi faire ?

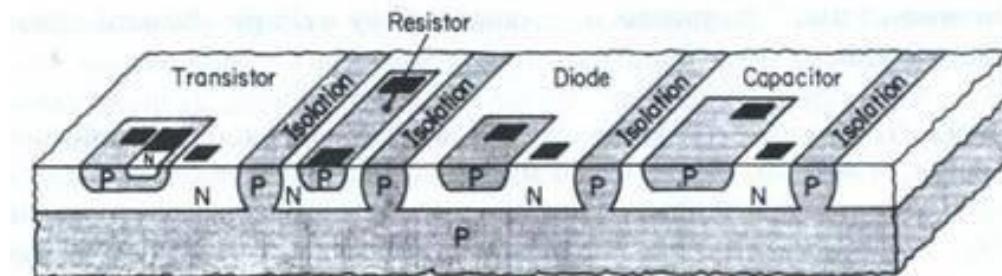
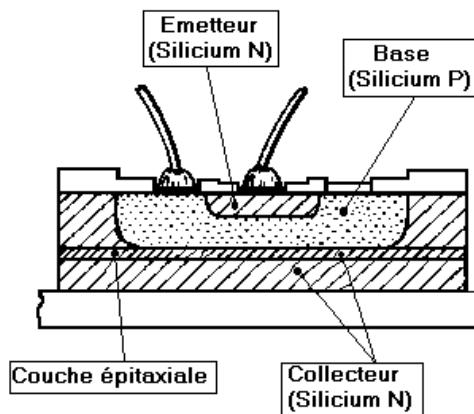
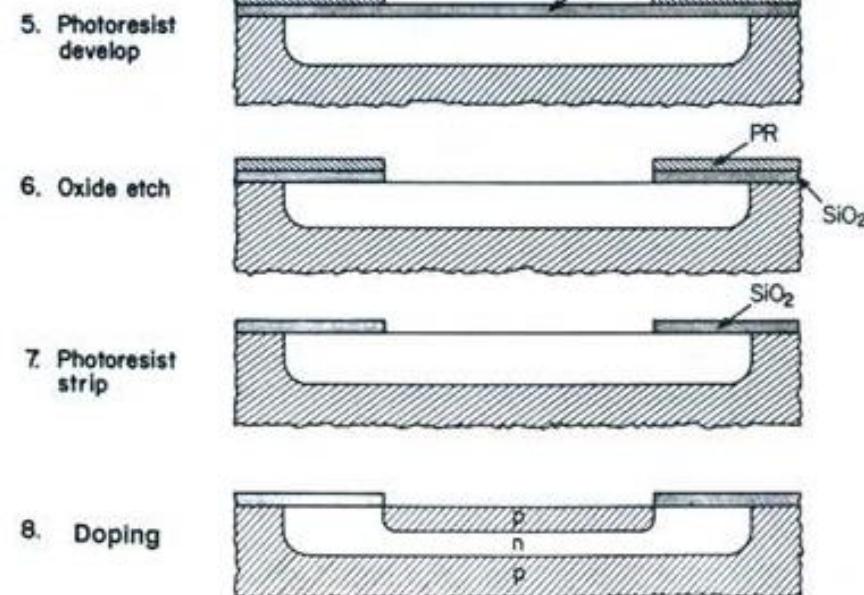
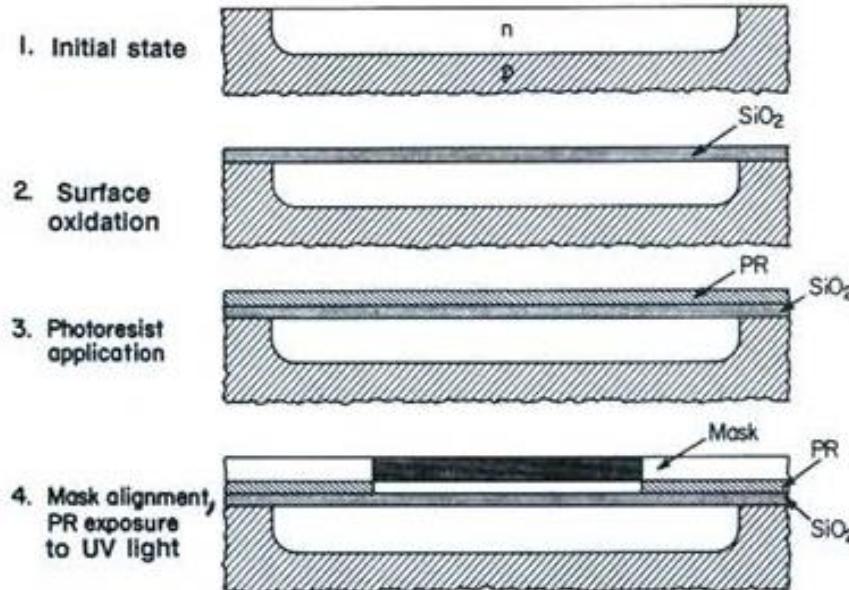
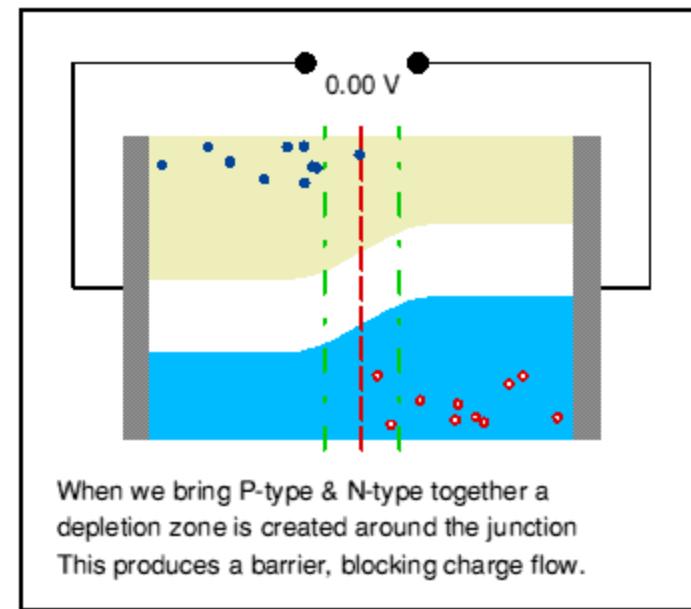
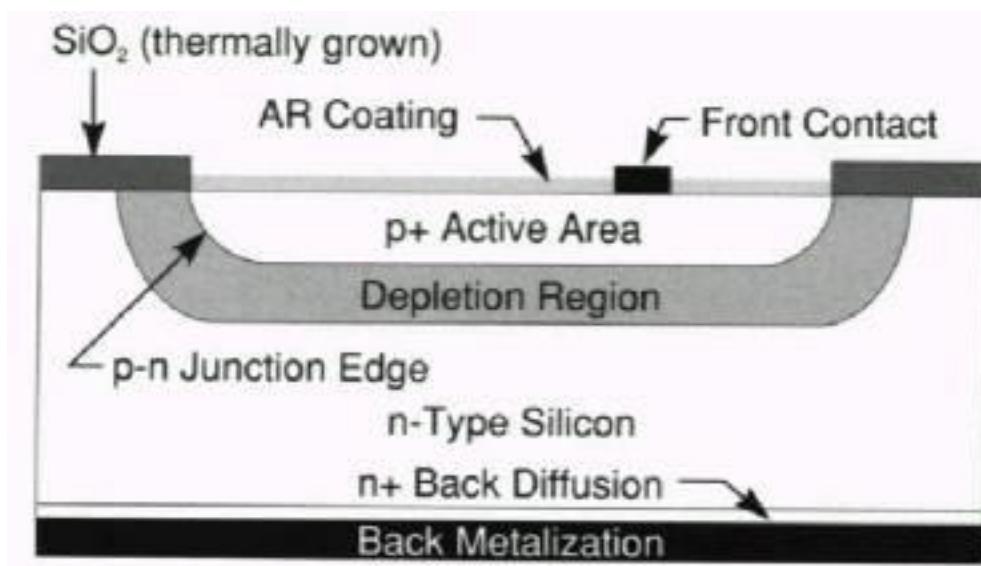


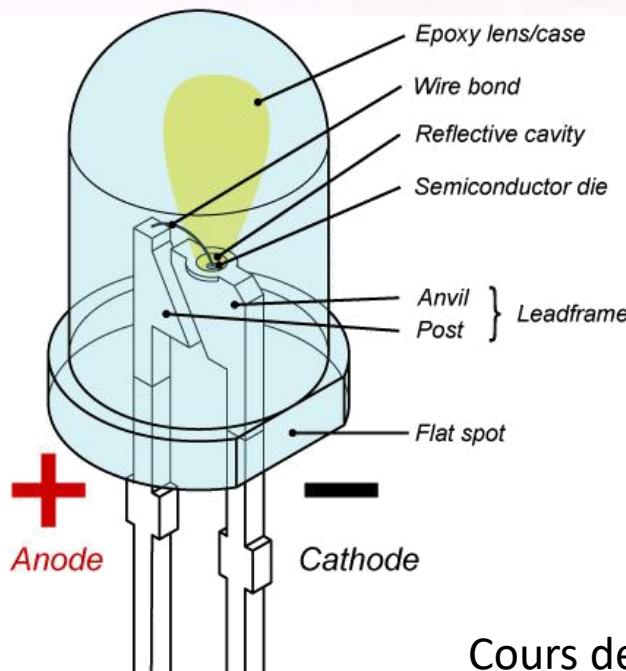
Fig. 14. - Transistor planar épitaxial.



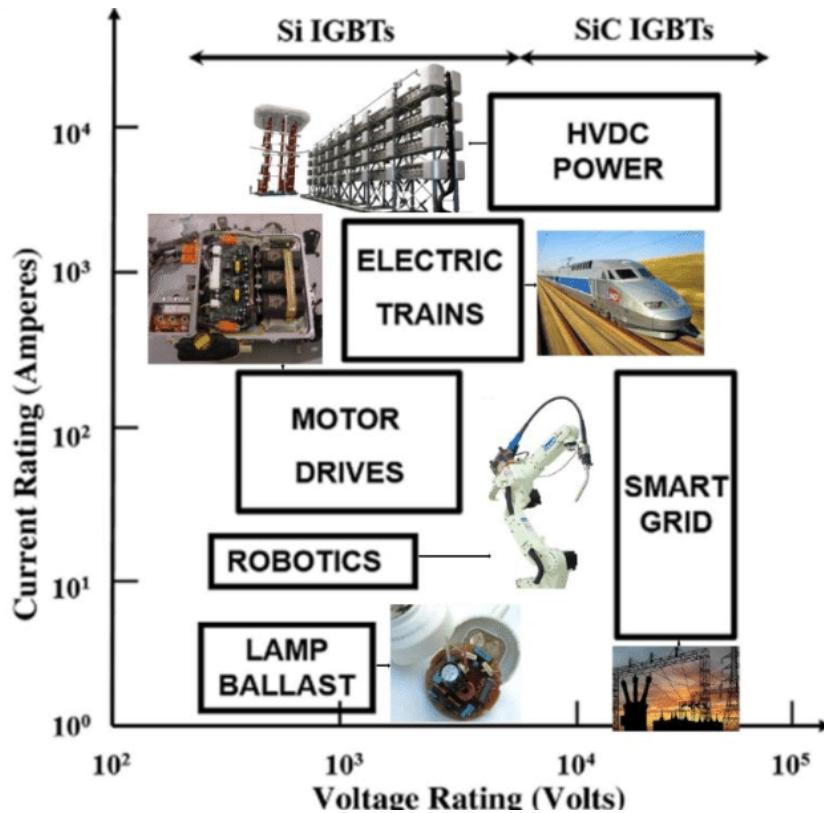
La synthèse en phase gaz, pour quoi faire ?



© J. C. G. Lesurf Univ. St. Andrews



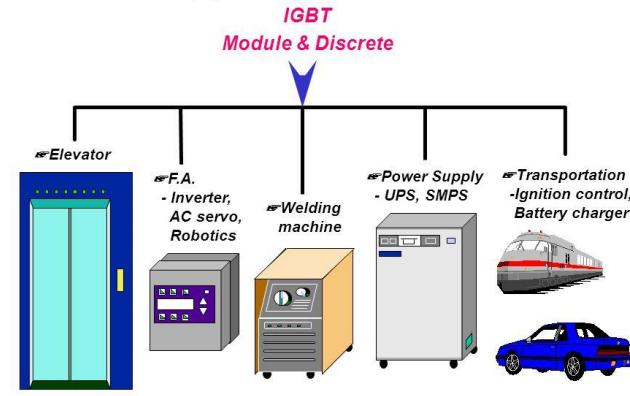
La synthèse en phase gaz, pour quoi faire ?



Transistor de 1200 A



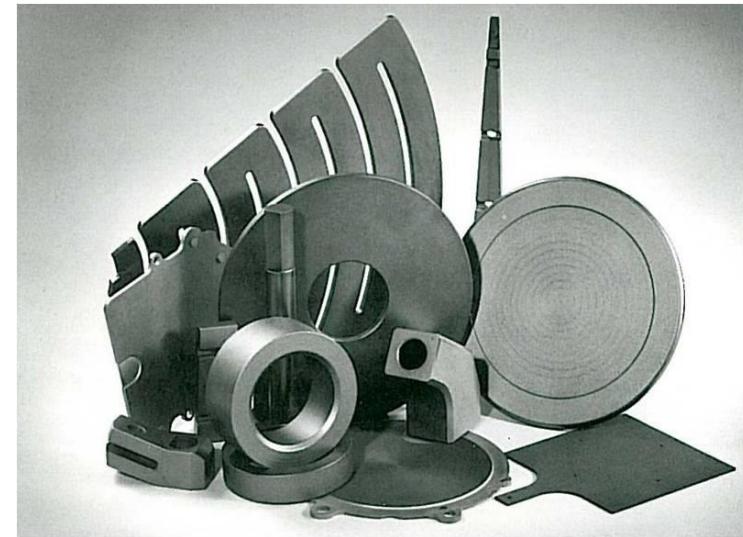
Industrial Applications of IGBT



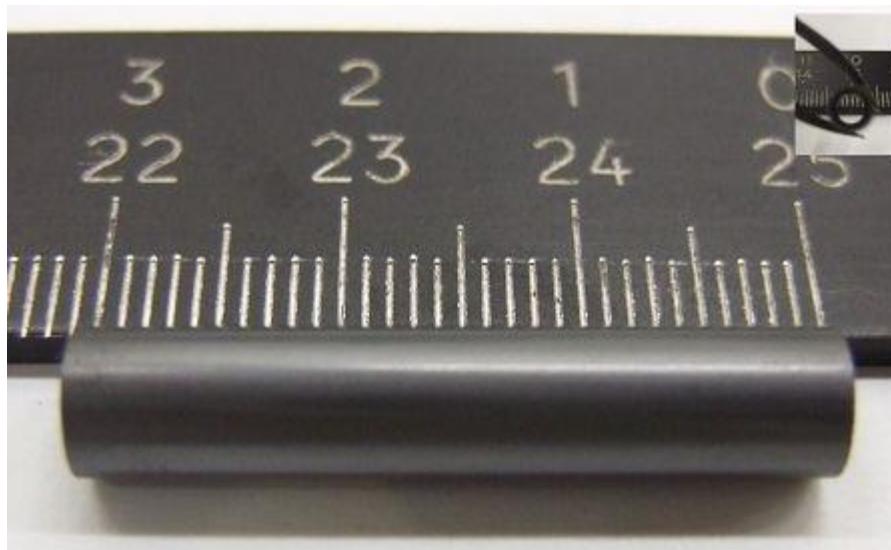
La synthèse en phase gaz, pour quoi faire ?



Revêtement TiN



Revêtement SiC



Tube SiC dense



Revêtement carbone

Cours de Génie de l'Elaboration des Matériaux

L'ALD, pour quoi faire ?

High-k dielectrics Al_2O_3 , HfO_2 , ZrO_2 , PrAlO, Ta_2O_5 , La_2O_3

Conductive gate electrodes Ir, Pt, Ru, TiN

Metal interconnects and liners Cu, WN, TaN, Ru, Ir

Catalytic materials Pt, Ir, Co, TiO_2 , V_2O_5

Biomedical coatings TiN, ZrN, TiAlN, AlTiN

ALD metals Ru, Pd, Ir, Pt, Rh, Co, Cu, Fe, Ni

Piezoelectric layers ZnO, AlN, ZnS

Transparent Electrical Conductors ZnO:Al, ITO

UV blocking layers ZnO, TiO_2

OLED passivation Al_2O_3

Photonic crystals ZnO, ZnS:Mn, TiO_2 , Ta_3N_5

Anti-reflection and optical filters Al_2O_3 , ZnS, SnO_2 , Ta_2O_5

Electroluminescent devices SrS:Cu, ZnS:Mn, ZnS:Tb, SrS:Ce

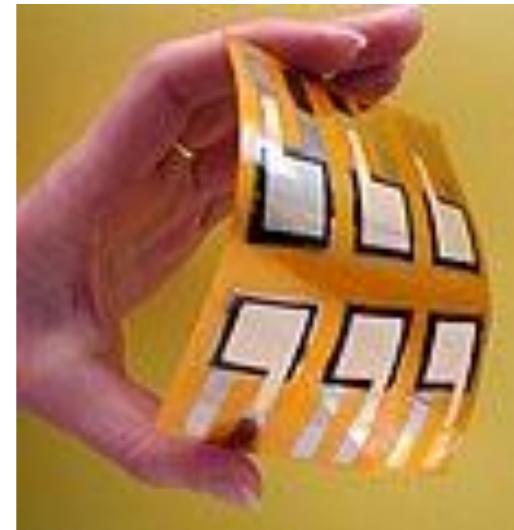
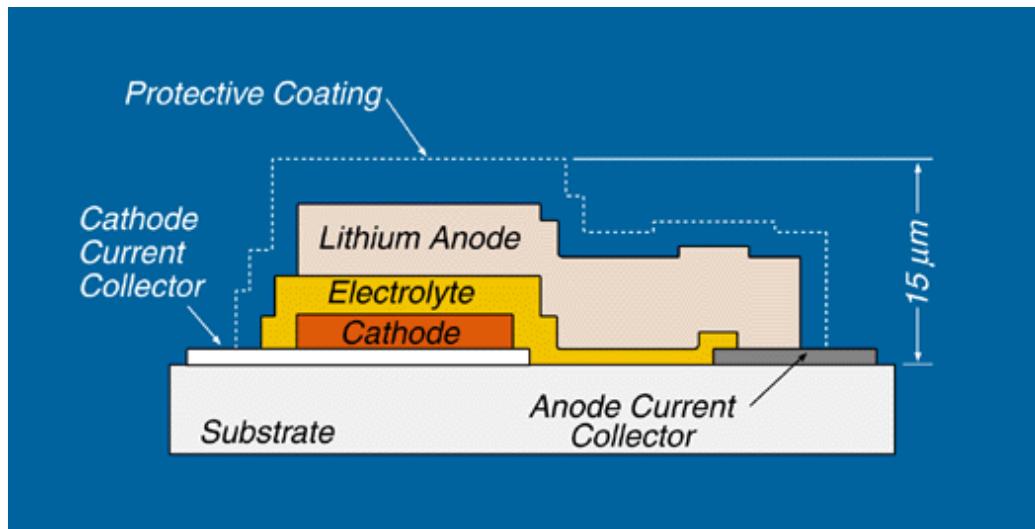
Processing layers Al_2O_3 , ZrO_2

Optical applications AlTiO, SnO_2 , ZnO

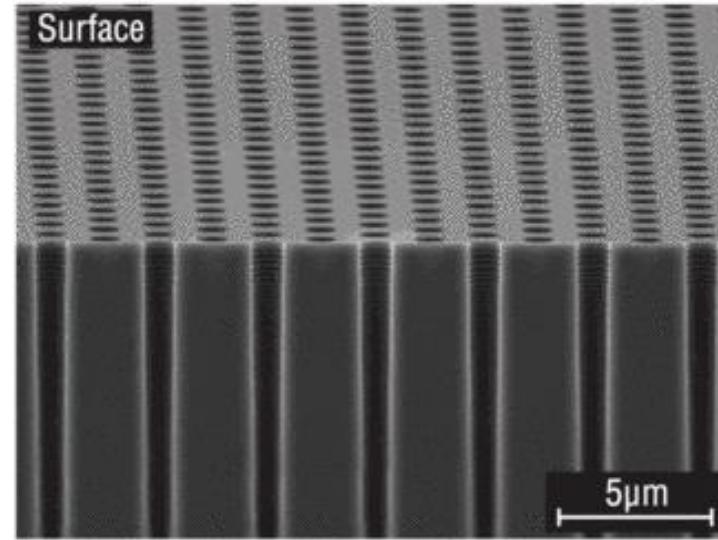
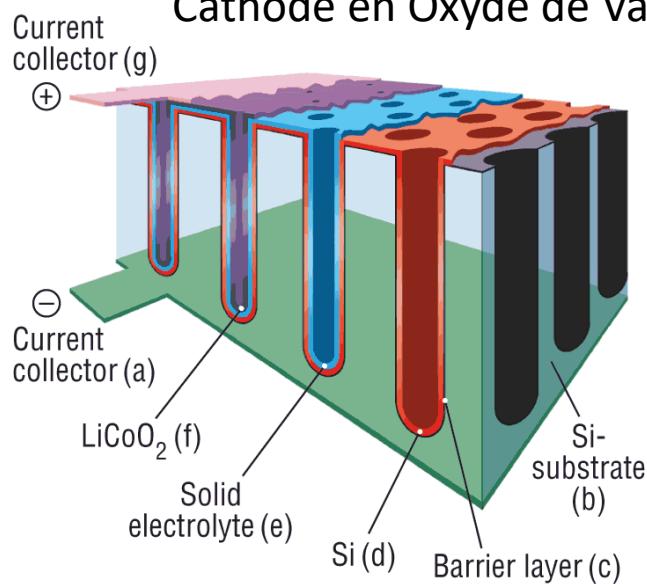
Sensors SnO_2 , Ta_2O_5

Wear, solid lubricant and corrosion inhibiting layers Al_2O_3 , ZrO_2 , WS₂

L'ALD, pour quoi faire ?



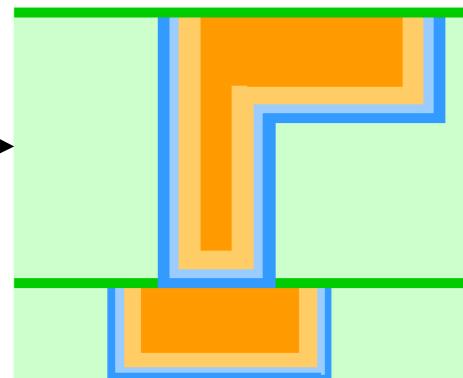
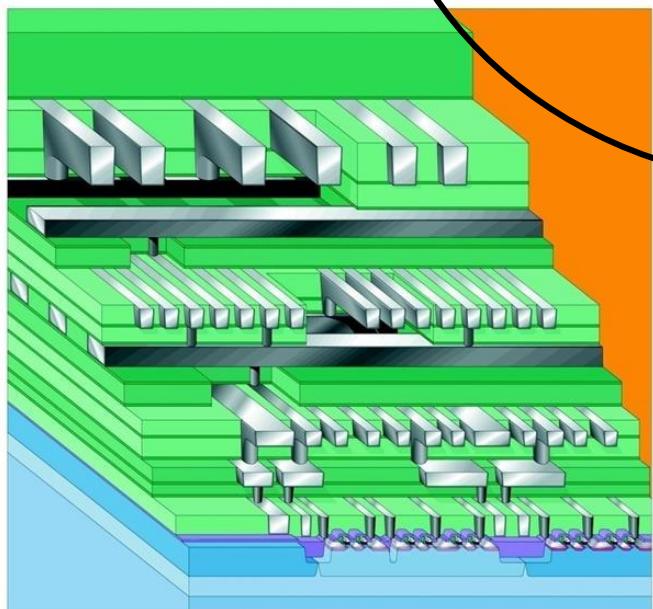
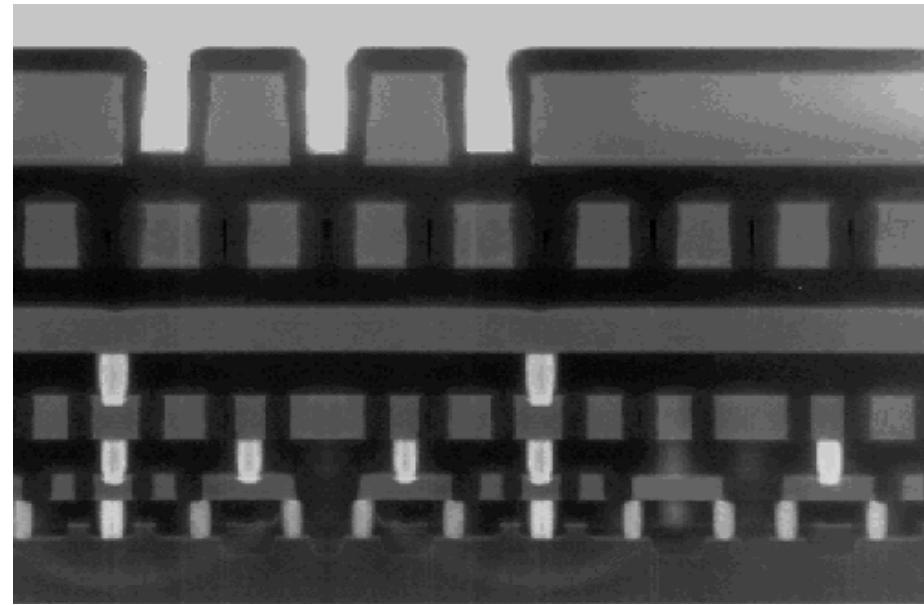
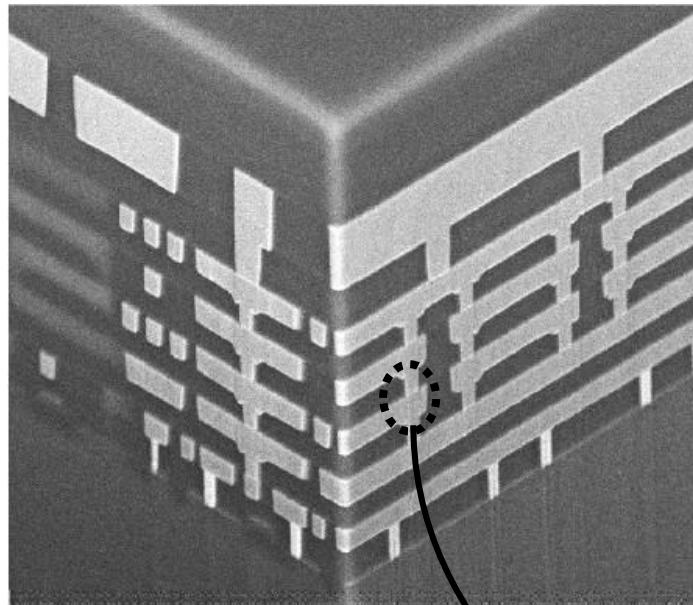
Cathode en Oxyde de Vanadium pour batterie Li-ion souple



Micro-batterie état solide élaborée par ALD uniquement

Cours de Génie de l'Elaboration des Matériaux

L'ALD, pour quoi faire ?



Une tranchée
d'interconnections = un via

- TaN
- Ta
- Cu ECD
- Cu PVD
- SIN ou SICN
- Diélectrique

Carte mère résine + fibres de verre
Connecteurs cuivre PVD + dépôt électrolytique

Pâte argentée

Substrat Si PVT, CVD

Niveau des composants PVD, ALD, CVD



Pâte d'enrobage résine + débris silicium

Processeur Carte mère

BSE

200 µm

MAG: 100 x

Substrat Si CDV, PVT

Transistors et diodes PVT, ALD, CVD

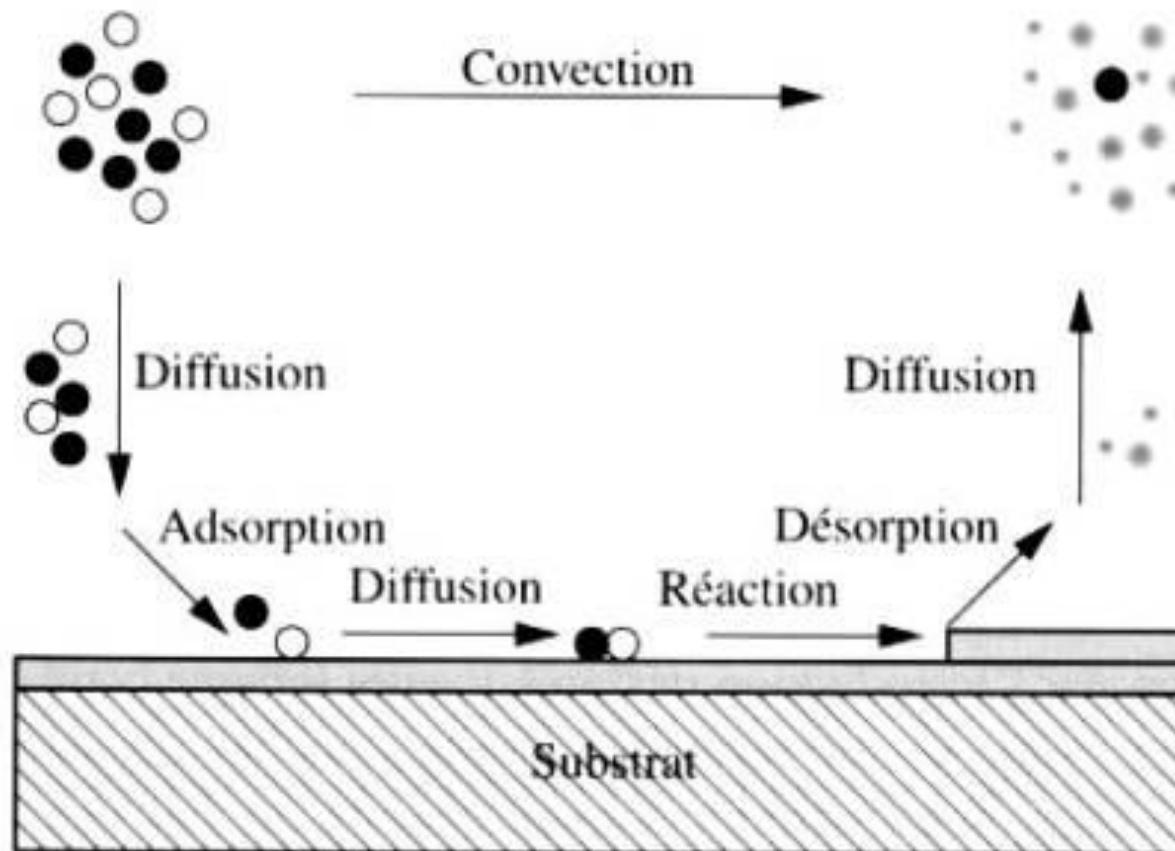
Interconnections tungstène et aluminium
PVD, ALD + dépôt électrolytique

Connecteur final aluminium PVD

Enrobage

Introduction

Les procédés d'élaboration en phase gaz sont par essence des procédés multi-échelles et multi-physiques. Ils associent transport, réaction, transfert de chaleur et parfois électromagnétisme.



Introduction

L'élaboration phase gaz fait généralement appel à des réactions endothermiques, ce qui implique que les réactifs doivent être chauffés à des températures allant jusqu'à 2300°C pour initier la croissance de composés solides. On peut décomposer tout procédés d'élaboration phase gaz comme suit :

1. Evaporation des réactifs par vide poussé, chauffage, entraînement par un gaz porteur, pulvérisation laser, réaction gaz-solide, etc.
2. Injection des réactifs et craquage éventuel de ceux-ci en espèces plus réactives, typiquement des radicaux ou des espèces instables. Parfois aucune réaction phase gaz n'est attendue (pulvérisation sous vide).
3. Adsorption des réactifs sur les surfaces chaudes du réacteur et craquage partiel.
4. Diffusion des adatomes à la surface des cristaux formés
5. Incorporation (absorption) des adatomes dans des sites atomiques et désorption des produits de craquage.
6. Evacuation des produits de réaction hors du réacteur, mais éventuellement aussi rétro-diffusion de réactifs parasites vers la surface réactionnelle.
7. Enfin marginalement condensation d'espèces dans les parties froides des réacteurs pouvant entraîner des effets plus ou moins indésirables sur la qualité des dépôts.
8. La plupart des espèces passent cependant loin du substrat et ne participent à aucune réaction : le rendement de ces procédés n'est en général pas très bon.

Equations de transport

On fait tout d'abord l'hypothèse que les réacteurs d'élaboration ont une pression suffisante pour que le libre parcours moyen des molécules de gaz soit inférieur aux dimensions caractéristiques des parois du réacteur. L'élaboration sous vide poussé n'est donc considérée que marginalement dans ce cours. Le nombre caractéristique est le nombre de Knudsen :

$$Kn = \frac{l_{pm}}{L} < 0.01$$

$$l_{pm} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{AB}^2 c}$$

Avec : $c = \frac{PN_a}{RT}$

Nombre d'atomes par unité de volume (m^{-3})

Diamètre de collision réactif / gaz vecteur (m)

| | Pression (Pa) | Libre parcours moyen air (m) |
|------------------------|---------------|------------------------------|
| Pression atmosphérique | 101325 | 7,53302E-08 |
| Pression reacteur CVD | 1000 | 7,63283E-06 |
| Pression réacteur ALD | 10 | 0,000763283 |

Equations de transport

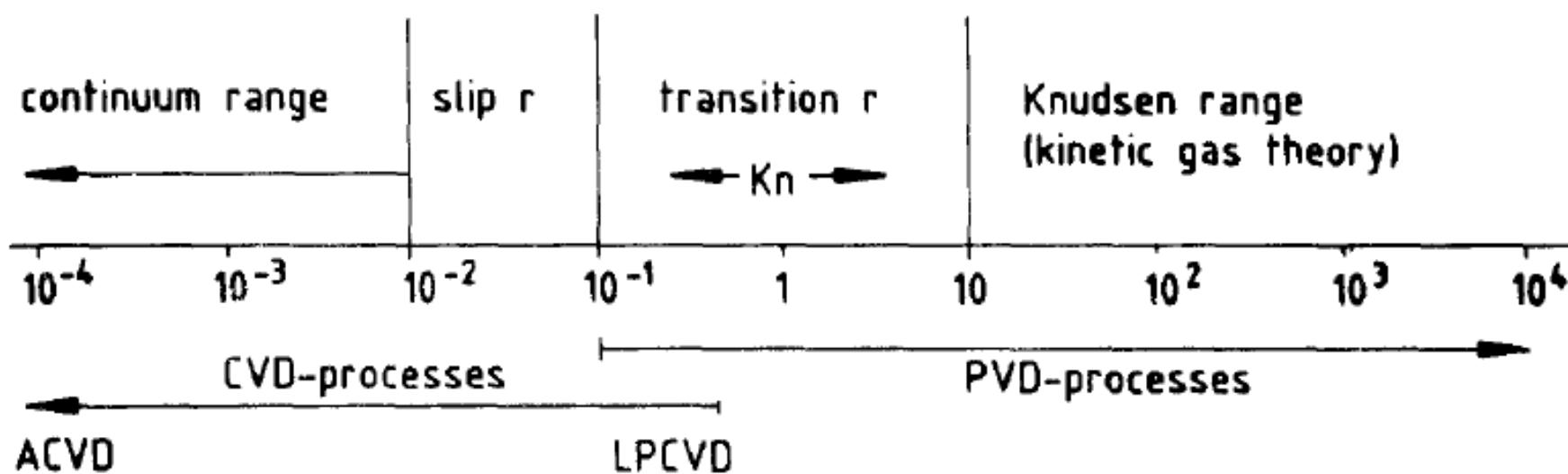
Continuum theory or not ?

Characteristic number:

Knudsen number $\text{Kn} = \lambda / L$

λ mean free path

L characteristic length



Equations de transport de quantité de mouvement

Si la densité est peu variable (incompressible), on s'autorise une simplification de l'équation de Navier Stokes largement implémentée dans les logiciels de CFD en régime laminaire.

Equation de conservation de la quantité de mouvement :

$$\frac{\partial(\rho_{mix} \vec{v})}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho_{mix} \vec{v} \vec{v}) + \nabla \cdot \underline{\underline{\tau}} - P + \rho_{mix} \vec{g}$$

Effets transitoires

Terme diffusif

Terme moteur pression

Forces externes

Terme convectif

Dépendant du mélange local

Tenseur des contraintes visqueuses :

$$\underline{\underline{\tau}} = \mu_{mix} \left(\nabla \vec{v} + (\nabla \vec{v})^t \right) - \frac{2}{3} \mu_{mix} (\nabla \cdot \vec{v}) \cdot \underline{\underline{I}}$$

Equation de conservation de la matière :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot \rho_{mix} \vec{v}$$

Équations de transfert de chaleur

Effets transitoires

$$\frac{\partial(\rho_{mix} C_{p,mix} T)}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho_{mix} C_{p,mix} T \vec{v}) + \nabla \cdot (\lambda_{mix} \nabla T) + \sum_{i=1}^n \frac{H_i}{M_i} \nabla \cdot \vec{J}_i$$

Dépendant du mélange local

Convection

Conduction / Diffusion

Enthalpie molaire

$$-\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^k H_i v_{ik} (R_k - R_{-k})$$

Flux dû aux réactions chimiques

Coefficient stœchiométrique de l'espèce i dans la réaction homogène k

Flux dû à l'inter-diffusion des espèces

On néglige généralement le terme d'effet Dufour et l'inter-diffusion des espèces

Il est important de remarquer que la conductivité thermique globale est celle d'un mélange de gaz. Il convient donc soit de faire l'approximation qu'une espèce est majoritaire (cas généralement constaté), soit d'appliquer des lois de pondération pour le calcul de la conductivité thermique.

Conductivité thermique et viscosité globale

On pondère par le titre molaire de chaque espèce :

$$\lambda_{mix} = \sum_{\alpha=1}^n \frac{x_\alpha \lambda_\alpha}{\sum_{\beta=1}^n x_\beta \Phi_{\alpha\beta}}$$

$$\mu_{mix} = \sum_{\alpha=1}^n \frac{x_\alpha \mu_\alpha}{\sum_{\beta=1}^n x_\beta \Phi_{\alpha\beta}}$$

$$\Phi_{\alpha\beta} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{M_\alpha}{M_\beta} \right)^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{\mu_\alpha}{\mu_\beta} \right)^{1/2} \left(\frac{M_\beta}{M_\alpha} \right)^{1/4} \right]^2$$

Estimate the viscosity of the following gas mixture at 1 atm and 293K from the given data on the pure components at the same pressure and temperature:

| Species α | Mole fraction, x_α | Molecular weight, M_α | Viscosity, μ_α (g/cm · s) |
|--------------------|---------------------------|------------------------------|------------------------------------|
| 1. CO ₂ | 0.133 | 44.01 | 1462×10^{-7} |
| 2. O ₂ | 0.039 | 32.00 | 2031×10^{-7} |
| 3. N ₂ | 0.828 | 28.02 | 1754×10^{-7} |



| α | β | M_α/M_β | μ_α/μ_β | $\Phi_{\alpha\beta}$ | $\sum_{\beta=1}^3 x_\beta \Phi_{\alpha\beta}$ |
|----------|---------|--------------------|------------------------|----------------------|---|
| 1. | 1 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 0.763 |
| | 2 | 1.375 | 0.720 | 0.730 | |
| | 3 | 1.571 | 0.834 | 0.727 | |
| 2. | 1 | 0.727 | 1.389 | 1.394 | 1.057 |
| | 2 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | |
| | 3 | 1.142 | 1.158 | 1.006 | |
| 3. | 1 | 0.637 | 1.200 | 1.370 | 1.049 |
| | 2 | 0.876 | 0.864 | 0.993 | |
| | 3 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | |

Diffusivité, conductivité, viscosité : théorie d'Enskog

Enskog

$$D_{AB} = 1,8583 \cdot 10^{-7} \frac{\sqrt{T^3 \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \text{ g.mol}^{-1} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$$

atm Å

$$\mu_A = 2,6693 \cdot 10^{-6} \frac{\sqrt{M_A T}}{\sigma_A^2 \Omega_\mu} \text{ Pa.s}$$

$$k_A = 0.083223 \frac{\sqrt{T / M_A}}{\sigma_A^2 \Omega_k} \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Attention aux unités d'entrée ! (CGS et pas USI)

$$\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_A \varepsilon_B} \quad \sigma_{AB} = \frac{1}{2} (\sigma_A + \sigma_B)$$

A et B sont des molécules

TABLE B-2
FUNCTIONS FOR PREDICTION OF TRANSPORT PROPERTIES OF GASES AT
LOW DENSITIES*

| $\kappa T/\epsilon$ or $\kappa T/\epsilon_{AB}$ | $\Omega_\mu = \Omega_k$ (For viscosity and thermal conductivity) | $\Omega_{\vartheta,AB}$ (For mass diffusivity) | $\kappa T/\epsilon$ or $\kappa T/\epsilon_{AB}$ | $\Omega_\mu = \Omega_k$ (For viscosity and thermal conductivity) | $\Omega_{\vartheta,AB}$ (For mass diffusivity) |
|---|---|--|---|---|--|
| 0.30 | 2.785 | 2.662 | 2.50 | 1.093 | 0.9996 |
| 0.35 | 2.628 | 2.476 | 2.60 | 1.081 | 0.9878 |
| 0.40 | 2.492 | 2.318 | 2.70 | 1.069 | 0.9770 |
| 0.45 | 2.368 | 2.184 | 2.80 | 1.058 | 0.9672 |
| 0.50 | 2.257 | 2.066 | 2.90 | 1.048 | 0.9576 |
| 0.55 | 2.156 | 1.966 | 3.00 | 1.039 | 0.9490 |
| 0.60 | 2.065 | 1.877 | 3.10 | 1.030 | 0.9406 |
| 0.65 | 1.982 | 1.798 | 3.20 | 1.022 | 0.9328 |
| 0.70 | 1.908 | 1.729 | 3.30 | 1.014 | 0.9256 |
| 0.75 | 1.841 | 1.667 | 3.40 | 1.007 | 0.9186 |
| 0.80 | 1.780 | 1.612 | 3.50 | 0.9999 | 0.9120 |
| 0.85 | 1.725 | 1.562 | 3.60 | 0.9932 | 0.9058 |
| 0.90 | 1.675 | 1.517 | 3.70 | 0.9870 | 0.8998 |
| 0.95 | 1.629 | 1.476 | 3.80 | 0.9811 | 0.8942 |
| 1.00 | 1.587 | 1.439 | 4.00 | 0.9700 | 0.8836 |
| 1.05 | 1.549 | 1.406 | 4.10 | 0.9649 | 0.8788 |
| 1.10 | 1.514 | 1.375 | 4.20 | 0.9600 | 0.8740 |
| 1.15 | 1.482 | 1.346 | 4.30 | 0.9553 | 0.8694 |
| 1.20 | 1.452 | 1.320 | 4.40 | 0.9507 | 0.8652 |
| 1.25 | 1.424 | 1.296 | 4.50 | 0.9464 | 0.8610 |
| 1.30 | 1.399 | 1.273 | 4.60 | 0.9422 | 0.8568 |
| 1.35 | 1.375 | 1.253 | 4.70 | 0.9382 | 0.8530 |
| 1.40 | 1.353 | 1.233 | 4.80 | 0.9343 | 0.8492 |
| 1.45 | 1.333 | 1.215 | 4.90 | 0.9305 | 0.8456 |
| 1.50 | 1.314 | 1.198 | 5.0 | 0.9269 | 0.8422 |
| 1.55 | 1.296 | 1.182 | 6.0 | 0.8963 | 0.8124 |
| 1.60 | 1.279 | 1.167 | 7.0 | 0.8727 | 0.7896 |
| 1.65 | 1.264 | 1.153 | 8.0 | 0.8538 | 0.7712 |
| 1.70 | 1.248 | 1.140 | 9.0 | 0.8379 | 0.7556 |
| 1.75 | 1.234 | 1.128 | 10.0 | 0.8242 | 0.7424 |
| 1.80 | 1.221 | 1.116 | 20.0 | 0.7432 | 0.6640 |
| 1.85 | 1.209 | 1.105 | 30.0 | 0.7005 | 0.6232 |
| 1.90 | 1.197 | 1.094 | 40.0 | 0.6718 | 0.5960 |
| 1.95 | 1.186 | 1.084 | 50.0 | 0.6504 | 0.5756 |
| 2.00 | 1.175 | 1.075 | 60.0 | 0.6335 | 0.5596 |
| 2.10 | 1.156 | 1.057 | 70.0 | 0.6194 | 0.5464 |
| 2.20 | 1.138 | 1.041 | 80.0 | 0.6076 | 0.5352 |
| 2.30 | 1.122 | 1.026 | 90.0 | 0.5973 | 0.5256 |
| 2.40 | 1.107 | 1.012 | 100.0 | 0.5889 | 0.5170 |

Diffusivité dans les gaz, théorie d'Enskog

Il est plus commode d'utiliser une relation polynomiale donnant epsilon/k plutôt que les tableaux de la littérature...

$$\Omega_\mu = \Omega_k = \frac{1.16145}{T^{*0.14874}} + \frac{0.52487}{\exp(0.7732T^*)} + \frac{2.16178}{\exp(2.43787T^*)}$$

$$\Omega_{D_{AB}} = \frac{1.06036}{T^{*0.15610}} + \frac{0.193}{\exp(0.47635T^*)} + \frac{1.03587}{\exp(1.52996T^*)} + \frac{1.76474}{\exp(3.89411T^*)}$$

Avec $T^* = \frac{k_b T}{\varepsilon}$

Coefficients de Lennard Jones : comment les calculer

$$\varepsilon/k_b = 0,75T_c \quad \sigma = 2,37 \left(\frac{T_c}{P_c} \right)^{1/3}$$

Calcul de ε/k et σ pour des corps purs stables

$$\varepsilon/k_b = 1,18T_b \quad \sigma = 1,1661V_{b,\text{liquide}}^{1/3}$$

$$\varepsilon/k_b = 1,92T_m \quad \sigma = 1,2221V_{m,\text{solide}}^{1/3}$$

Attention : Bars, K, cm³, mole
Unités CGS

Règles de composition pour calculer ε/k et σ pour des radicaux

$$\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_{AA} \varepsilon_{BB}} \quad \sigma_{AB} = \frac{1}{2} (\sigma_{AA} + \sigma_{BB})$$

A et B sont des atomes cette fois...

$$\sigma_{\text{monoatomic}} = 2\bar{r} + 1.8$$

Rayons atomiques ou de Van der Waals

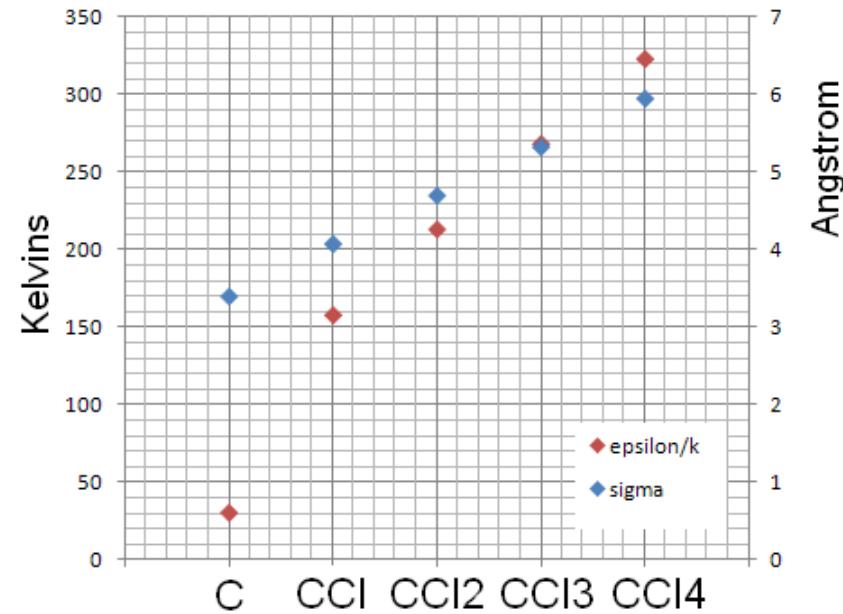
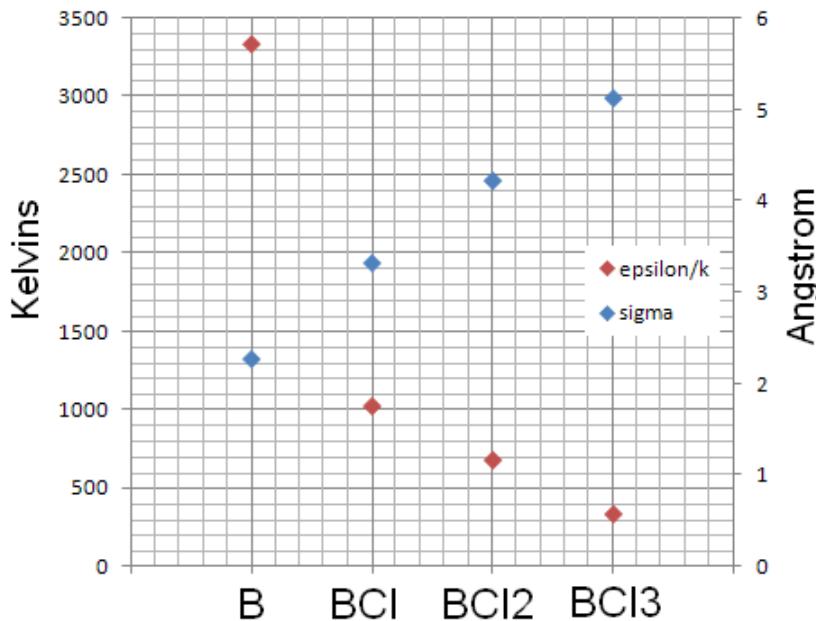
$$\sigma_{\text{diatomic}} = \frac{4}{3} \left(\bar{r}_A + \bar{r}_B \right) + 1.8$$

$$\sigma_{\text{monoatomic}} = \frac{3}{4} \sigma_{\text{diatomic}} + 0.45$$

$$\sigma_{\text{triaxial}} = \frac{10}{9} \left(\bar{r}_A + \bar{r}_B + \bar{r}_C \right) + 1.7$$

$$\sigma_{\text{diatomic}} = \frac{4}{3} \sigma_{\text{monoatomic}} - 0.60$$

Coefficients de Lennard Jones : comment les calculer



Empiriquement, les valeurs forment une suite. Avec un peu d'expérience, on arrive à trouver les valeurs manquantes.

Au pire, on récupère les valeurs de corps proches. Si le corps est suffisamment dilué (pour des radicaux c'est toujours vrai), il n'influence au moins pas le transport des autres espèces... En espérant que la molécule en question ne soit pas le réactif clef de la croissance du solide.

Cas de ρ et C_p

Pour la masse volumique du fluide, on utilise simplement la loi des gaz parfaits :

$$c_{mix} = \frac{P}{RT}$$

moles.m⁻³

$$\rho_{mix} = \frac{1}{RT} \sum_{i=1}^n P_i M_i$$

kg.m⁻³

kg.mol⁻¹

Pour le C_p , on pondère par la masse de chaque espèces :

$$J.\text{kg}^{-1}\text{K}^{-1} C_{p\,mix} = \frac{\sum_{i=1}^n C_{pi} \omega_i}{\sum_{i=1}^n \omega_i} \quad \text{Avec} \quad \omega_j = \frac{x_j M_j}{\sum_{i=1}^n x_i M_i} \quad j = 1, n$$

Nous verrons plus tard comment se calculent les données thermodynamiques de ces corps. L'écart de température sur les procédés gaz-solide est en effet tel que ces valeurs doivent être recalculées en permanence.

Équations de transport de matière

La vitesse d'un fluide est définie comme la moyenne de la vitesse de chaque constituant pondérée par la fraction massique de chaque espèce :

$$\vec{v}_{mix} = \sum_{i=1}^n \omega_i \vec{v}_i$$

Le vecteur de diffusion massique est défini comme tel :

$$\text{kg.m}^{-2}\text{s}^{-1} \quad \vec{J}_i = \rho_{mix} \omega_i \left(\vec{v}_i - \vec{v}_{mix} \right) \quad i = 1, n$$

L'équation de conservation de la matière s'écrit alors (en massique) :

$$\text{kg.m}^{-3}\text{s}^{-1} \frac{\partial(\rho_{mix} \omega_i)}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho_{mix} \vec{v} \omega_i) - \nabla \cdot \vec{J}_i + M_i \sum_{k=1}^m v_{ik} (R_k - R_{-k}) \quad i = 1, n$$

Accumulation

Convection

Diffusion

Réaction chimique

$$\vec{J}_i = \vec{J}_i^c + \vec{J}_i^T$$

Diffusion classique

Thermo-diffusion

Loi de Fick / Stephan Maxwell

Si les espèces gazeuses actives sont très diluées dans un gaz vecteur, on peut considérer simplement que (Loi de Fick généralisée) :

$$\text{kg.m}^{-2}\text{s}^{-1} \quad \vec{J}_i = -\rho_{mix} D_{ij} \vec{\nabla} \omega_j \quad i = 1, n$$

Dans le cas général (massique) :

$$\text{kg.m}^{-2}\text{s}^{-1} \quad \vec{J} = -\rho_{mix} [D] \vec{\nabla} \omega$$

$$[D] = [U]^{-1} [\omega] [x]^{-1} [D^m] [x] [\omega]^{-1} [U] \quad \text{avec} \quad U_{ik} = \delta_{ik} - \omega_i \left(\frac{x_k}{\omega_k} - \frac{x_n}{\omega_n} \right)$$

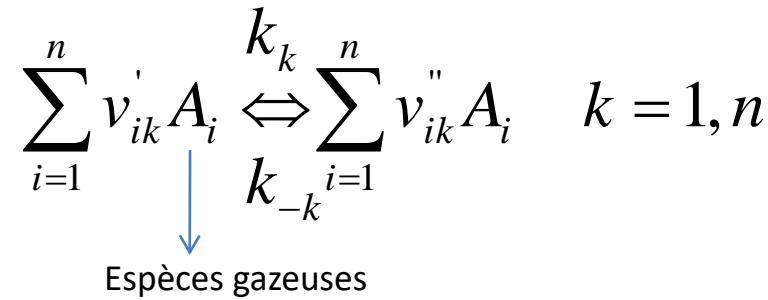
$$[D^m] = [B]^{-1} \quad \text{avec} \quad B_{ii} = \frac{x_i}{\mathcal{D}_{in}} + \sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{x_j}{\mathcal{D}_{ij}} \quad \text{et} \quad B_{ij} = - \left(\frac{x_i}{\mathcal{D}_{ij}} - \frac{x_i}{\mathcal{D}_{in}} \right)$$

On rappelle le cas des unités molaires, nettement plus simple :

$$\text{mol.m}^{-2}\text{s}^{-1} \quad \vec{J}^* = -c B^{-1} \vec{\nabla} x$$

Réactions homogènes

Considérons un système de k réactions faisant intervenir n espèces chimiques gazeuses :



La vitesse de production de l'espèce i, r_i , est alors :

$$r_i = \sum_{k=1}^K v_{ik} R_k \quad k = 1, n$$

$$v_{ik} = v_{ik}^{\cdot\cdot} - v_{ik}^{\cdot}$$

La vitesse d'avancement de la réaction k est alors :

$$R_k = k_k \prod_{i=1}^n \left(x_i \frac{P}{RT} \right)^{v_{ik}^{\cdot}} - k_{-k} \prod_{i=1}^n \left(x_i \frac{P}{RT} \right)^{v_{ik}^{\cdot\cdot}}$$

La constante de vitesse k suit généralement une loi d'Arrhenius :

$$k_k = a_k T^{\beta_k} \exp(-Ea_k / RT) \quad k_k = a_k T^{\beta_k} (P / P_{atm})^{\chi_k} \exp(-Ea_k / RT)$$

La constante de vitesse inverse est soit donnée, soit calculée à partir de la thermodynamique :

$$k_{-k} = \frac{k_k}{Kc_k}$$

La constante d'équilibre dépend de l'enthalpie libre, ou énergie de Gibbs :

$$G_i(T) = H_{298,i}^0 - T^0 S_{298,i}^0 + \int_{T_0}^T C_{pi}(T) dT - T \int_{T_0}^T \frac{C_{pi}(T)}{T} dT \quad i = 1, n$$

On considère que l'enthalpie d'une espèce varie peu avec la pression, les enthalpies et entropies de référence sont donc prises à 298K et 1 atm. La variation d'enthalpie libre pour la réaction k est alors donnée par :

$$\Delta G_k^0(T) = \sum_{i=1}^n v_{ik} G_i^0(T)$$

La constante d'équilibre correspond à la maximisation de la création d'entropie (donc à la minimisation de l'enthalpie libre du système) entre les réactions inverses et directes. Le résultat est donné sans démonstration :

$$Kc_k = \left(\frac{P_{atm}}{RT} \right)^{\sum_{i=1}^n v_{ik}} \exp\left(\frac{-\Delta G_k^0}{RT} \right)$$

On trouve les données thermodynamiques sous plusieurs formes, la plus répandue étant la forme polynomiale suivante :

$$\frac{C_{pi}}{R} = a_{1i} + a_{2i}T + a_{3i}T^2 + a_{4i}T^3 + a_{5i}T^4$$

$$\frac{H_i}{RT} = a_{1i} + \frac{a_{2i}}{2}T + \frac{a_{3i}}{3}T^2 + \frac{a_{4i}}{4}T^3 + \frac{a_{5i}}{5}T^4 + \frac{a_{6i}}{T}$$

$$\frac{S_i}{R} = a_{1i} \ln T + a_{2i}T + \frac{a_{3i}}{2}T^2 + \frac{a_{4i}}{3}T^3 + \frac{a_{5i}}{4}T^4 + a_{7i}$$

Autres propriétés thermodynamiques :

$$C_{vi} = C_{pi} - R \quad U_i = H_i - RT_i$$

Que trouve-t-on dans la littérature ? -> Données issues du logiciel Chemkin :

<http://www.ca.sandia.gov/HiTempThermo/databases.html>

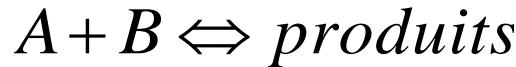
<http://kinetics.nist.gov/kinetics/Search.jsp>

| Nom de la molécule | Formule atomique | Phase | Limite BT | Limite HT | Limite BT-HT | |
|--------------------|--|----------------|-------------------------------|-----------|--------------|-----|
| CH4 | H 4C 1 0 OG | | 300.00 | 5000.00 | 1000.00 | 0 1 |
| | 1.68347900E+00 1.02372400E-02-3.87512900E-06 | | 6.78558500E-10-4.50342300E-14 | | | 2 |
| | -1.00807900E+04 9.62339500E+00 | 7.78741500E-01 | 1.74766800E-02-2.78340900E-05 | | | 3 |
| | 3.04970800E-08-1.22393100E-11-9.82522900E+03 | | 1.37221900E+01 | | | 4 |
| | a1...a7 HT | | a1...a7 BT | | | |

Eviter si possible de mixer des données venant de plusieurs sources... mais ce n'est pas souvent possible. Si sources absentes, calculs de dynamique moléculaire à faire sous-traiter...

Réactions homogènes : cas particuliers

La plupart des réactions traitées en CVD sont des réactions élémentaires, c'est-à-dire qu'elles sont du type :



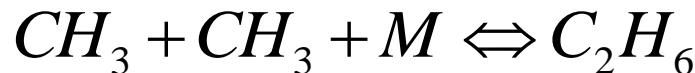
Ces réactions font massivement appel à des radicaux et leurs expressions cinétiques sont des plus simples :

$$R = k[A][B] \quad R = k[A]$$

Cependant plus rarement sont observées des réactions à trois corps, généralement des réaction de **recombinaison ou de dissociation moléculaire**. Ces réactions se comportent comme des réactions élémentaires à haute pression (elles ne dépendent pas de la pression) :



Mais à basse pression, on s'aperçoit qu'un troisième corps est nécessaire et que la réaction devient limitée en pression, c'est le régime de fall-off :



Fall-off

La manière la plus simple de représenter une réaction en régime de fall-off est la méthode de **Lindemann** :

$$k_0 = a_0 T^{\beta_0} \exp(-Ea_0 / RT) \quad \text{Limite basse pression}$$

$$k_\infty = a_\infty T^{\beta_\infty} \exp(-Ea_\infty / RT) \quad \text{Limite haute pression}$$

La vitesse pour n'importe quelle pression est donnée par :

$$k = k_\infty \left(\frac{\text{Pr}}{1 + \text{Pr}} \right) F \quad \text{avec} \quad \text{Pr} = \frac{k_0 [M]}{k_\infty} \quad \text{et} \quad F = 1$$

Concentration totale en moles.m⁻³
ou concentration d'une espèce
active particulière

Attention aux unités :

$$k[m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}] \quad k_0[m^6 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}] \quad k_\infty[m^3 \cdot mol^{-1} s^{-1}]$$

L'expression de F peut-être plus complexe.

Approche de **Troe** :

$$\ln F = \left[1 + \left[\frac{\ln \text{Pr} + c}{n - d(\ln \text{Pr} + c)} \right]^2 \right]^{-1} \ln F_{cent}$$

Approche de **Troe**, suite :

$$c = -0.4 - 0.67 \ln F_{cent}$$

$$n = -0.75 - 1.27 \ln F_{cent}$$

$$d = 0.14$$

$$F_{cent} = (1 - \alpha) \exp(-T / T^{***}) + \alpha \exp(T / T^*) + \exp(-T^{**} / T)$$

Paramètres donnés dans les publis

Approche **SRI** :

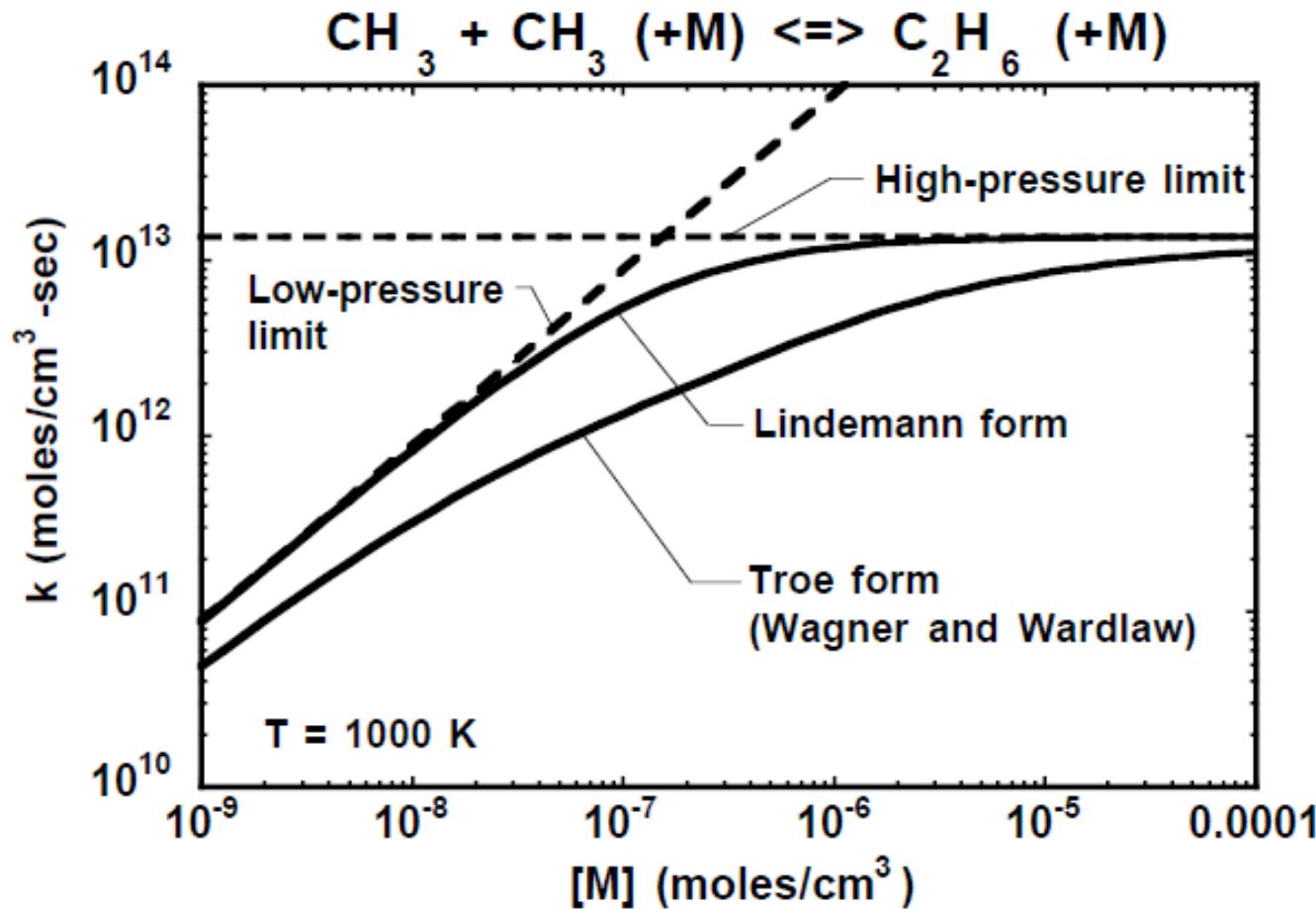
$$F = d \left[a \cdot \exp\left(\frac{-b}{T}\right) + \exp\left(\frac{-T}{c}\right) \right]^X T^e$$

$$X = \frac{1}{1 + \ln^2 \Pr}$$

Paramètres donnés dans les publis

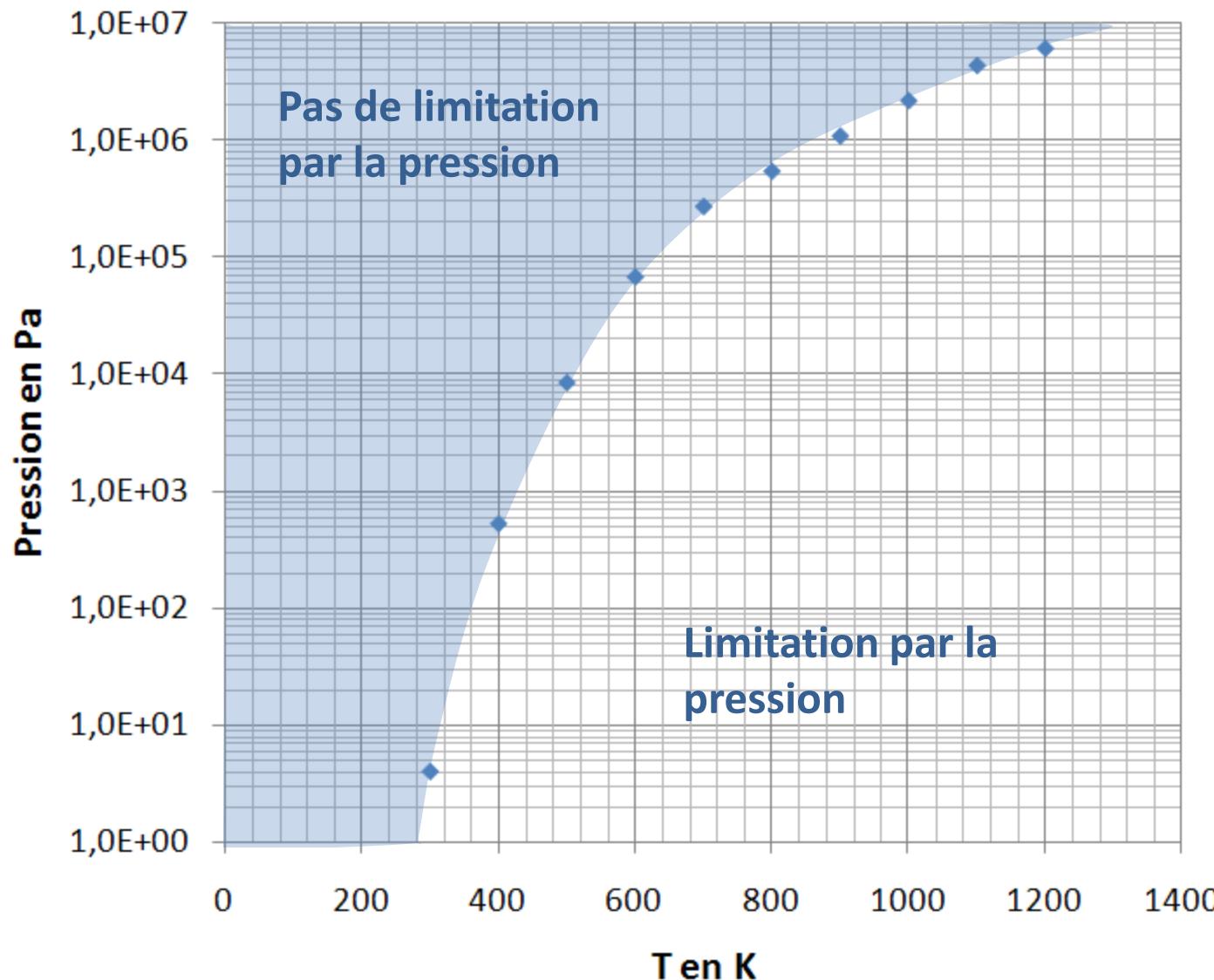
Les réactions en régime de fall-off sont systématiquement indiquées dans les publis, et cela ne concerne que les réactions de recombinaison et de dissociation moléculaires.

Fall-off : exemple

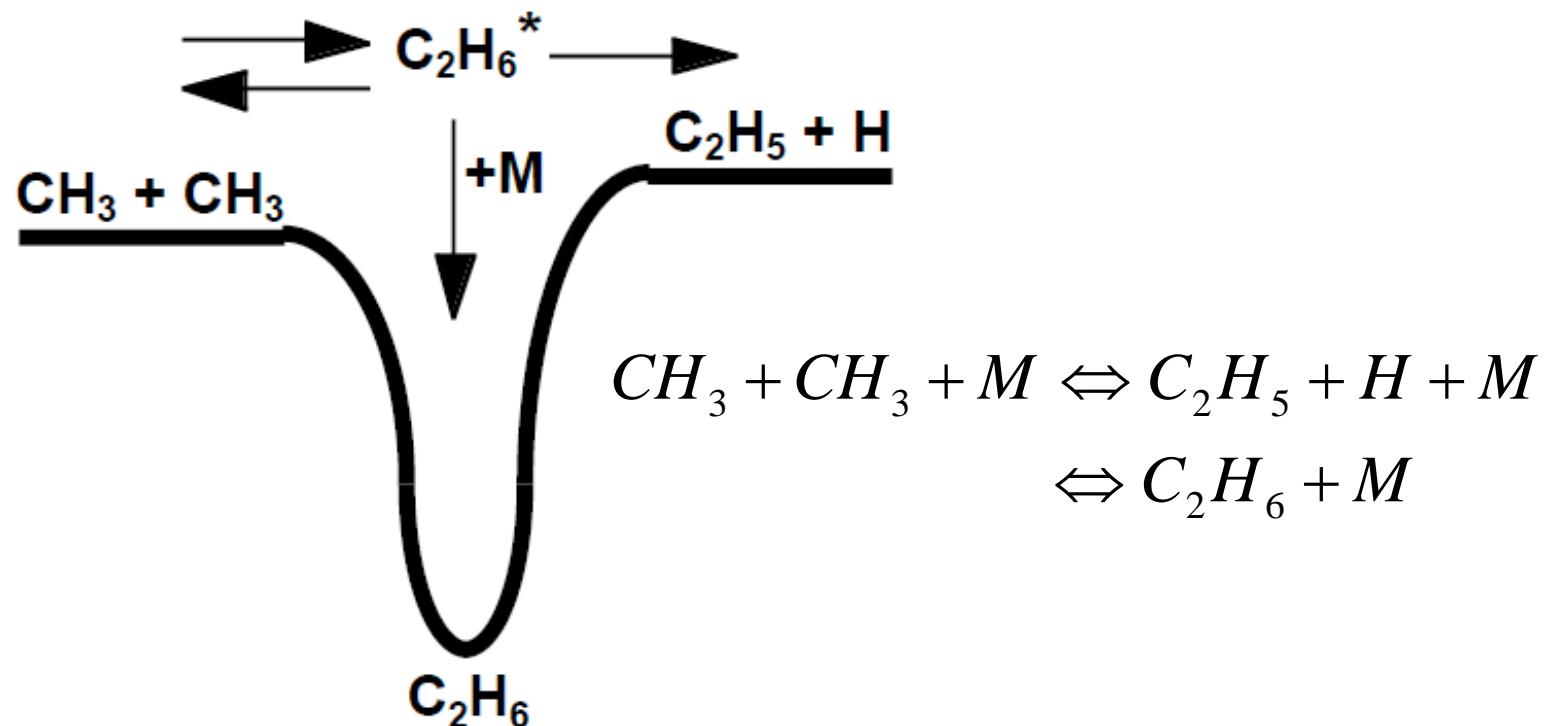


Rate constant as a function of pressure at fixed temperature for the unimolecular fall-off reaction $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 (+\text{M}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6 (+\text{M})$. The Troe and Lindemann forms are illustrated as are the low- and high-pressure limiting forms.

Fall-off : équation de Lindemann



Réactions bimoléculaires activées chimiquement

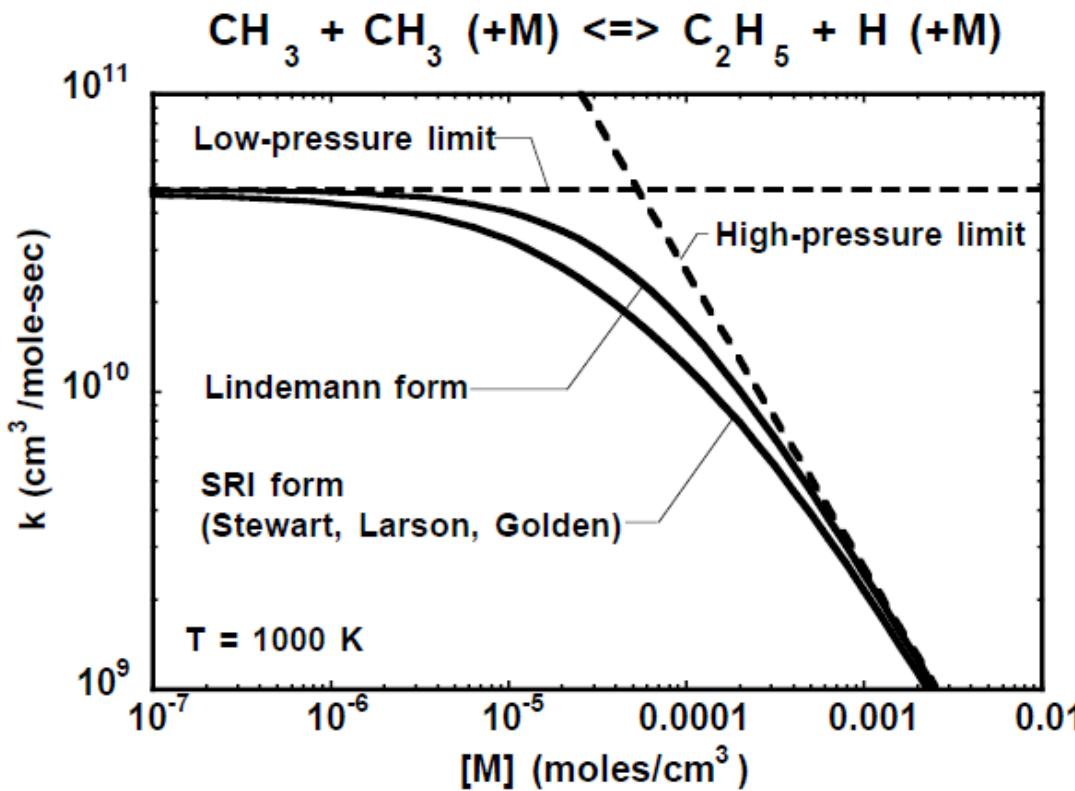


Energy versus reaction coordinate diagram that illustrates the competition between a three-body recombination reaction, $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 (+M) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6 (+M)$, and a chemically activated bimolecular reaction, $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 (+M) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} (+M)$.

Les réactions bimoléculaires activées chimiquement dépendent aussi de la pression : plus la densité de M est importante, plus la désactivation de l'adduit C_2H_6 sera probable, aux dépends de la formation de $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$.

Dans ce cas, la constante de vitesse de réaction s'écrit :

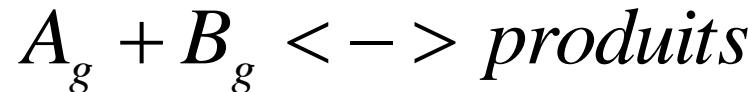
$$k = k_0 \left(\frac{1}{1 + \text{Pr}} \right) F \quad \text{avec} \quad \text{Pr} = \frac{k_0[M]}{k_\infty}$$



Rate constant as a function of pressure at fixed temperature for the chemically activated reaction $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 (+\text{M}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H (+M)}$. The SRI and Lindemann forms are illustrated as are the low- and high-pressure limiting forms.

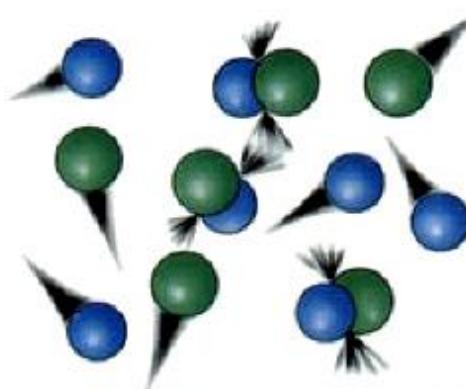
Réaction bimoléculaire

Comment retrouver le facteur pré-exponentiel d'une réaction bimoléclaire :

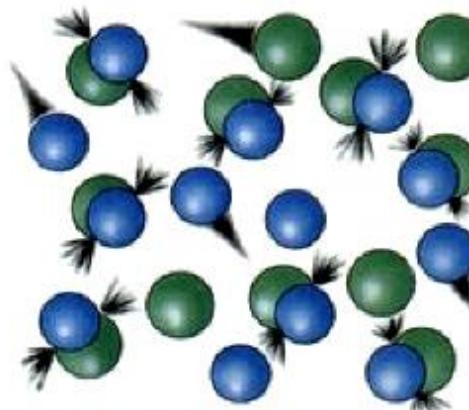


$$v = k(T)[A][B] \quad \text{Avec : } k(T) = A \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)$$

moles.m⁻³s⁻¹ Moles⁻¹m³s⁻¹



Low concentration = Few collisions



High concentration = More collisions

A est l'image du nombre de collision de chaque molécule par unité de temps. D'après la théorie cinétique des gaz :

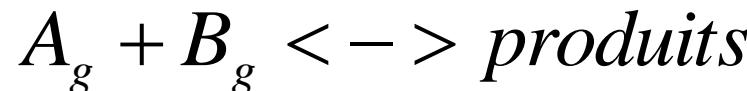
$$Z = N_a S_{AB} \sqrt{\frac{8k_b T}{\pi M_{AB}}} \quad \text{avec } M_{AB} = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$$

mol⁻¹ m² ms⁻¹

Cours de Génie de l'Elaboration des Matériaux

Réaction bimoléculaire

Comment retrouver le facteur pré-exponentiel d'une réaction bimoléclaire ?



$$k(T) = \rho \left[N_a \sigma_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi k_b T}{M_{AB}}} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \right]$$

Facteur stérique lié au fait que deux molécules doivent se rencontrer avec une certaine orientation

| Experimental rate constants compared to the ones predicted by collision theory for gas phase reactions | | | |
|--|---------------------------|-------------------------|---------------------|
| Reaction | A (Azra frequency factor) | Z (collision frequency) | Steric factor |
| $2\text{ClNO} \rightarrow 2\text{Cl} + 2\text{NO}$ | $9.4 \cdot 10^9$ | $5.9 \cdot 10^{10}$ | 0.16 |
| $2\text{ClO} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$ | $6.3 \cdot 10^7$ | $2.5 \cdot 10^{10}$ | $2.3 \cdot 10^{-3}$ |
| $\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ | $1.24 \cdot 10^6$ | $7.3 \cdot 10^{11}$ | $1.7 \cdot 10^{-6}$ |
| $\text{Br}_2 + \text{K} \rightarrow \text{KBr} + \text{Br}$ | 10^{12} | $2.1 \cdot 10^{11}$ | 4.3 |

| Experimental rate constants compared to the ones predicted by collision theory for reactions in solution | | | | |
|--|-----------------------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| Reaction | Solvent | A $\cdot 10^{-11}$ | Z $\cdot 10^{-11}$ | Steric factor |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{OH}^-$ | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | 4.30 | 3.86 | 1.11 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- + \text{CH}_3\text{I}$ | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | 2.42 | 1.93 | 1.25 |
| $\text{ClCH}_2\text{CO}_2^- + \text{OH}^-$ | water | 4.55 | 2.86 | 1.59 |
| $\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2 + \Gamma$ | CH_3OH | 1.07 | 1.39 | 0.77 |
| $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{OH}^-$ | water | 25.5 | 2.78 | 9.17 |
| $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^- + \text{CH}_3\text{I}$ | ethanol | 8.49 | 1.99 | 4.27 |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Cl} + \Gamma$ | $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ | 0.085 | 1.57 | 0.054 |
| $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{CH}_3\text{I}$ | $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ | - | - | $2.0 \cdot 10^{-6}$ |

Unités et conversions

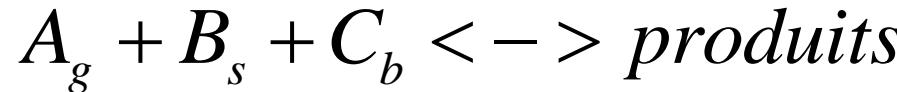
Unité de k dans tous les systèmes et ordres réactionnels classiques

$$k_k = a_k T^{\beta_k} \exp(-Ea_k / RT)$$

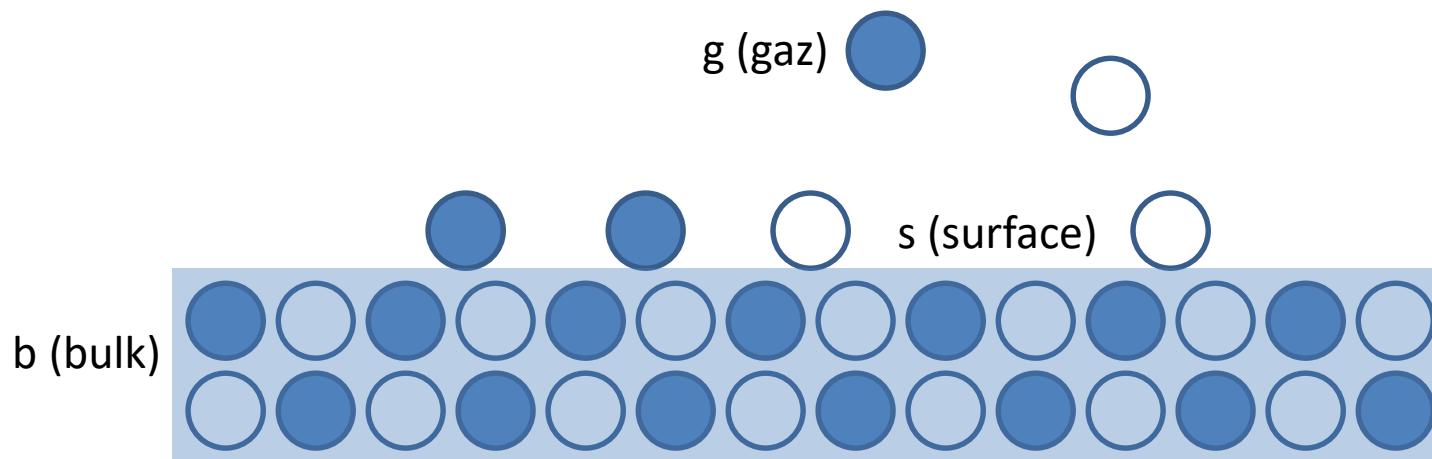
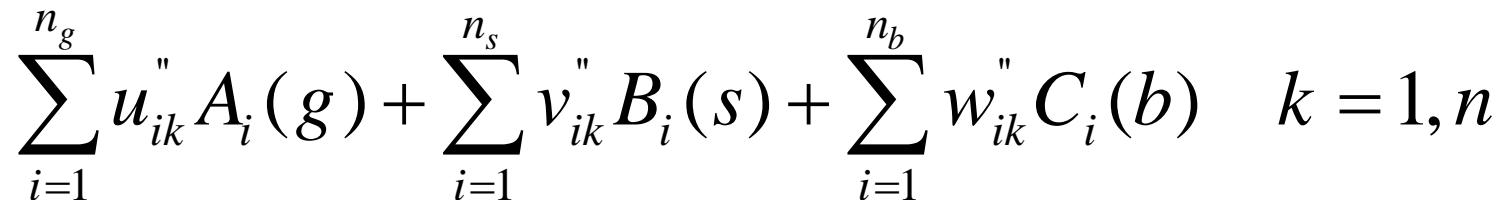
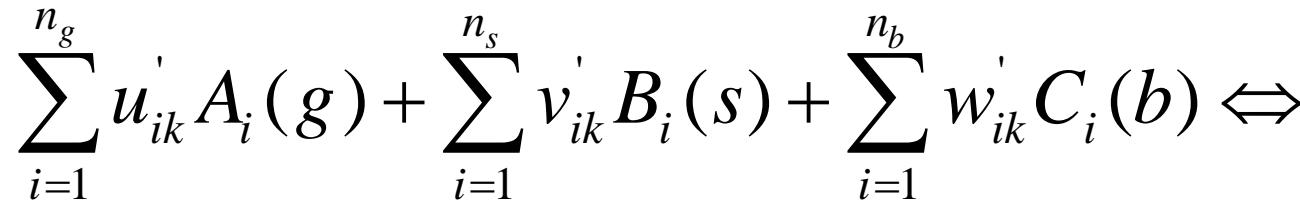
$$\nu_k = k_k [A]^{0-1} [B]^{0-1} [C]^{0-1} \rightarrow mol.m^{-3}.s^{-1}$$

| systeme | 1 ^{er} ordre | 2 ^{ème} ordre | 3 ^{ème} ordre |
|--------------|-----------------------|------------------------------|---------------------------------|
| USI | $1\ s^{-1}$ | $1\ mol^{-1}.m^3.s^{-1}$ | $1\ mol^{-2}.m^6.s^{-1}$ |
| USI_{kmol} | $1\ s^{-1}$ | $10^3\ kmol^{-1}.m^3.s^{-1}$ | $10^6\ kmol^{-2}.m^6.s^{-1}$ |
| CGS | $1\ s^{-1}$ | $10^6\ mol^{-1}.cm^3.s^{-1}$ | $10^{12}\ mol^{-2}.cm^6.s^{-1}$ |

Réactions de surface



Un système de n réactions hétérogènes peut s'écrire de manière globale :

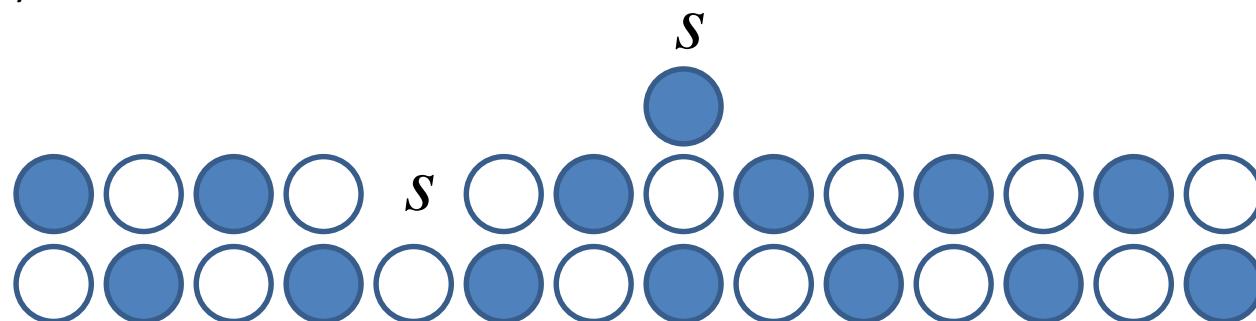


La vitesse de la réaction k sur la surface peut s'écrire (en négligeant les « bulks ») :

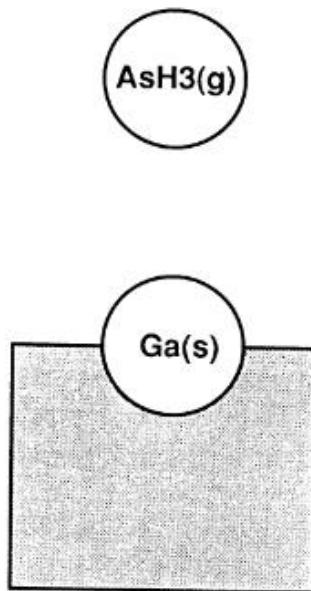
$$\text{moles.m}^{-3}\text{s}^{-1} \quad S_k = k_k \prod_{i=1}^{n_g} A_i^{u_{ik}} \prod_{i=1}^{n_s} B_i^{v_{ik}} - k_{-k} \prod_{i=1}^{n_g} A_i^{u'_{ik}} \prod_{i=1}^{n_s} B_i^{v'_{ik}}$$

On ne considèrera ici que la réaction d'adsorption, mais certains auteurs développent aussi les réactions de diffusion-réaction des espèces adsorbées. On se bornera ici à considérer que les réactions limitantes sont celle d'adsorption.

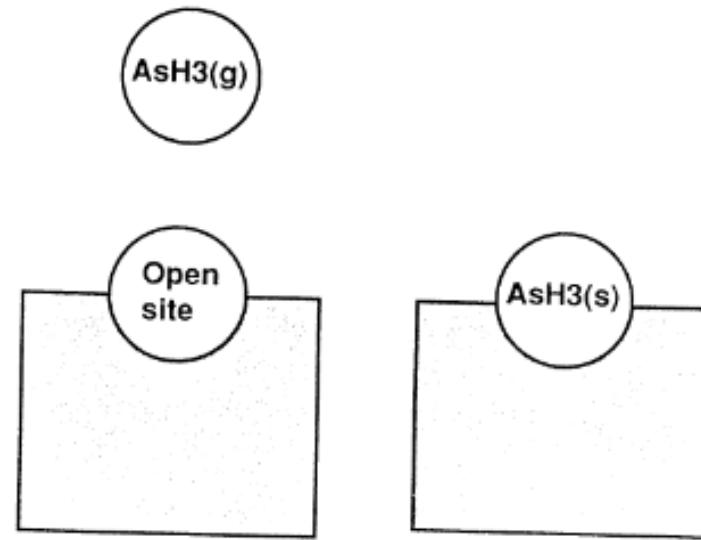
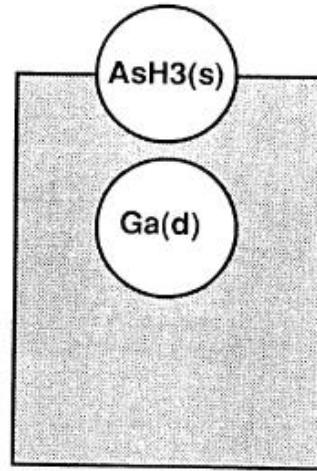
A ce stade, il convient de définir ce qu'est une espèce de surface. On peut considérer une espèce de surface comme étant une espèce adsorbée sur une surface plane attendant un atome pour réagir, ou au contraire comme étant un trou vacant attendant une espèce gazeuse (site).



Exemples :



Formalisme à sites atomiques



Formalisme à sites ouverts

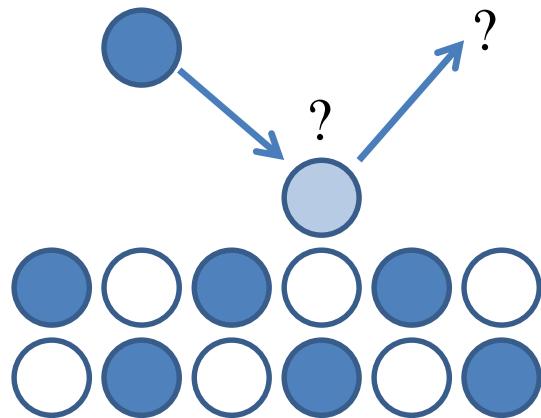
Le formalisme à sites atomiques est globalement plus naturel à écrire. La réaction présentée pour être complète doit s'écrire (a minima) :



Par exemple



Tout comme en chimie homogène, on ne travaille pas avec des réactions globales mais avec des réactions élémentaires, les ordres dépassent donc rarement 2. Le problème est que généralement on connaît l'énergie d'activation pour une réaction de surface mais pas le facteur pré-exponentiel associé. L'énergie d'activation règle la probabilité qu'une espèce réagisse avec la surface :



$$\gamma = \gamma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

γ est appelé coefficient de collage, il ne dépend que de l'espèce gazeuse et du type de site

Donc connaissant la probabilité de collage d'une espèce sur un site, la vitesse de croissance est tout simplement donnée par la multiplication du coefficient de collage par la fréquence de collision des atomes sur la surface solide.

$$v = \text{fréquence collision} * \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) * \gamma_0$$

Rappels de théorie cinétique des gaz

Sphères rigides, faible densité d'espèces, pas de gradients de T, P, v dans l'espace

$$Z = \sqrt{\frac{P^2}{2\pi m_i k_b T}}$$

Constante de Boltzmann = $1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1} = R/\text{Na}$

Fréquence de collision sur une surface (impacts.m⁻²s⁻¹)

Masse d'un atome (kg)

$$\text{Flux collision en mol.m}^{-2}\text{s}^{-1} \phi = \frac{1}{N_a} \sqrt{\frac{P^2}{2\pi m_i k_b T}}$$
$$P = \frac{c}{N_a} RT = cRT \quad k_b = \frac{R}{N_a}$$

molécules.m⁻³

mol.m⁻³

$$\phi = c \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_i}} = \frac{P}{\sqrt{2\pi M_i RT}}$$

Flux en mol.m⁻².s⁻¹

Concentration en mol.m⁻³

m.s⁻¹

Masse molaire de i en kg/mol

Théorie cinétique des gaz, suite...

Dans le cas le plus simple, une seule molécule réagit avec une surface.



$$v_{directe} = k_i [A_g] \text{ moles.m}^{-2}\text{s}^{-1}$$

Coefficient de collage = probabilité que la molécule adhère à la surface
Compris entre 0 et 1

Développons un peu...

$$v_{directe} = \gamma_i \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_i}} [A_g] \text{ m.s}^{-1} \text{ moles.m}^{-3}$$

Energie d'activation de la réaction

Développons encore...

$$v_{directe} = \gamma_0 \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_i}} [A_g]$$

Par identification : $k_i = \gamma_0 \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_i}}$

Expression type Arrhenius I

En réalité, A agit sur des sites particuliers : $A_g + B_s \rightarrow \text{produits}$

$$v_{directe} = \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_{A_g}}} \gamma_i [A_g] [X_B]$$

Unités en mol par m⁻³ et sans unité,
ce que l'on sait écrire

$$v_{directe} = k_i [A_g] [B_s]$$

Unités en mol par m⁻³ et m⁻²,
ce qu'attend un logiciel de
calcul

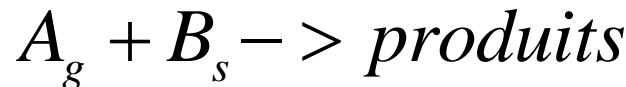
Coefficient de collage
compris entre 0 et 1

Par identification : $k_i = \frac{\gamma_i}{[\Gamma_{tot}]^{\sum \text{coef stoechio sites}}} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_A}}$

Massé molaire de A_g
en kg/mol

Pour la réaction du slide : $k_i = \frac{\gamma_i}{[\Gamma_{tot}]} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_{A_g}}}$

Expression type Arrhenius II



$$v_{directe} = A_i T^\beta \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) [A_g] [B_s] = \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_A}} \gamma_i [A_g] [X_B]$$

$$\text{Soit : } A_i T^\beta [\Gamma_{tot}] = \gamma_i \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_A}}$$

Par identification : $\beta = 0.5$

$$A_i = \gamma_i \sqrt{\frac{R}{2\pi M_A}} \frac{1}{[\Gamma_{tot}]}$$

$$E_i = E_i$$

Unités et conversions

Unité de k dans tous les systèmes et ordres réactionnels classiques

$$k_k = A_k T^{\beta_k} \exp(-Ea_k / RT)$$

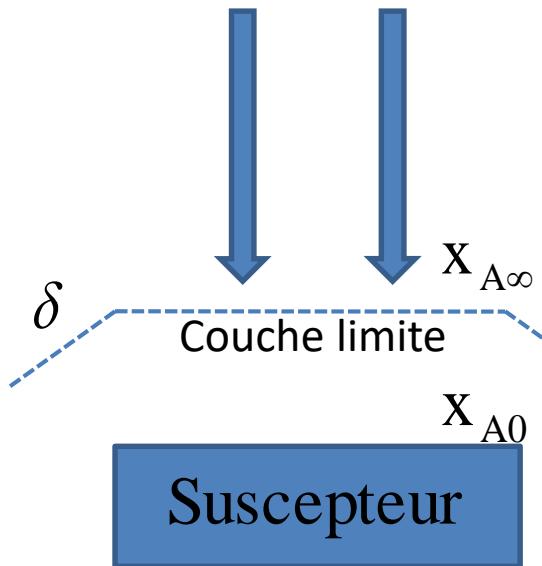
$$\nu_k = k_k [A]^{0-1} [B]^{0-1} [C_s]^{0-1} [D_s]^{0-1} \rightarrow mol.m^{-2}.s^{-1}$$

| <i>système</i> | 1 gaz | 1 gaz + 1 site | 2 gaz + 1 site |
|----------------|-----------------|-----------------------------|--------------------------------|
| <i>USI</i> | $1 m.s^{-1}$ | $1 mol^{-1}.m^3.s^{-1}$ | $1 mol^{-2}.m^6.s^{-1}$ |
| USI_{kmol} | $1 m.s^{-1}$ | $10^3 kmol^{-1}.m^3.s^{-1}$ | $10^6 kmol^{-2}.m^6.s^{-1}$ |
| <i>CGS</i> | $100 cm.s^{-1}$ | $10^6 mol^{-1}.cm^3.s^{-1}$ | $10^{12} mol^{-2}.cm^6.s^{-1}$ |

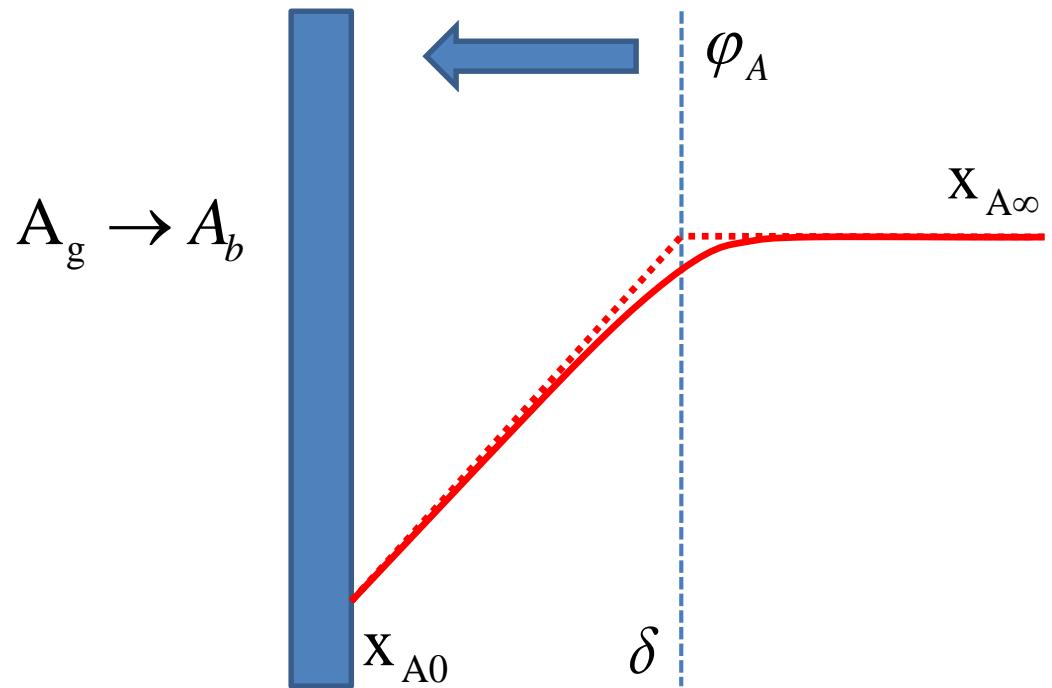
| <i>système</i> | 2 sites | 2 sites + 1 gaz | 3 sites |
|----------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| <i>USI</i> | $1 mol^{-1}.m^2.s^{-1}$ | $1 mol^{-2}.m^5.s^{-1}$ | $1 mol^{-2}.m^4.s^{-1}$ |
| USI_{kmol} | $10^3 kmol^{-1}.m^2.s^{-1}$ | $10^6 kmol^{-2}.m^5.s^{-1}$ | $10^6 kmol^{-2}.m^4.s^{-1}$ |
| <i>CGS</i> | $10^4 mol^{-1}.cm^2.s^{-1}$ | $10^{10} mol^{-2}.cm^5.s^{-1}$ | $10^8 mol^{-2}.cm^4.s^{-1}$ |

Régimes de dépôt : l'essentiel à savoir

Gaz vecteur B
Précureur A



De manière très approximative :



$$\text{mol.m}^{-2}\text{s}^{-1} \quad \varphi_A = k[A_0] \quad \text{avec } k = B \exp(-Ea / RT)$$

$$\text{mol.m}^{-2}\text{s}^{-1} \quad \varphi_A = \frac{D_{AB}}{\delta} ([A_\infty] - [A_0]) \quad \text{avec } [A] = c \cdot x_A$$

Pour calculer le flux, on cherche à éliminer la concentration de A à la surface du suscepteur :

$$[A_0] = \frac{\varphi_A}{k} \quad \varphi_A = \frac{D_{AB}}{\delta} ([A_0] - [A_\infty]) = \frac{D_{AB}}{\delta} \left(\frac{\varphi_A}{k} - [A_\infty] \right)$$

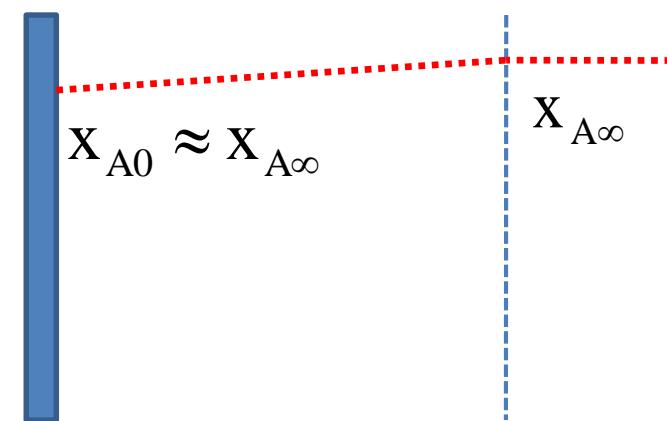
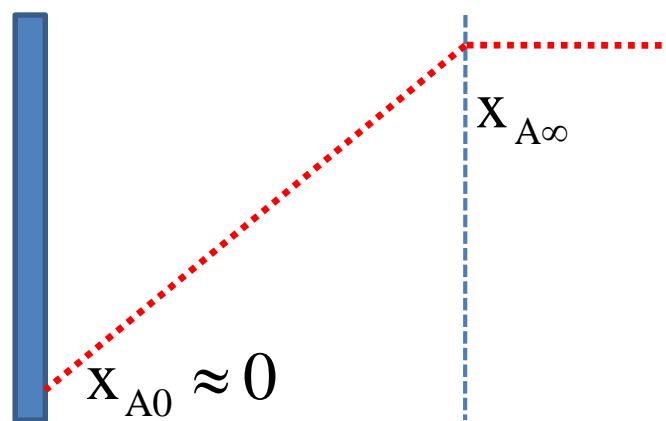
Soit : $\varphi_A = [A_\infty] \frac{k(D_{AB}/\delta)}{k + (D_{AB}/\delta)}$

$$\frac{D_{AB}}{\delta} \ll k \quad \phi_A = \frac{D_{AB}}{\delta} [A_\infty]$$

$$k \ll \frac{D_{AB}}{\delta} \quad \phi_A = k [A_\infty]$$

Le transfert à travers la couche limite est bien plus lent que la réaction, c'est la couche limite qui pilote le transfert de matière.

La réaction chimique est bien plus lente que le transfert diffusionnel, elle pilote le flux



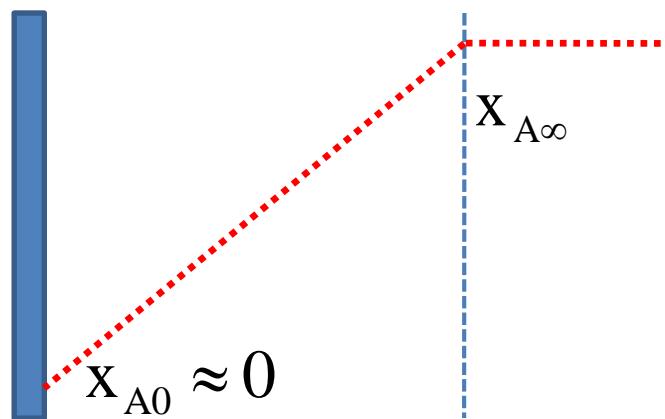
La limitation s'exprime également selon le nombre de Damköhler (critère expérimental) :

$$D_a = \frac{k\delta}{D_{AB}} \quad \varphi_A = [A_\infty] \frac{k(D_{AB}/\delta)}{k + (D_{AB}/\delta)}$$

$$D_a \gg 1$$

$$\frac{D_{AB}}{\delta} \ll k \quad \phi_A = \frac{D_{AB}}{\delta} [A_\infty]$$

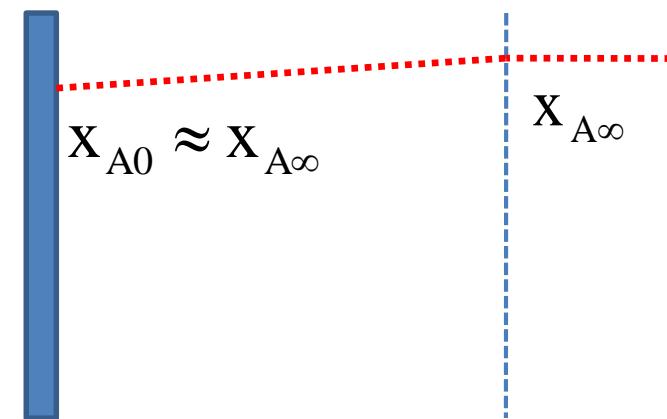
Le transfert à travers la couche limite est bien plus lent que la réaction, c'est la couche limite qui pilote le transfert de matière.



$$D_a \leq 1$$

$$\frac{D_{AB}}{\delta} \geq k \quad \phi_A = k[A_\infty]$$

La réaction chimique est bien plus lente que le transfert diffusionnel, elle pilote le flux



Analyse dimensionnelle de la résistance au transfert

Analysons l'influence de la température sur la résistance de la couche limite

$$\frac{D_{AB}}{\delta} = k_m = \frac{Sh \cdot D_{AB}}{L} \quad Sh \propto Re^{0.5} Sc^{0.33} \quad (Re^{0.33 \text{ à } 0.8})$$

$$Re = \frac{uL}{\nu} \quad \nu \propto T^{1/2} \rightarrow Re \propto T^{-1/2}$$

$$Sc = \frac{\nu}{D_{AB}} \quad Sc \propto \frac{T^{1/2}}{T^{3/2}} \rightarrow Sc \propto T^{-1}$$

$$Sh \propto T^{-0.25} \cdot T^{-0.33} \propto T^{-0.58} \quad \frac{D_{AB}}{\delta} \propto T^{-0.58} \cdot T^{3/2} \propto T^{0.92} \quad (\propto T^{0.77} \text{ à } T^{1.005})$$

Régime diffusionnel

$$\frac{D_{AB}}{\delta} \rightarrow 0 \quad \varphi_A = MT^{0.92}$$

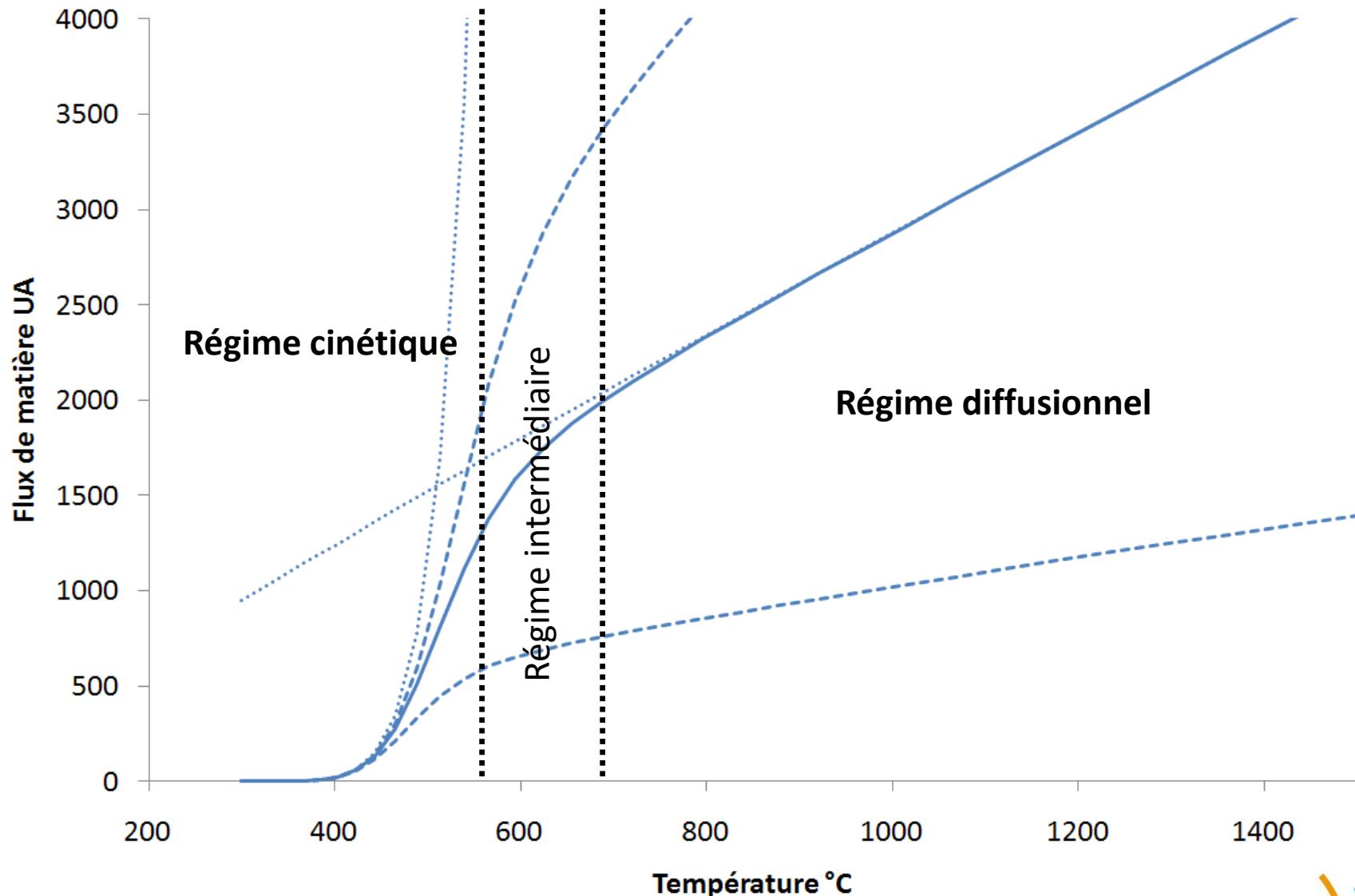
$$\ln \varphi_A = \ln M + 0.92T$$

Régime cinétique

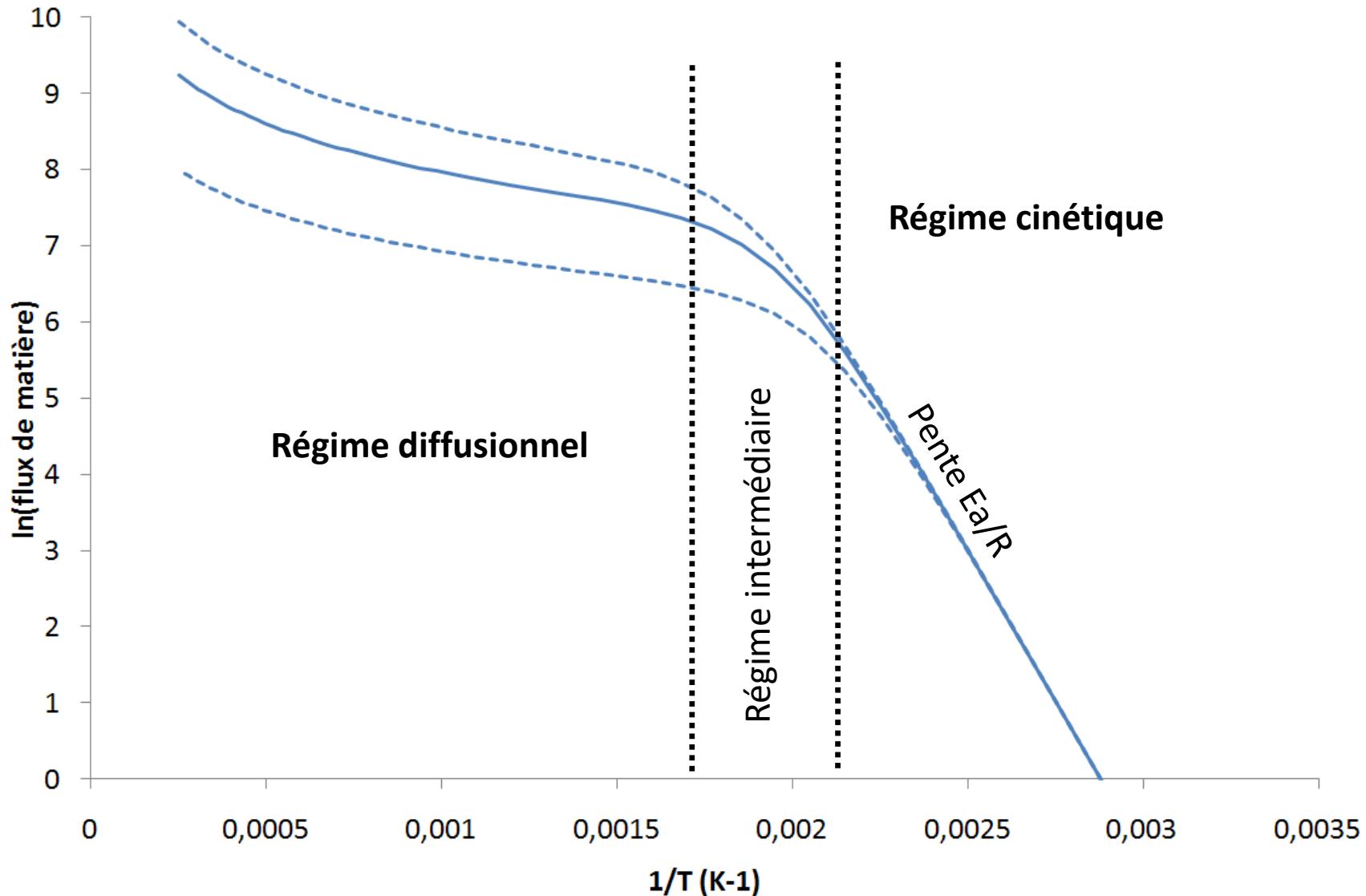
$$k \rightarrow 0 \quad \varphi_A = N \exp(-Ea / RT)$$

$$\ln \varphi_A = \ln N - Ea / RT$$

En traçant l'évolution de la vitesse de croissance en fonction de la température avec des constantes M et N fictives, on arrive à :



En traçant le log de l'évolution de la vitesse de croissance en fonction de l'inverse de la température avec des constantes M et N fictives, on arrive à :



Analyse dimensionnelle de l'influence de la pression

Analysons l'influence de la pression sur la résistance de la couche limite

$$\frac{D_{AB}}{\delta} = k_m = \frac{Sh \cdot D_{AB}}{L} \quad Sh \propto Re^{0.5} Sc^{0.33} \quad (Re^{0.33 \text{ à } 0.8})$$

$$Re = \frac{uL}{\nu} \quad \nu \propto P^{-1} \quad u \propto P^{-1} \rightarrow Re \propto P^0$$

$$Sc = \frac{\nu}{D_{AB}} \quad Sc \propto \frac{P^{-1}}{P^{-1}} \rightarrow Sc \propto P^0$$

$$Sh \propto P^0 \quad \frac{D_{AB}}{\delta} \propto P^0$$

Régime diffusionnel

Vitesse de croissance
indépendante de la pression

$$\text{Sherwood} \quad Sh = \frac{k_m L}{D_{AB}} = \frac{L}{\delta}$$

$$\text{Shmidt} \quad Sc = \frac{\nu}{D_{AB}}$$

$$\text{Reynolds} \quad Re = \frac{uL}{\nu}$$

Régime cinétique

Vitesse de croissance
proportionnelle à la pression

Les calculs préalables : diagrammes thermodynamiques

Un des premières étapes lorsque l'on veut faire de l'élaboration phase gaz est de vérifier si cela est possible thermodynamiquement. Cela consiste à tester différents mélanges réactionnel à différentes températures pour trouver lequel est le plus favorable au dépôt. On peut pousser l'étude jusqu'à essayer de prévoir quelle phase va être formée.

L'outil de base est le calcul thermodynamique qui va consister à établir quel est le mélange de molécules le plus stable (vers lequel le système va naturellement évoluer) pour une composition atomique de mélange donnée. Nous avons que tout système chimique évolue naturellement vers les enthalpies libres négatives.

Plus généralement, l'état stable d'un système sera donné par la relation suivante :

$$G_{tot \text{ } équilibre} = \min \sum_{i=1}^k x_i G_i$$

Trouver l'état d'un système à l'équilibre consiste donc à minimiser son enthalpie libre en faisant varier le titre de chacune des espèce -> algorithmes d'optimisation.
Tout l'enjeu est de trouver des données thermodynamiques fiables.

Les calculs préalables : diagrammes thermodynamiques

Méthodes de minimisation :

- Dérivation (multiplicateur de Lagrange)
 - > Chemsage/Factsage (<http://www.factsage.com>),
 - > ThermoCalc (<http://www.met.kth.se/tc/>).
- Minimisation numérique directe (Monte-Carlo)
 - > Gémini 1/Gémini 2 (<http://thermodata.online.fr>),
 - > Pandat (<http://www.computherm.com>),
 - > MTData (<http://www.npl.co.uk>)

La minimisation se fait sous contraintes : masse, nombre d'atomes + éventuellement pression et température

Données thermodynamiques fiables et reconnues

- JANAF thermochemical tables
- Bases SGTE développées en partie à Grenoble (SIMAP, ex-LTPCM)

$$C_p(T) = a + bT + cT^2 + \frac{d}{T^2}$$

- Bases SANDIA et NASA

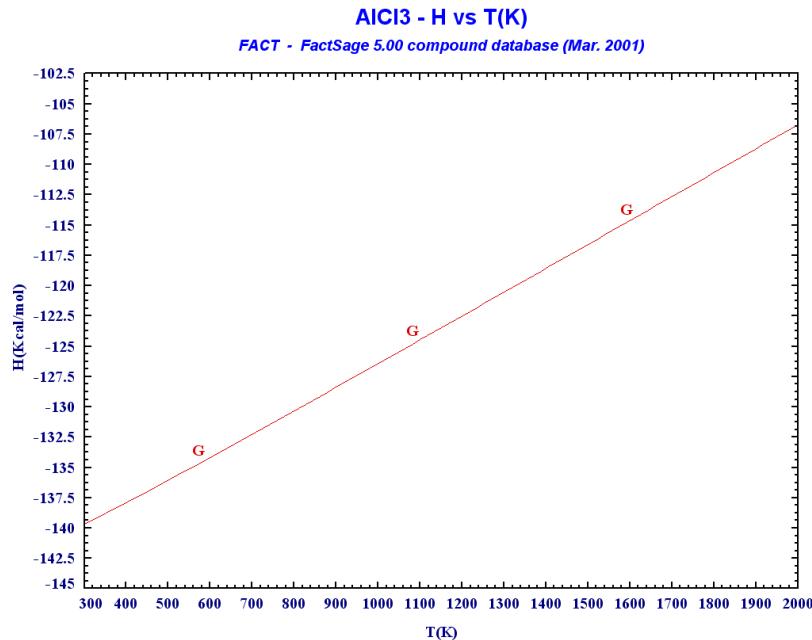
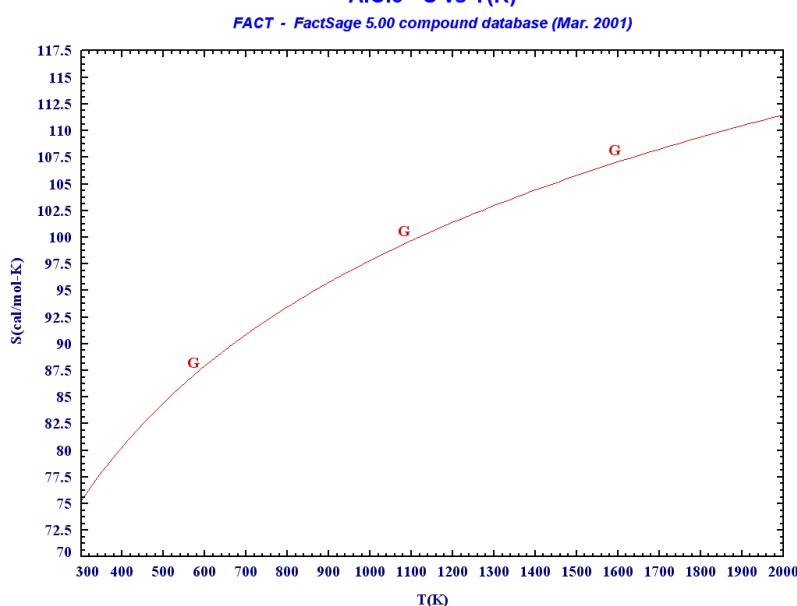
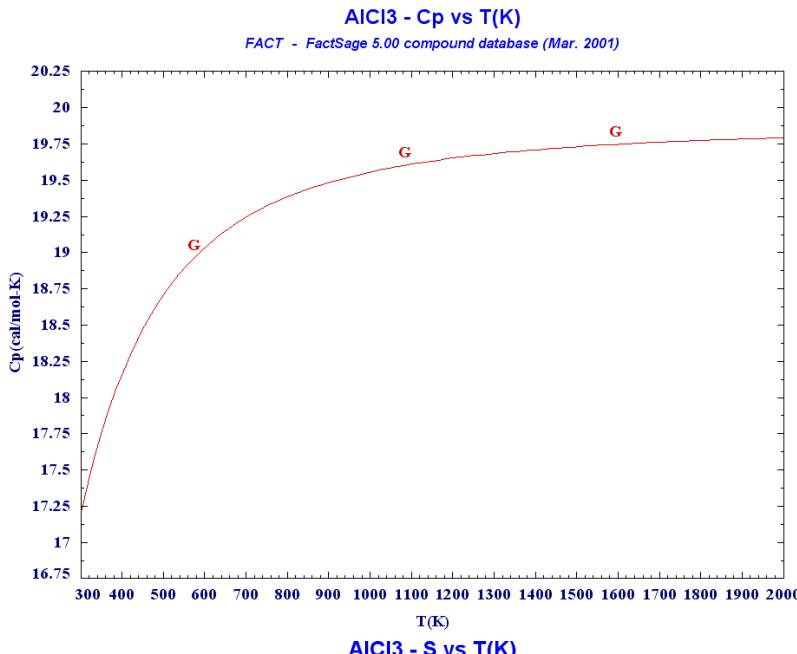
$$\frac{C_p(T)}{R} = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 \dots$$

- Bases FACT, TCRAS, COACH...

Attention à l'état de référence : c'est toujours celui de la forme stable à 298K, pour lequel on a par définition : $\Delta H(298K)=0$, $S(0K)=0$. Lorsque l'on traite des phases gaz, il faut donc s'assurer qu'il n'existe pas de phase stable à 298K (Métaux, eau, hydrocarbures), et surtout par rapport à quelle phase est prise l'état de référence.

Pour mesurer les données thermodynamiques, plusieurs outils expérimentaux sont disponibles : thermobalance, calorimétrie, dissolution, réaction, spectrométrie de masse, etc. Dans le cas de radicaux, seuls la spectrométrie de masse (avec difficultés) et le calcul ab-initio sont disponibles.

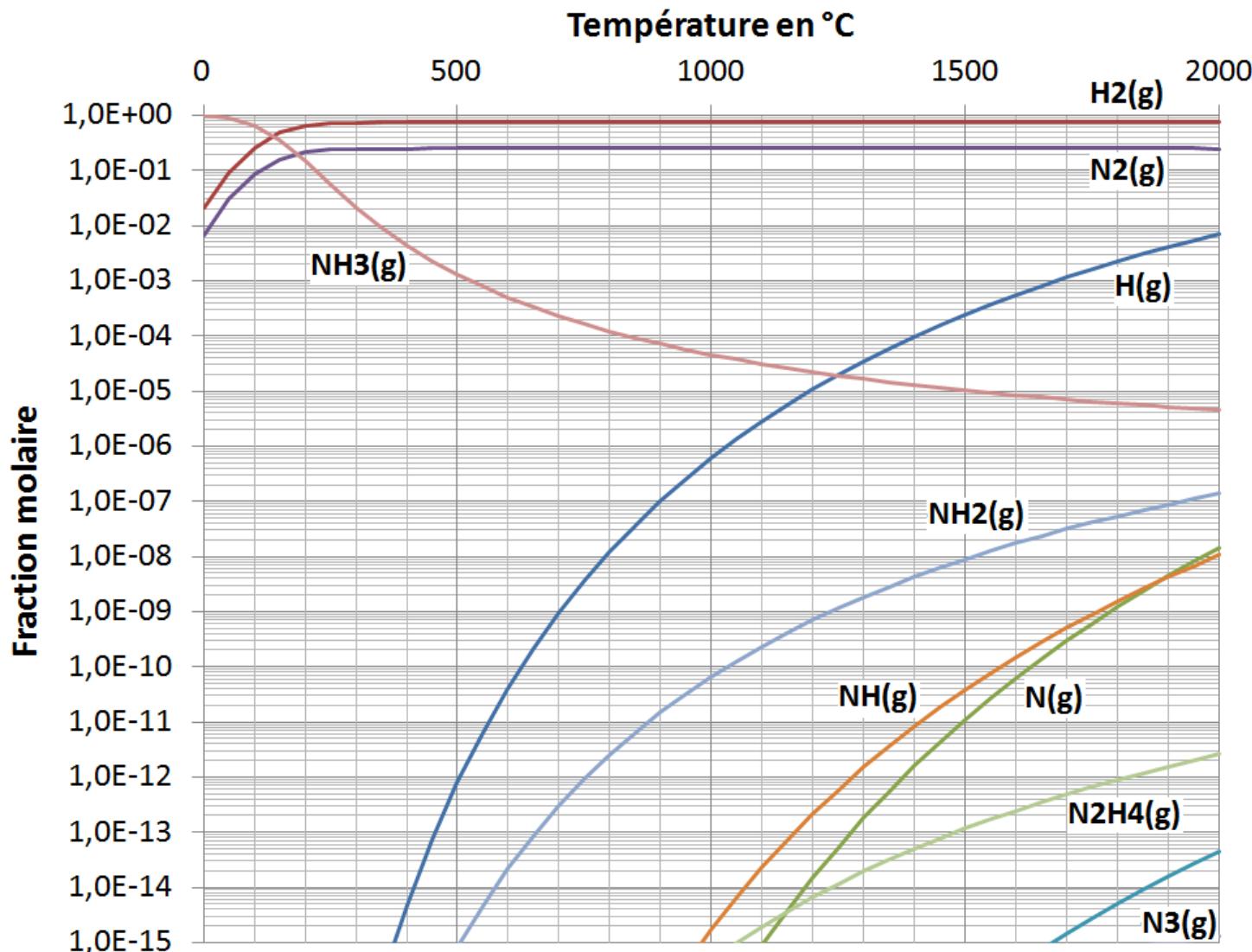
Exemple : données thermo de AlCl_3 gazeux



La première chose à faire est donc de déterminer si toutes les données thermodynamiques des corps stables connus sont au moins disponibles. Ce n'est parfois pas le cas.

Ne pas hésiter à parcourir la bibliographie et à faire confiance à sa propre culture de chimiste pour évaluer s'il manque des données importantes ou pas.

Limites de la thermodynamique



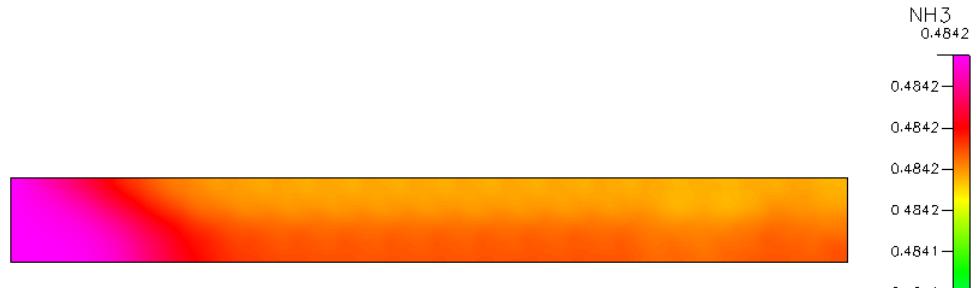
La thermodynamique ignore la notion de temps : l'état d'équilibre d'un système est donné à temps infini. Exemple de NH_3 à 1 atm.

Limites de la thermodynamique

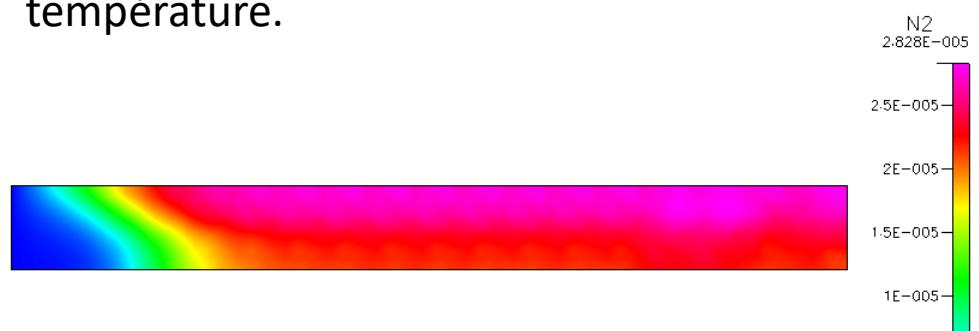
$$k_k = a_k T^{\beta_k} \exp\left(-Ea_k / RT\right)$$

| | | | | |
|----------------------|-----|--------------|-----|-------|
| 2NH2+M<->N2H4+M | NH3 | 2.42E+014 | 0 | -6636 |
| N2H4+M<->N2H3+H+M | NH3 | 1E+015 | 0 | 31964 |
| N2H4+N2H2<->2N2H3 | NH3 | 25000000000 | 0.5 | 14981 |
| N2H4+NH2<->N2H3+NH3 | NH3 | 400000000000 | 0.5 | 1005 |
| N2H4+NH<->N2H3+NH2 | NH3 | 1E+012 | 0.5 | 1005 |
| N2H4+H<->N2H3+H2 | NH3 | 1.3E+013 | 0 | 1256 |
| N2H4+H<->NH3+NH2 | NH3 | 45000000000 | 0 | 1558 |
| N2H3+M<->N2H2+H+M | NH3 | 1E+016 | 0 | 24976 |
| NH2+NH+M<->N2H3+M | NH3 | 1.18E+016 | 0 | -7541 |
| N2H3+N2H2<->N2H4+NNH | NH3 | 1E+013 | 0 | 5027 |
| N2H3+NH2<->N2H2+NH3 | NH3 | 100000000000 | 0.5 | 0 |
| N2H3+H<->N2H2+H2 | NH3 | 1E+012 | 0 | 502 |
| N2H3+H<->2NH2 | NH3 | 1.6E+012 | 0 | 0 |
| N2H3+H<->NH+NH3 | NH3 | 1E+012 | 0 | 0 |
| N2H2+M<->NNH+H+M | NH3 | 5E+016 | 0 | 24986 |
| 2NH+M<->N2H2+M | NH3 | 6.03E+014 | 0 | -7742 |
| 2N2H2<->N2H3+NNH | NH3 | 1E+013 | 0 | 5027 |
| NH2+N2H2<->N2H3+NH | NH3 | 100000000000 | 0.5 | 16992 |
| N2H2+NH2<->NNH+NH3 | NH3 | 1E+013 | 0 | 2011 |
| N2H2+NH<->NNH+NH2 | NH3 | 1E+013 | 0 | 502 |
| N2H2+H<->NNH+H2 | NH3 | 1E+013 | 0 | 502 |
| NNH+M<->N2+H+M | NH3 | 2E+014 | 0 | 10004 |
| 2NNH<->N2+N2H2 | NH3 | 1E+013 | 0 | 5027 |
| NNH+NH2<->N2+NH3 | NH3 | 5E+013 | 0 | 0 |
| NNH+NH<->N2+N2H2 | NH3 | 5E+013 | 0 | 0 |
| NNH+N<->N2+NH | NH3 | 3.2E+013 | 0 | 1005 |
| NNH+H<->N2+H2 | NH3 | 1E+014 | 0 | 0 |
| 2N+M<->N2+M | NH3 | 3E+014 | 0 | -499 |
| NH3+M<->NH2+H+M | NH3 | 2.5E+016 | 0 | 47151 |
| NH3+M<->NH+H2+M | NH3 | 6.3E+014 | 0 | 46950 |
| NH3+NH2<->N2H3+H2 | NH3 | 800000000000 | 0.5 | 10839 |
| NH3+N<->NH2+NH | NH3 | 210000000000 | 0.5 | 11643 |
| NH3+H<->NH2+H2 | NH3 | 6990000 | 2.4 | 5113 |
| NH2+M<->NH+H+M | NH3 | 3.2E+023 | -2 | 45950 |
| 2NH2<->N2H2+H2 | NH3 | 4E+013 | 0 | 5992 |
| 2NH2<->NH3+NH | NH3 | 6.3E+012 | 0 | 5027 |
| NH2+NH<->N2H2+H | NH3 | 5E+013 | 0 | 0 |
| NH2+M<->N2+H2 | NH3 | 7.2E+013 | 0 | 0 |
| NH2+H<->NH+H2 | NH3 | 6.92E+013 | 0 | 1835 |
| NH+M<->N+H+M | NH3 | 3.2E+021 | -2 | 41953 |
| 2NH<->NNH+H | NH3 | 800000000000 | 0.5 | 503 |
| 2NH<->NH2+N | NH3 | 200000000000 | 0.5 | 1005 |
| 2NH<->N2+H2 | NH3 | 2.54E+013 | 0 | 0 |
| NH+N<->N2+H | NH3 | 3E+013 | 0 | 0 |
| NH+H<->N+H2 | NH3 | 1E+014 | 0 | 0 |

Cinétique : injection de 90% H₂+ 10%NH₃ à 1 atm et 20°C dans un RP de 1 m à 1mm/s et 1000°C de T paroi.



En fait NH₃ est très stable même à haute température.



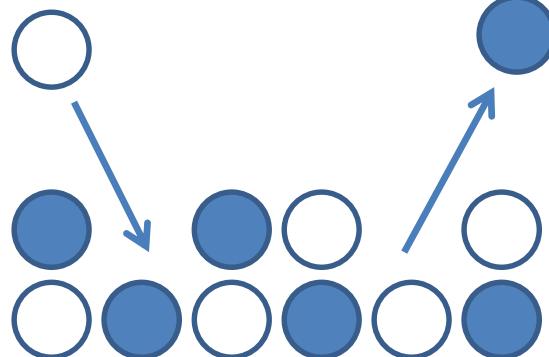
La cristallisation en phase gaz : généralités

Il y'a deux manières d'envisager la cristallisation :

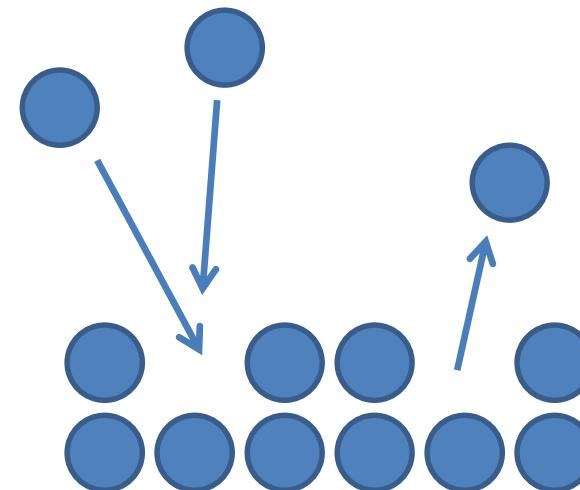
-Soit comme une différence de cinétique entre l'incorporation d'atomes sur une surface (qui est rapide) et leur évaporation (qui est plus lente). On utilisera plutôt ce formalisme pour des corps composés (AlN, SiC, AsGa, SiN, etc.).

-Soit comme la présence en phase gaz de la vapeur d'un cristal à une pression partielle supérieure à sa pression de vapeur saturante : c'est la sursaturation. On utilise plutôt ce formalisme pour des corps purs (C et Si essentiellement).

Ces deux formalismes sont équivalents mais n'entraînent pas tout à fait la même forme d'écriture du problème.

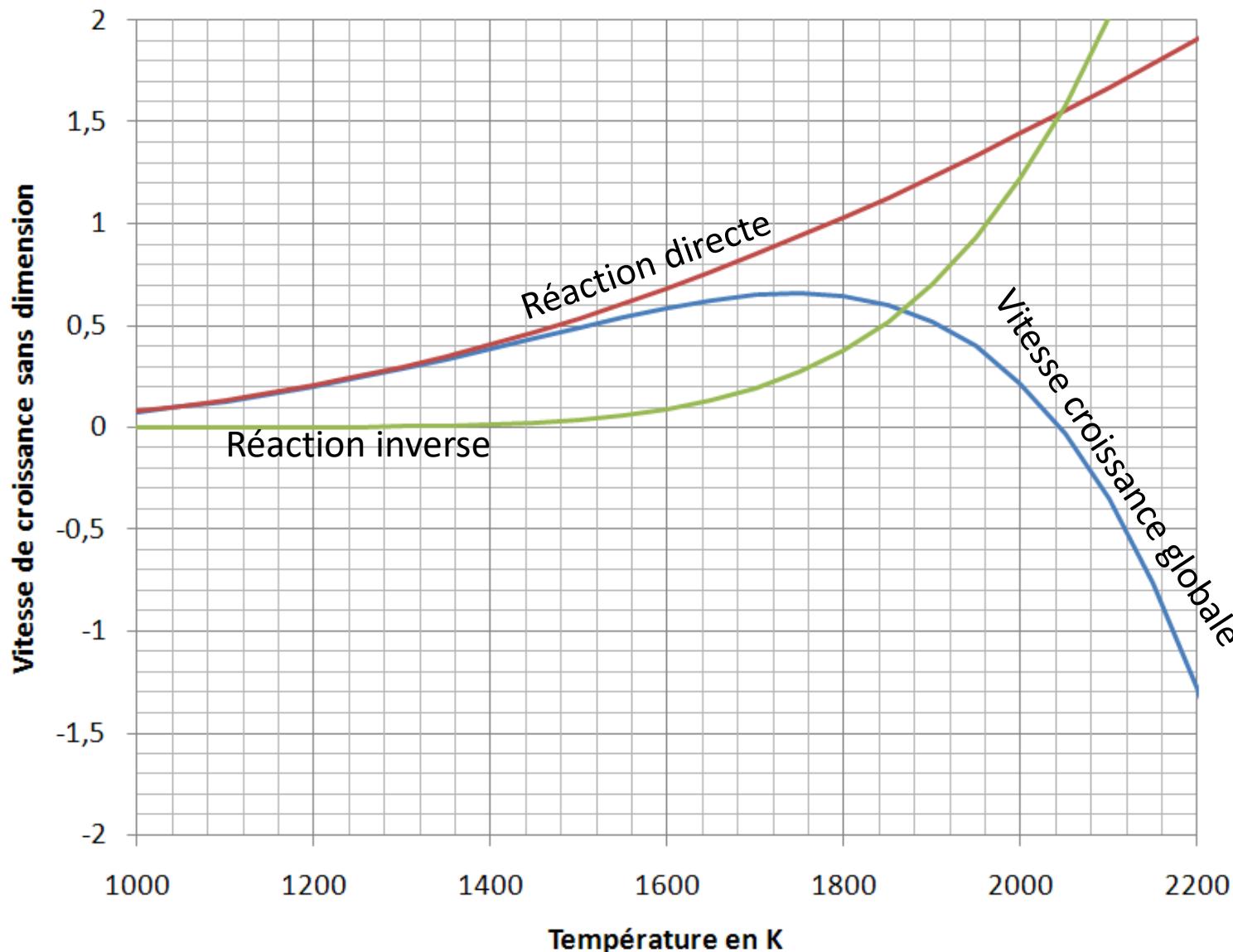


Somme de cinétiques en compétition



Sursaturation

Cinétiques en compétition : croissance et gravure



Cinétiques en compétition : évaporation et condensation

La pression de vapeur saturante des molécules suit généralement une loi du type :

$$P_{sat} = B \exp\left(\frac{-Ea_{vap}}{RT}\right) = [A]_{sat} RT \quad \text{Soit : } [A]_{sat} = \frac{B \exp\left(\frac{-Ea_{vap}}{RT}\right)}{RT}$$

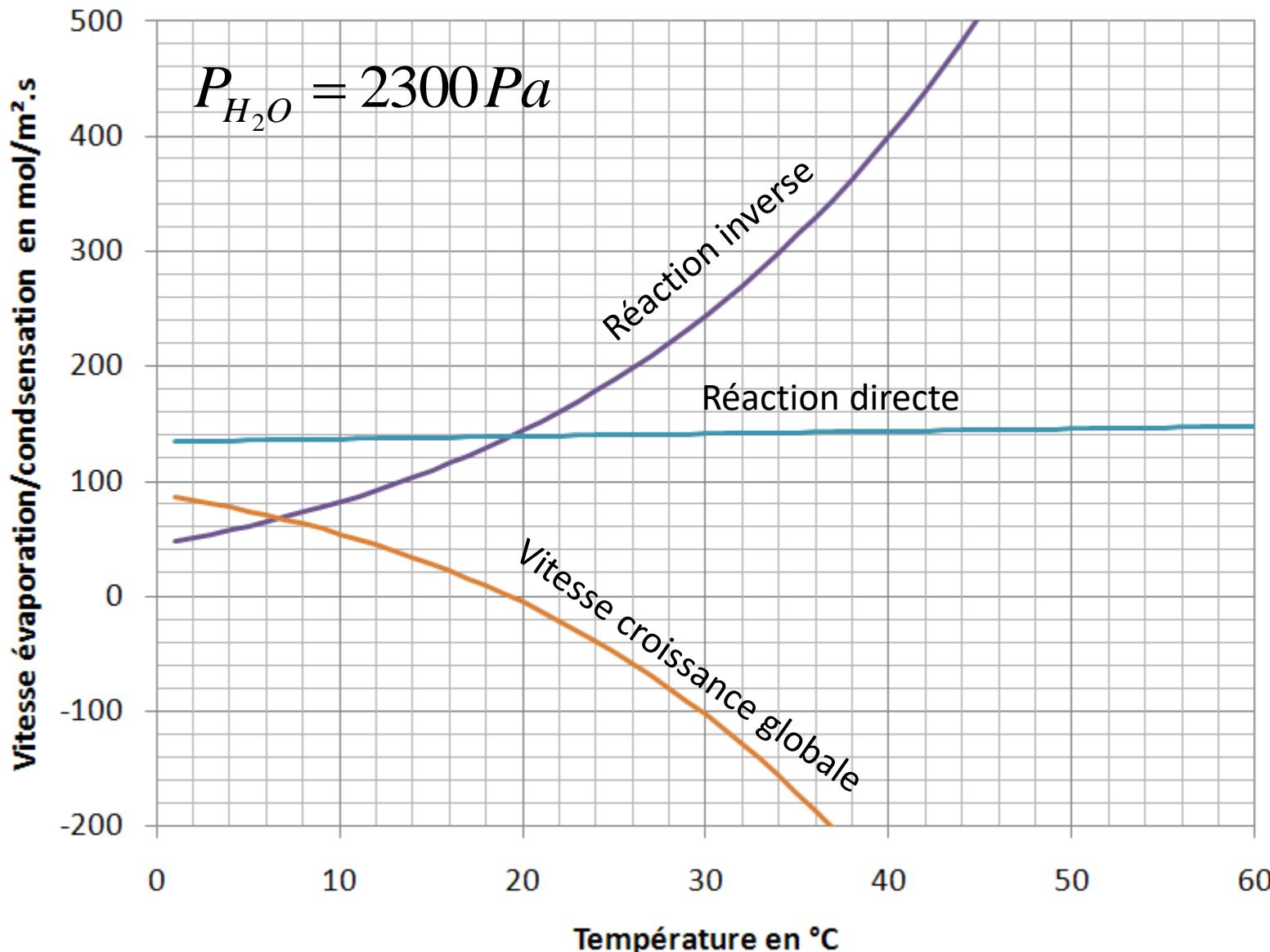
Le flux d'évaporation est donné par : $\phi_{evap} = \frac{P_{sat} - P}{\sqrt{2\pi M_A RT}}$ moles.m⁻²s⁻¹

Soit : $\phi_{evap} = \frac{[A]_{sat} - [A]}{\sqrt{2\pi M_A}} \sqrt{RT} = \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_A}} ([A]_{sat} - [A])$

Transformons ce flux en une réaction chimique : $A_{gaz} <-> A_{solide}$

$$\nu_{directe} = \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_A}} [A_g] \quad \nu_{inverse} = \frac{B}{\sqrt{2\pi M_A RT}} \exp\left(\frac{-Ea_{vap}}{RT}\right)$$

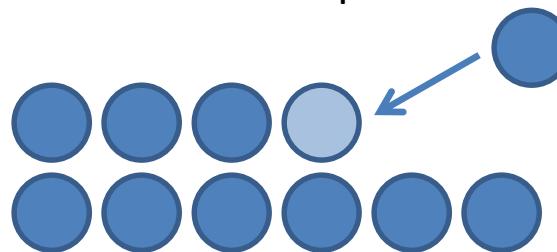
Cinétiques en compétition : Exemple de l'eau



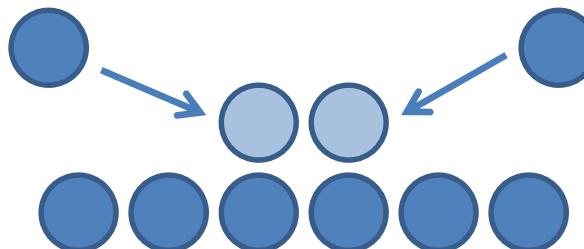
La cristallisation : modes de croissance

La cristallisation est l'incorporation d'atomes à un motif cristallin. Thermodynamiquement, en fonction de la sursaturation (propension à former un dépôt solide depuis une phase gaz hors équilibre) trois types de cristallisation sont observées :

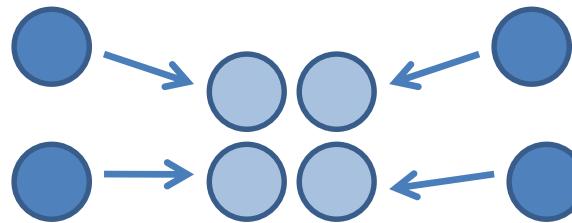
-Pour de faible sursaturation, la croissance se fait plutôt sur les bords de marche de cristaux préexistants.



-Pour des sursaturations plus fortes, la nucléation primaire hétérogène prend place sur les faces cristallines.



-Enfin pour de très fortes sursaturations, la nucléation primaire homogène prendra le dessus.



Thermodynamique de la croissance cristalline

Entre phase gaz et solide, on aura toujours lors de la croissance :

$$\mu_{\langle A_i \rangle} \neq \mu_{[A_i]} \quad \text{solide} \quad \Leftrightarrow \quad \mu_{[A_i]}^* \quad \text{gaz}$$

A l'équilibre

Par définition, l'écart à l'équilibre est donné par :

$$\Delta\mu = \mu_{[A_i]} - \mu_{[A_i]}^* = RT \ln \frac{P_{[A_i]}}{P_{[A_i]}^*}$$

si $P_{[A_i]} > P_{[A_i]}^*$: $\Delta\mu > 0$ Phase gazeuse sursaturée et dépôt

si $P_{[A_i]} < P_{[A_i]}^*$: $\Delta\mu < 0$ Phase gazeuse non saturée
Évaporation du dépôt

Sursaturation \leftrightarrow Vitesse de croissance, type de dépôt

Sursaturation, définition

Degré de sursaturation $\beta = \frac{P_{[A_i]}}{P_{[A_i]}^*}$

Sursaturation relative $\sigma = \frac{P_{[A_i]} - P_{[A_i]}^*}{P_{[A_i]}^*}$

Sursaturation absolue $P_{[A_i]} - P_{[A_i]}^*$

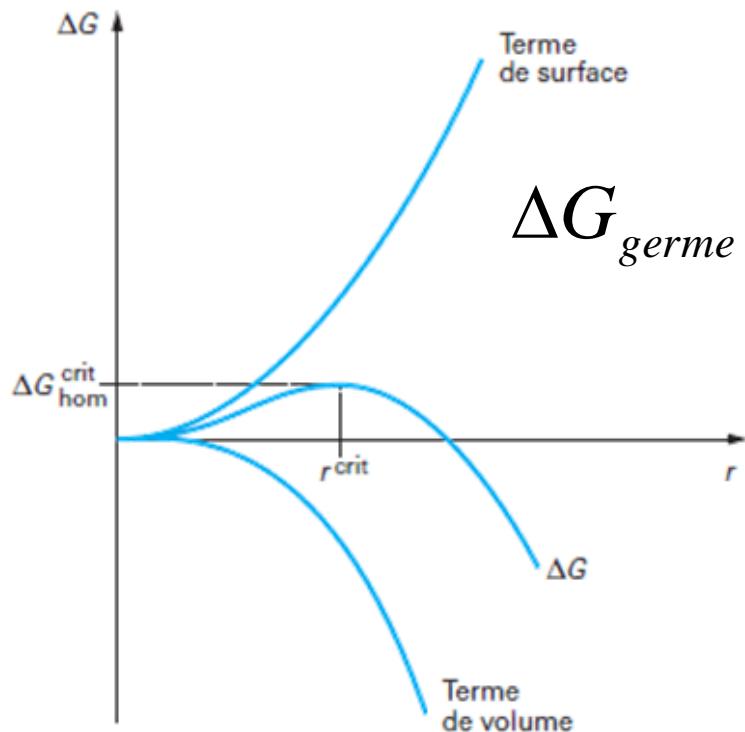
Ces relations sont facilement applicables et compréhensibles dans le cas d'un corps pur, mais plus délicates dans le cas de corps composés. Exemples :

- Lors de la croissance de Si il y'a du Si en phase gaz présent proche des cristaux.
- Lors de la croissance d'AlN on peut définir une pression de vapeur d'AlN à la surface, l'évaporation reste à peu près congruente à haute température (N_2 et Al quittent la phase solide généralement sous forme de vapeurs à 2500°C), mais peut former autre chose que de l'AlN gaz (des polymères par exemple)...
- Lors de la croissance de SiC, SiC gaz n'existe pas, l'évaporation est non congruente (Si part en phase gaz sous forme de Si_2C et SiC_2 en laissant C sur place dans une phase de type graphène).

Nucléation primaire homogène

Le processus de germination en phase gaz (nucléation homogène) est assez bien étudié pour comprendre l'influence des différents paramètres rencontrés lors du dépôt. Ce qu'il faut retenir :

- La nucléation homogène diminue globalement l'enthalpie libre du système.
- Mais le coût énergétique de création d'une surface solide limite la germination par création d'une barrière énergétique.



$$\Delta G_{germe} = -\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{1}{V_m} k_b T \ln \frac{P_{[A_i]}}{P_{[A_i]}^*} + 4\pi r^2 \gamma_{g,s}$$

Rayon du germe Energie d'interface gaz-solide
Volume molaire du germe
Terme volumique Terme surfacique

A partir d'une certaine taille de germe, l'enthalpie libre diminue et l'évolution vers le grossissement des grains est favorable.

Le rayon de germe critique est donné par la formule suivante :

$$r^* = \frac{2V_m \gamma_{g,s}}{k_b T \ln \beta}$$

L'enthalpie libre d'un germe critique est donnée par :

$$\Delta G_{\text{hom}}^* = \frac{16\pi V_m^2 \gamma_{g,s}^3}{3(k_b T \ln \beta)^2} = \frac{1}{3} (4\pi r^*{}^2 \gamma_{g,s})$$

La fréquence de nucléation est donnée par :

$$\text{Germes.m}^{-3}.\text{s}^{-1} \quad f_{\text{germ}} = K_{\text{hom}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{hom}}^*}{k_b T}\right)$$

Constante cinétique de l'ordre de $10^{31} - 10^{41} \text{ m}^{-3}.\text{s}^{-1}$

On considère arbitrairement que la nucléation démarre à $f_{\text{germ}} = 1 \text{ cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$. Si des impuretés sont présentes dans le gaz porteur, la fréquence de nucléation homogène peut varier de plusieurs ordres de grandeur, car on bascule en régime de nucléation primaire Hétérogène.

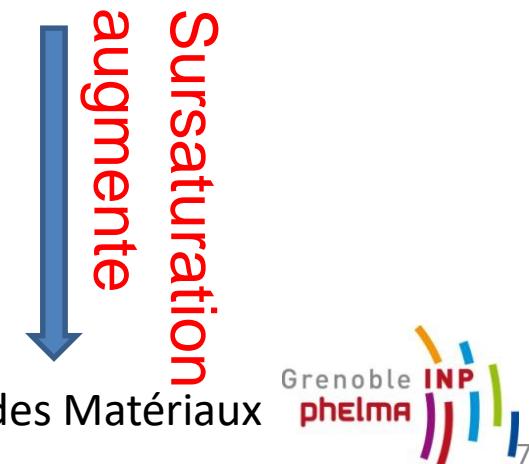
Lors de la croissance cristalline en phase gaz (CVD), la sursaturation diminue généralement avec l'augmentation de la température (équilibre thermodynamique favorable à l'évaporation du film, la concentration en précurseurs étant constante).

Si T est grand, la sursaturation diminue et la cinétique augmente : on obtient théoriquement des films à gros grains et à croissance rapide. C'est le domaine préféré pour faire de l'épitaxie épaisse.

Si T est faible, la sursaturation augmente : on favorise théoriquement la nucléation sur les faces cristallines et la vitesse de croissance est lente. Les dépôts sont finement cristallisés voire amorphes.

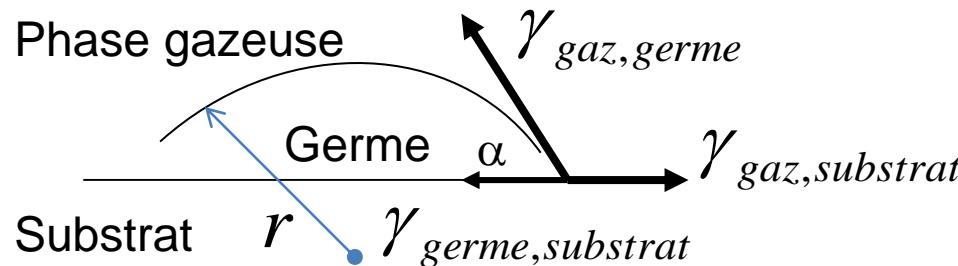
Maintenant, si à température constante, on augmente la sursaturation, on passe par les types de dépôts suivants :

- Dépôts épitaxiés
- Dépôts microcristallisés
- Dépôts amorphes
- Poudres phase gaz



Nucléation primaire hétérogène

A faible sursaturation, si la phase gaz est en contact avec un germe cristallin, la nucléation se développe préférentiellement sur les faces cristallines déjà présentes. On rencontre 3 énergies interfaciales :



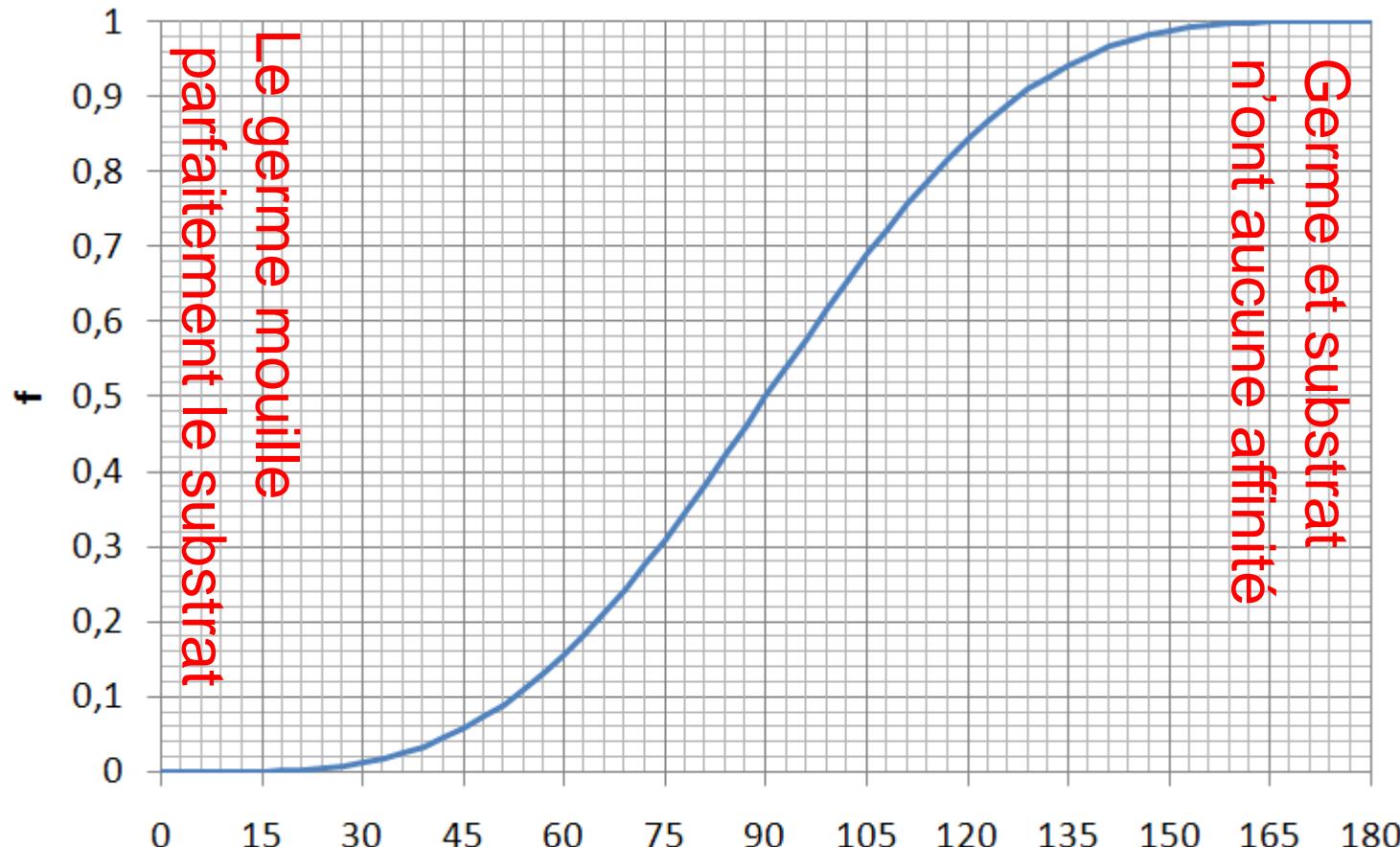
Ces énergies interfaciales sont reliées par la relation de Young :

$$\gamma_{gaz,germe} = \gamma_{substrat,germe} + \gamma_{gaz,substrat} \cos \alpha$$

Alpha est l'angle de contact entre le germe et le substrat. On montre que la germination hétérogène est liée à la germination homogène par la relation suivante :

$$\Delta G_{\text{het}}^* = f \Delta G_{\text{hom}}^* \quad \text{avec} \quad f = \left[\frac{1}{2} - \frac{3}{4} \cos \alpha + \frac{1}{4} \cos^3 \alpha \right]$$

Nucléation primaire hétérogène



$$\Delta G_{het}^* \rightarrow 0$$

Angle Alpha

$$\Delta G_{het}^* \rightarrow \Delta G_{hom}^*$$

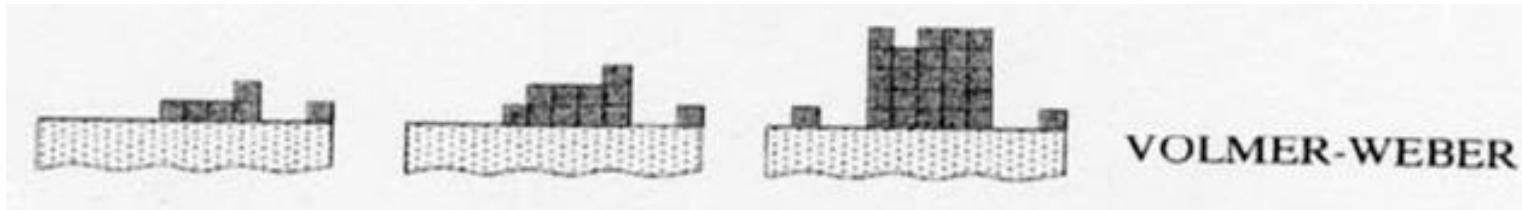
$$\text{Germes.m}^{-2}.\text{s}^{-1} f_{germ} = K_{het} \exp\left(-\frac{\Delta G_{het}^*}{k_b T}\right)$$

La germination hétérogène est beaucoup plus facile que la germination homogène...

Nucléation primaire hétérogène

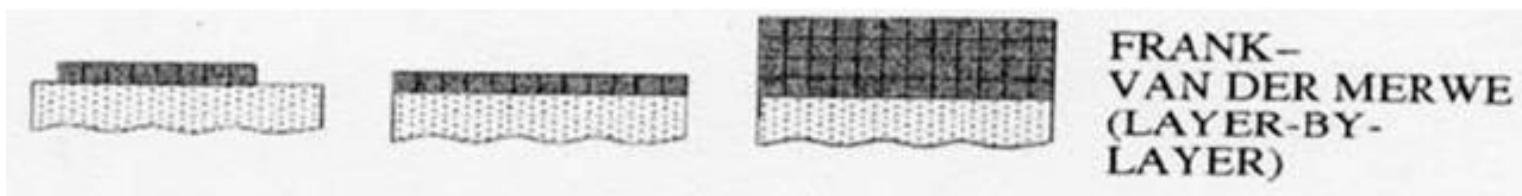
De l'affinité du germe avec le substrat va dépendre le mode de croissance du germe :

- Si $\alpha=180^\circ$ l'affinité entre germe et substrat est nulle : nucléation homogène .
- Si $0 < \alpha < 180^\circ$: croissance tridimensionnelle (3D) ou croissance en îlots ou de Volmer Weber.



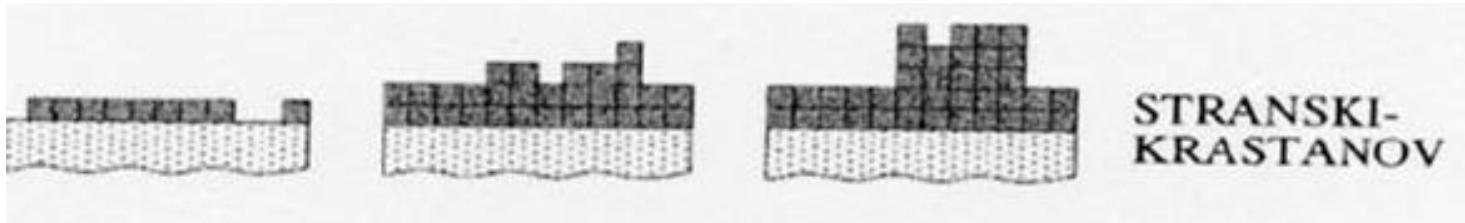
VOLMER-WEBER

- Si $\alpha=0^\circ$: croissance bidimensionnelle (2D) ou croissance en couche ou de Franck Van Der Merwe. Voir suite du cours.



FRANK-VAN DER MERWE
(LAYER-BY-LAYER)

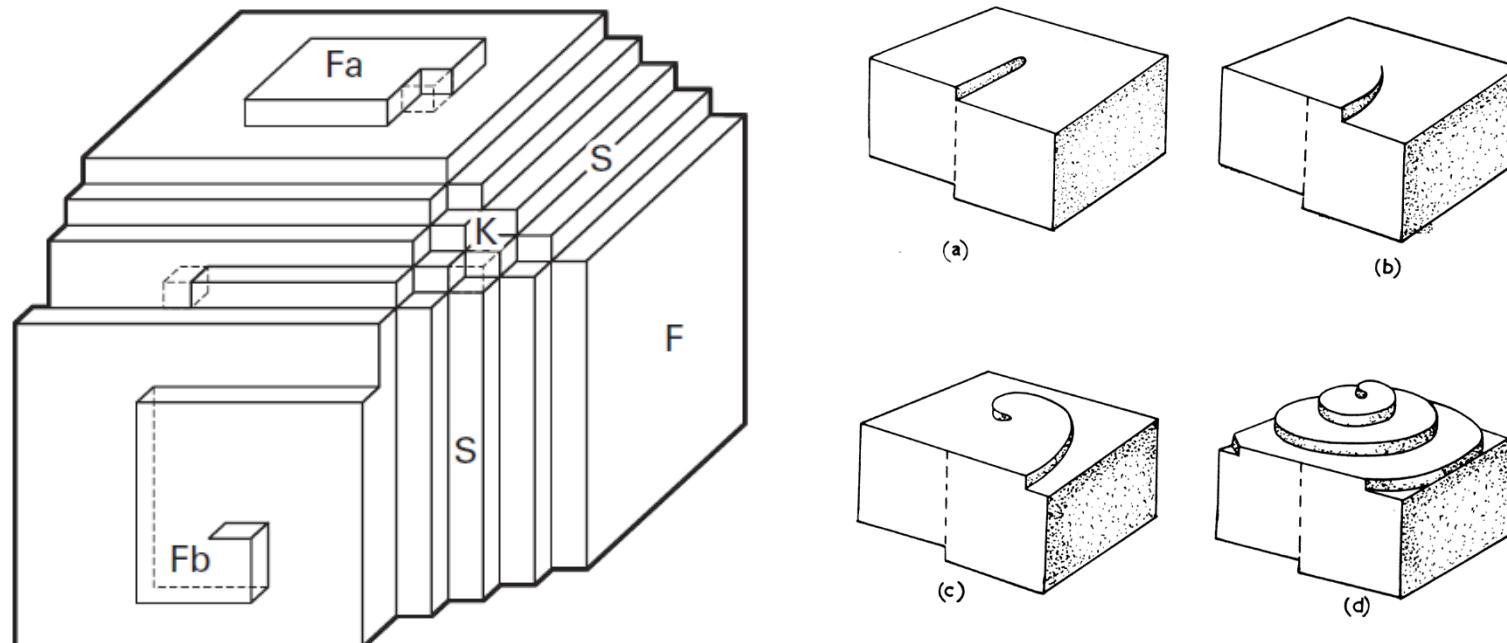
- Si α diminue au cours de la croissance (le film a plus d'affinité avec le substrat qu'avec lui-même et/ou relaxation des contraintes initiales) : croissance de Stranski-Krastanov.



STRANSKI-KRASTANOV

Croissance sur un cristal

La croissance sur les bords de marche nécessite l'existence préalable d'un cristal mais se produit pour un faible écart de sursaturation. Les cristaux présentent naturellement des faces planes (F), des faces en escalier (S) et des faces crantées (K).

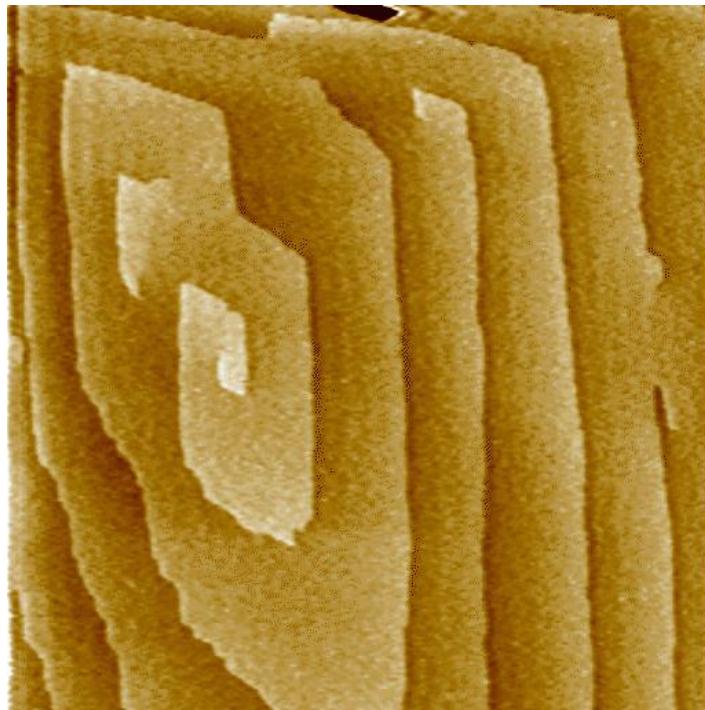


Croissance en spirale autour d'une dislocation vis

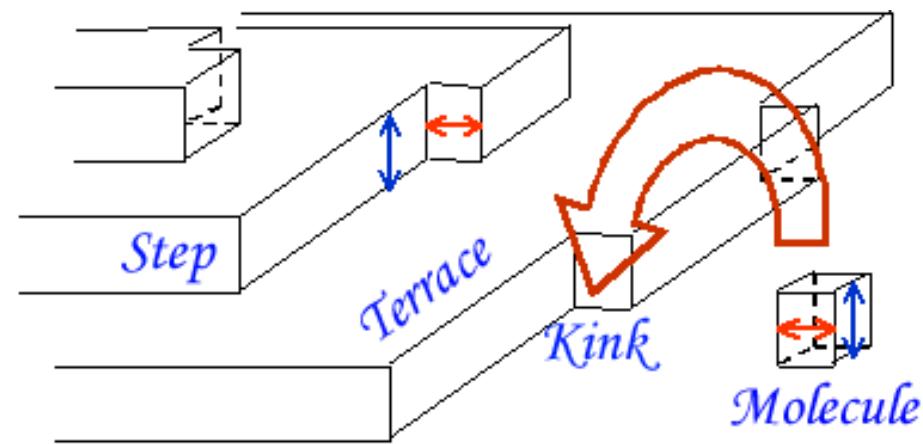
La croissance se fait soit par germination bidimensionnelle (Fa) puis élargissement des marches, soit par spirale de croissance autour de dislocations du cristal (Fb).

Croissance autour de dislocations

L'énergie d'incorporation d'un atome sur les bords de marche d'un cristal étant faible, et les cristaux n'étant jamais exempts de dislocations, c'est ce mode de croissance qui est généralement prépondérant en élaboration phase gaz. Il faut retenir que l'énergie d'activation étant faible, la vitesse de croissance est directement proportionnelle à la sursaturation de la phase gaz.



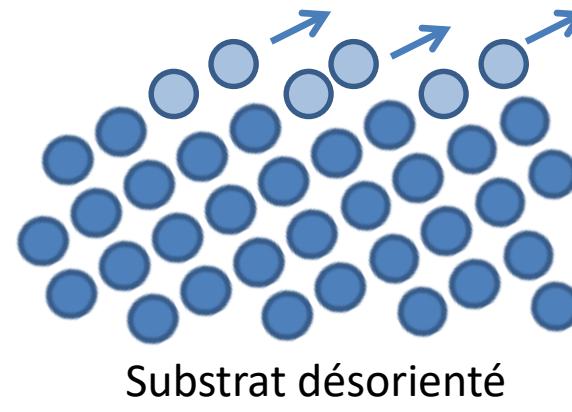
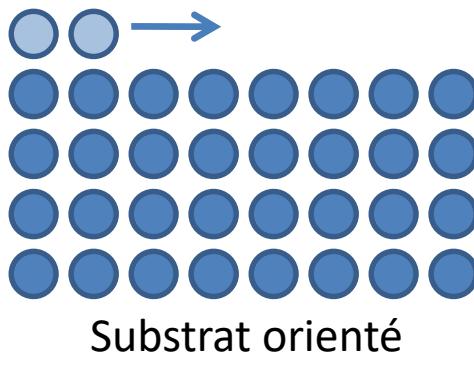
Cristal d'insuline AFM, 9.5x9.5 μm
50 secondes d'intervalle



La théorie permettant de calculer le flux d'atomes au niveau microscopique s'appelle le « champ de phases »

Homo-Epitaxie

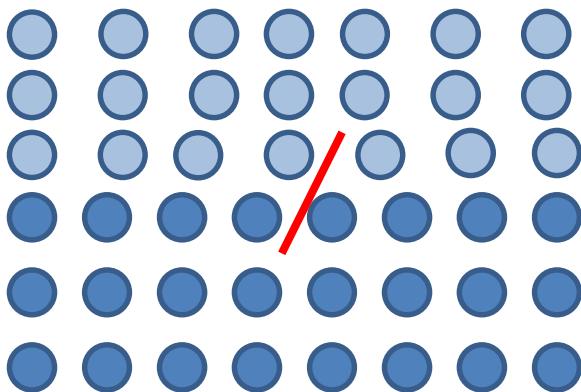
Nous avons vu que le meilleur mode de croissance pour la qualité cristalline est celui partant d'un cristal pur du corps que l'on veut synthétiser. La méthode de croissance par épitaxie consiste donc à démarrer l'élaboration à partir d'une lame monocristalline déjà formée précédemment. Cette croissance fait pousser un corps sur un substrat identique : c'est l'homo épitaxie. On part soit d'un substrat suivant une orientation pure (on axis), soit d'un substrat scié avec un léger angle (off axis). Le off axis permet de démarrer directement la croissance par avance de marche sans nucléation -> diminution des défauts cristallins.



La croissance sur substrat désorienté permet théoriquement de pousser plus vite sans avoir de nucléation 2D. En réalité, le recouvrement de marches peut poser problèmes au bout d'un certain temps de croissance. De plus les substrats sont souvent recouverts d'une couche d'oxyde natif (Al_2O_3 , SiO_2) qui gène les premiers stades de croissance. Enfin on ne dispose pas toujours de substrats purs du corps considéré.

Hétéro-Epitaxie

L'absence de substrats d'un corps donné peut être palliée par l'utilisation d'autres substrats dont le paramètre de maille est semblable au corps que l'on veut synthétiser. C'est l'hétéro épitaxie.



La différence de paramètre de maille entre le substrat et le cristal s'appelle le « misfit ». Le désaccord de maille créé des contraintes, des dislocations puis finalement des ruptures de la couche cristalline par fissurations. **Attention, le désaccord de maille varie avec la température !!!**

L'hétéro épitaxie a plusieurs désavantages : elle induit des contraintes fortes lors de la croissance qui conduisent à des défauts (dislocations). Pour l'obtention d'un monocristal, il faut donc bien choisir son substrat, quitte à tester différentes phases cristallines d'un même substrat. De plus, le substrat et le composé peuvent n'avoir qu'une faible affinité, ce qui induit une croissance 3D initiale très mauvaise pour la qualité cristalline. L'avantage est que c'est souvent la seul méthode, les substrats de qualité cristalline convenable étant en recherche presque impossibles à acheter.

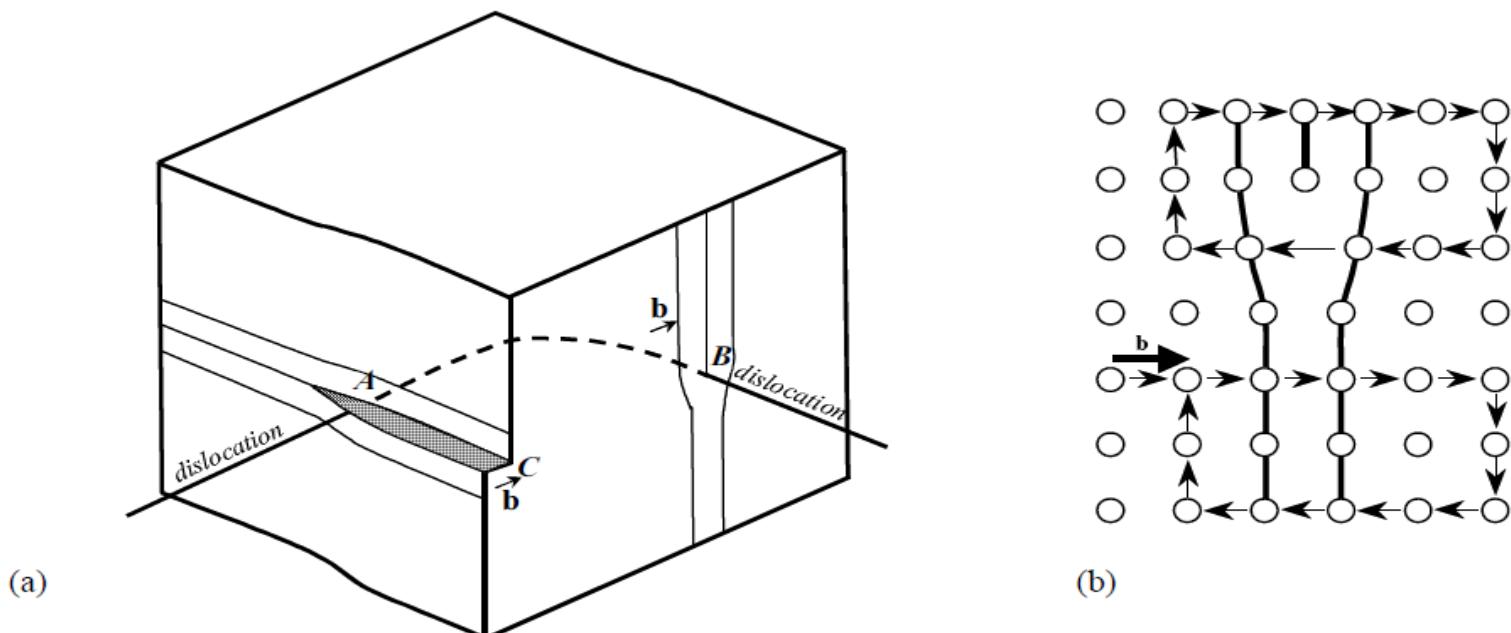


Figure 7 : Dislocations. (a) Ligne de dislocation présentant un caractère coin en B et vis en A-C, d'après www.ecgf.uakron.edu. (b) Circuits de Bürgers (en haut, dans le cristal avec la dislocation ; en bas, le même circuit dans le cristal parfait), le défaut de fermeture étant le vecteur de Burgers \mathbf{b} . On a souligné certaines rangées cristallographiques afin de mieux visualiser la dislocation

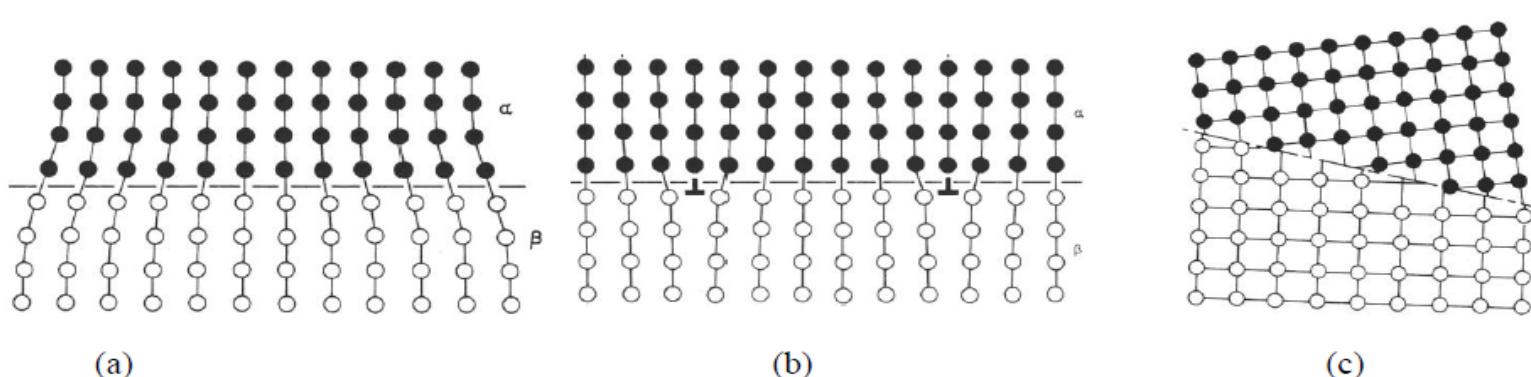
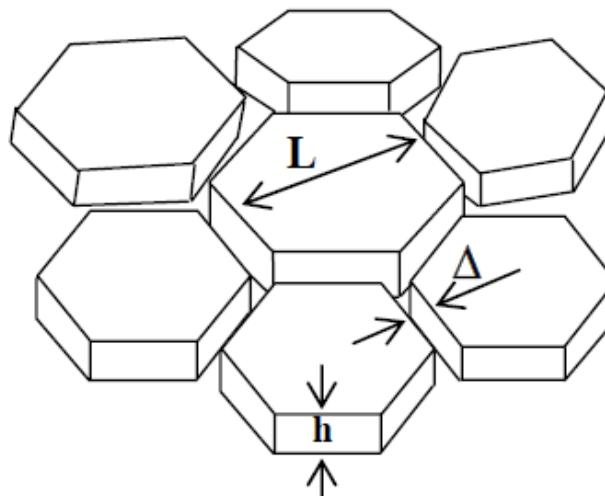


Figure 8 : Interfaces (a) cohérente (remarquer les distorsions élastiques pour accomoder l'écart de paramètre de maille entre les phases α (atomes blancs) et β (atomes noirs)), (b) semi-cohérente (remarquer les dislocations d'accommodation géométrique), (c) incohérente (remarquer la structure très perturbée à l'interface). D'après D.A. Porter et K.E. Easterling, Phase transformations in metals and alloys, Chapman & Hall, London, 1992, pp. 144-147

Contrainte de nucléation

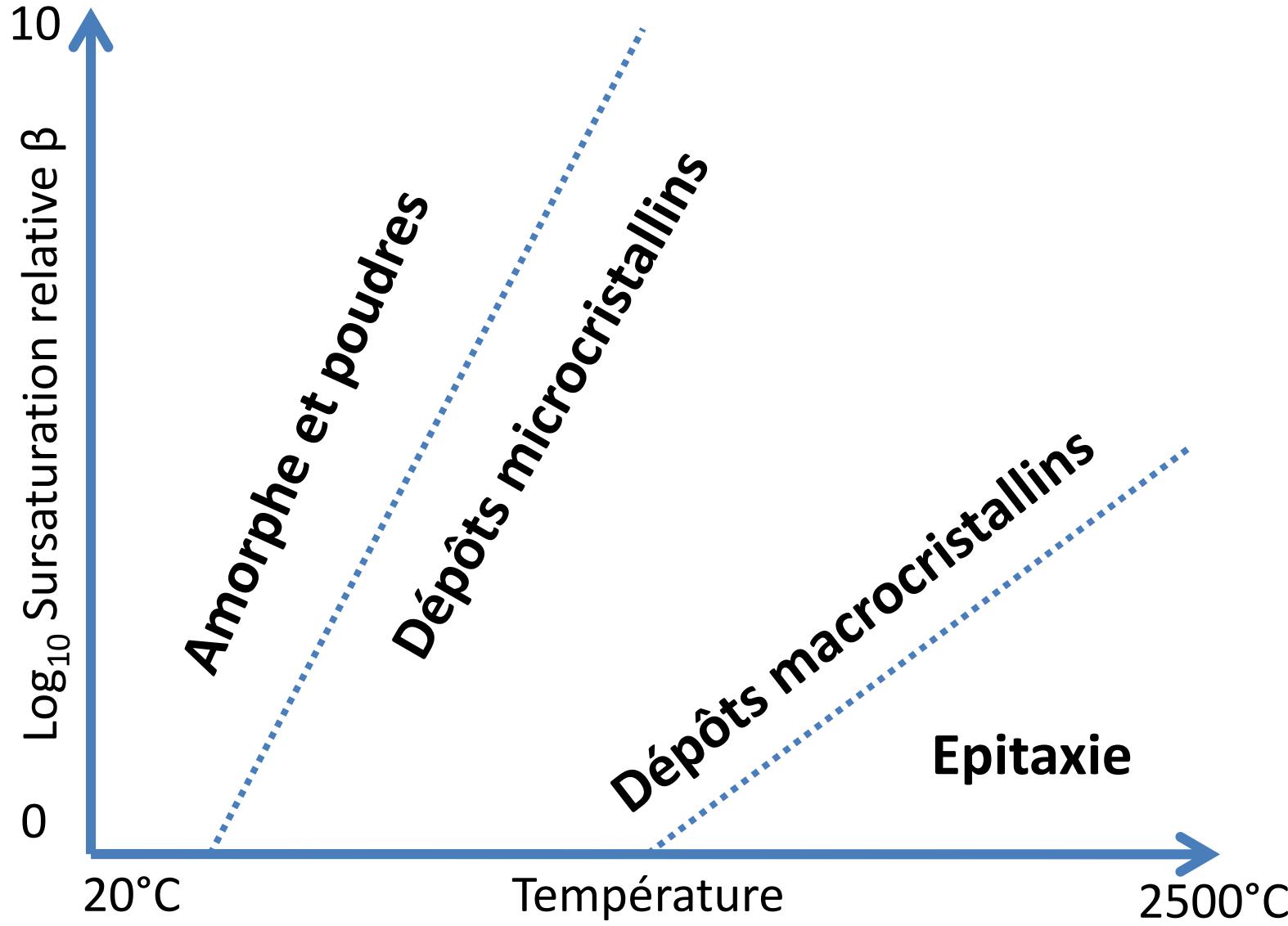
Lors de la croissance 3D en hétéro-épitaxie, la saturation des îlots de nucléation (croissance de Volmer Weber) va générer de très fortes contraintes de tension (de l'ordre du GPa). Cette contrainte est due au fait que juste avant coalescence, les îlots de nucléation sont énergétiquement plus stables s'ils se déforment fortement et se joignent que s'ils sont séparés de quelques nanomètres.



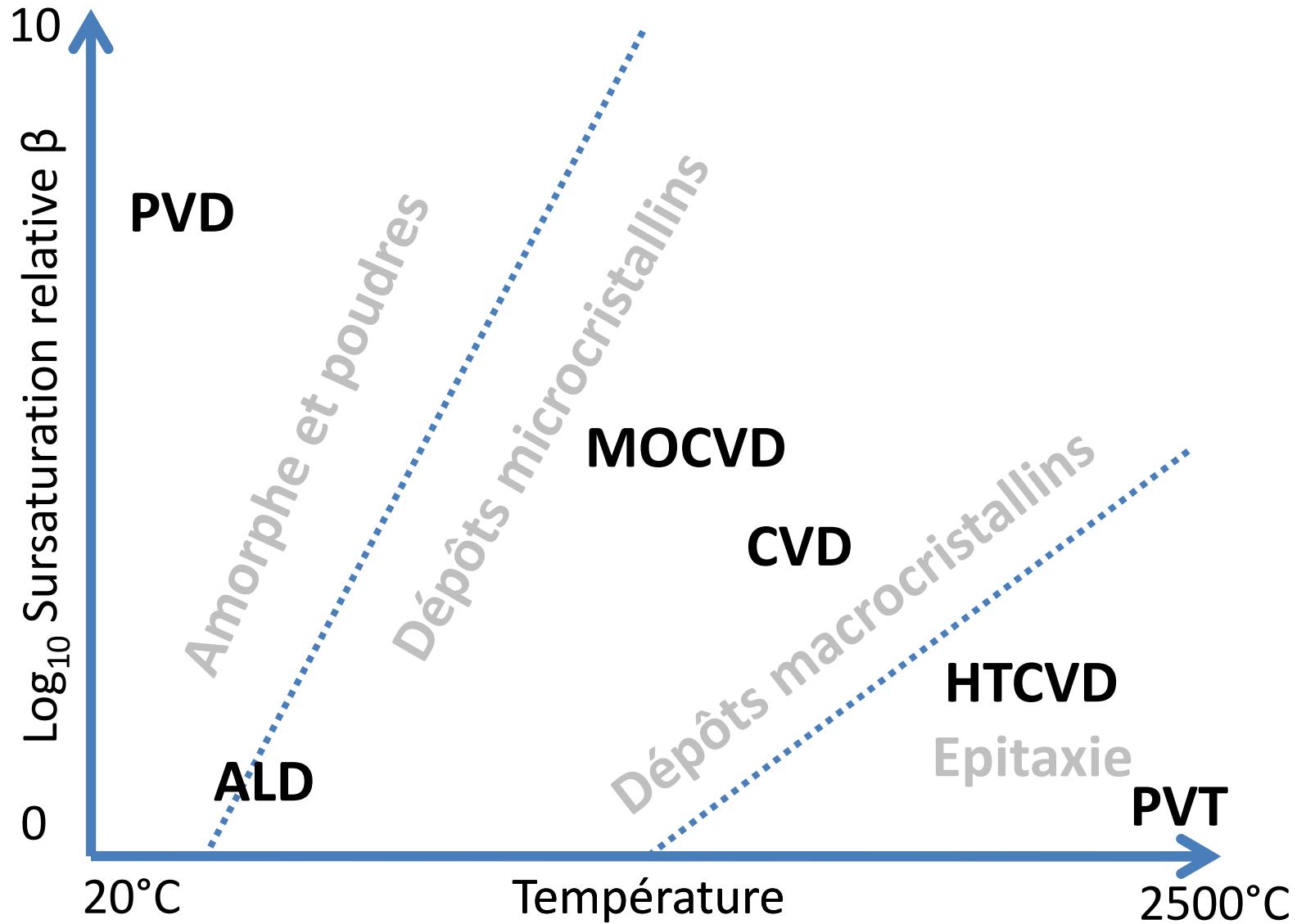
Schematic of grains just before coalescence

Il n'existe aucun modèle pour prévoir cette contrainte *a priori*, c'est donc une contrainte déterminée expérimentalement, typique de l'hétéro-épitaxie. La taille des îlots de nucléation est typiquement de quelques nm à quelques dizaines de nm.

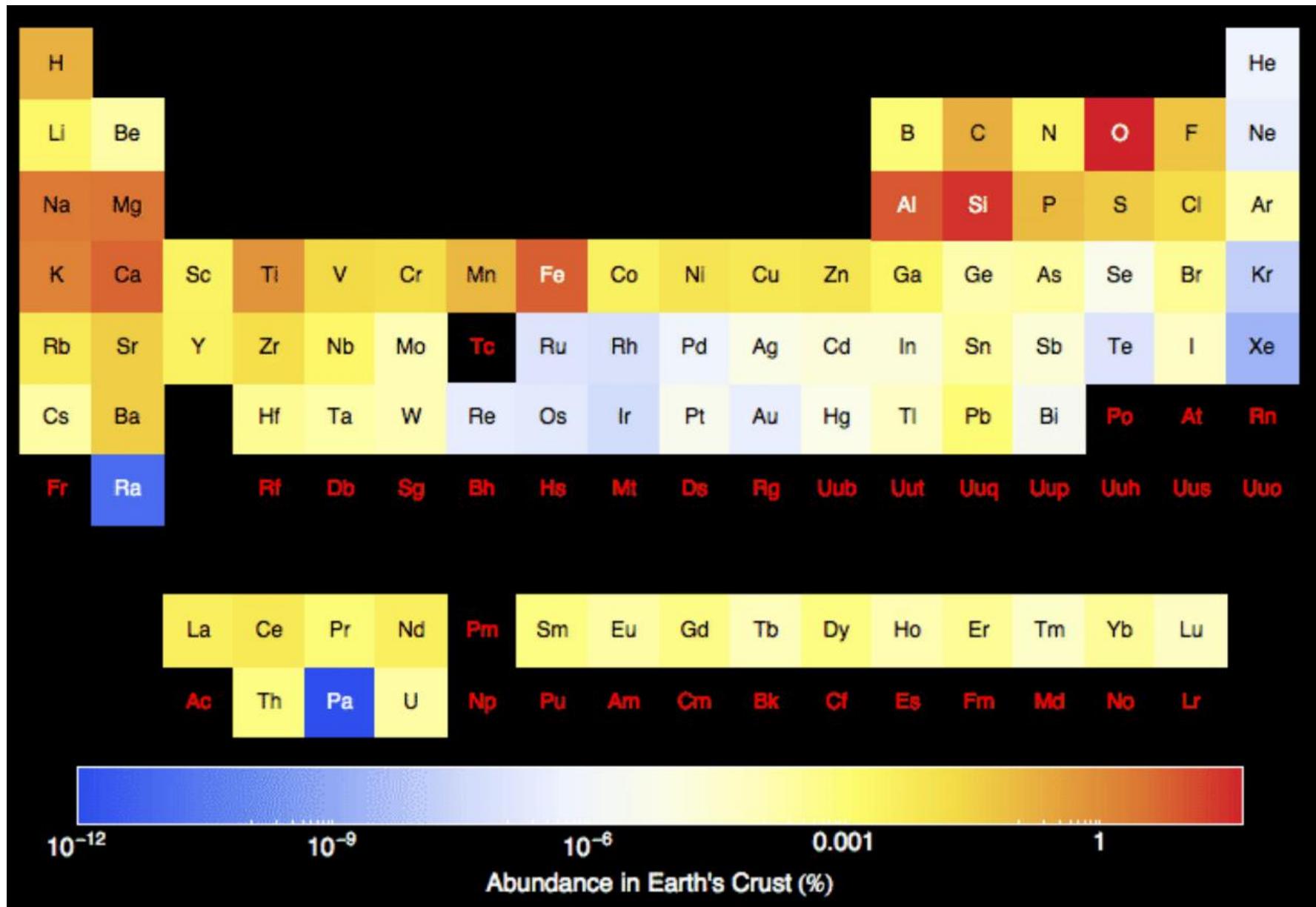
Pour résumer : les types de croissance



Pour résumer : les procédés



Pour résumer : les matériaux abondants



Pour résumer : les matériaux abondants

| Croûte terrestre | | Atmosphère | | Eau de mer | |
|------------------|------|--------------------------------|----------------------|------------|---------------------|
| <i>O</i> | 60,4 | <i>N</i> ₂ | 78,0 | <i>H</i> | 66,4 |
| <i>Si</i> | 20,5 | <i>O</i> ₂ | 21,0 | <i>O</i> | 33 |
| <i>Al</i> | 6,2 | <i>A</i> | 0,93 | <i>Cl</i> | 0,33 |
| <i>Na</i> | 2,5 | <i>CO</i> ₂ | 0,03 | <i>Na</i> | 0,28 |
| <i>H</i> | 2 | <i>Ne</i> | 1,8.10 ⁻³ | <i>Mg</i> | 0,034 |
| <i>Fe</i> | 1,9 | <i>CH</i> ₄ | 7,4.10 ⁻⁴ | <i>S</i> | 0,017 |
| <i>Ca</i> | 1,9 | <i>He</i> | 5,2.10 ⁻⁴ | <i>Ca</i> | 6. 10 ⁻³ |
| <i>Mg</i> | 1,8 | <i>H</i> ₂ <i>O</i> | variable | <i>K</i> | 6. 10 ⁻³ |
| <i>K</i> | 1,4 | | | <i>C</i> | 1,410 ⁻³ |
| <i>Ti</i> | 0,3 | | | <i>Br</i> | 5. 10 ⁻⁴ |

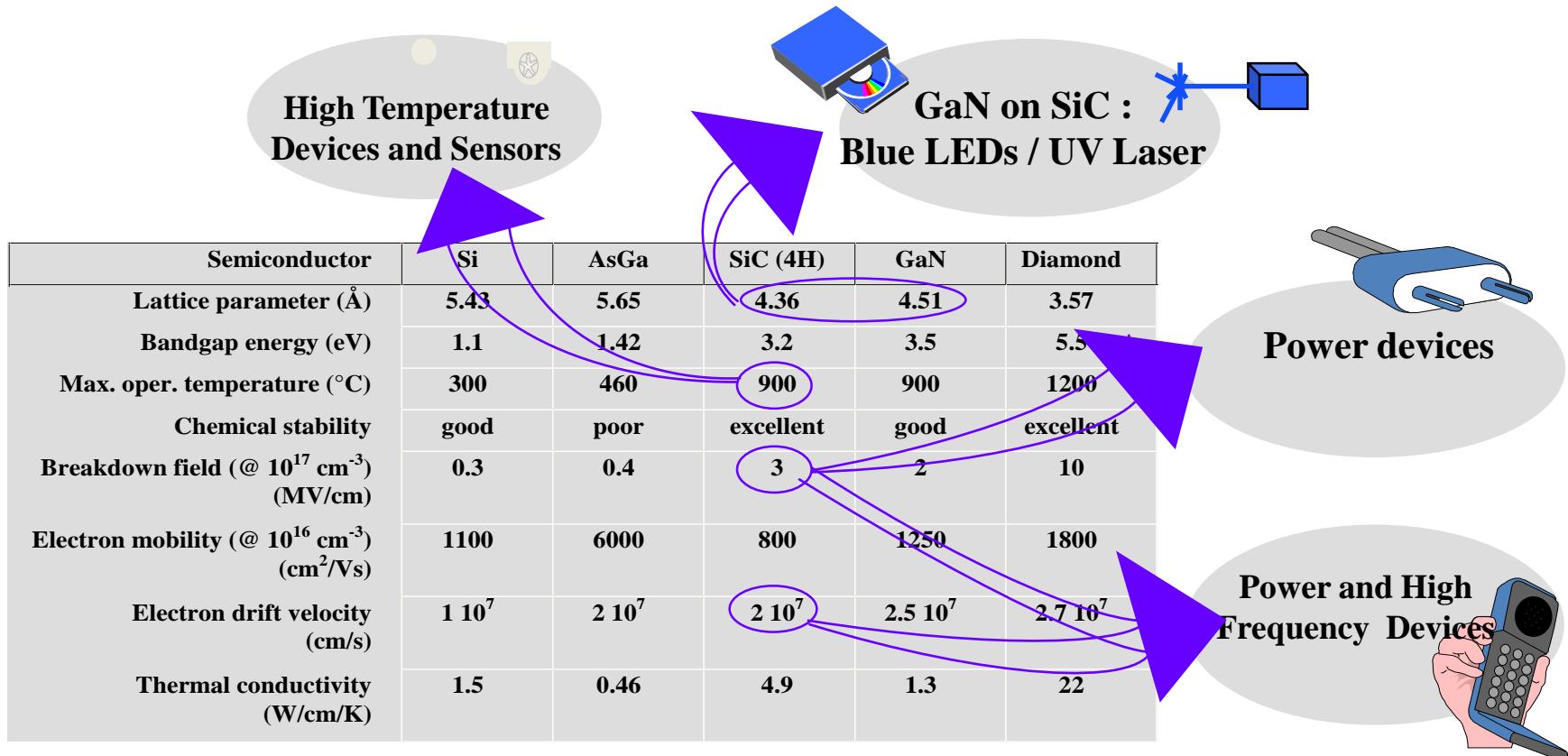
Composition en % molaire de parties de la Terre

Pour résumer : les matériaux grand gap

| Composé | Largeur de bande interdite | Masse volumique | Conductivité thermique | T fusion | T évaporation |
|----------------|----------------------------|------------------------|------------------------|---------------|---------------|
| Si | 1,12 eV | 2330 kg/m ³ | 149 W/m.K | 1414°C | 3265°C |
| SiC (4H) | 4,36 eV | 3210 kg/m ³ | 450 W/m.K | NC | 2730°C |
| AsGa | 1,424 eV | 5013 kg/m ³ | 55 W/m.K | non renseigné | non renseigné |
| InN | 0,65 eV | 6810 kg/m ³ | 450 W/m.K | 1100°C | non renseigné |
| GaN (wurtzite) | 3,4 eV | 6150 kg/m ³ | 130 W/m.K | >2500°C | >2500°C |
| AlN (wurtzite) | 6,2 eV | 3260 kg/m ³ | 285 W/m.K | 2200°C | 2517°C |
| BN (wurtzite) | 4,5-5,5 eV | 3490 kg/m ³ | non renseigné | NC | NC |
| Diamant | 5,4-5,6 eV | 3520 kg/m ³ | 2320 W/m.K | >2500°C | >2500°C |

| Couleur | Longueur d'onde (nm) | Tension de seuil (V) | Semi-conducteur utilisé |
|-------------|-----------------------|--------------------------|--|
| InfraRouge | $\lambda > 760$ | $\Delta V < 1,63$ | arséniure de gallium-aluminium (AlGaAs) |
| Rouge | $610 < \lambda < 760$ | $1,63 < \Delta V < 2,03$ | arséniure de gallium-aluminium (AlGaAs) phospho-arséniure de gallium (GaAsP) |
| Orange | $590 < \lambda < 610$ | $2,03 < \Delta V < 2,10$ | phospho-arséniure de gallium (GaAsP) |
| Jaune | $570 < \lambda < 590$ | $2,10 < \Delta V < 2,18$ | phospho-arséniure de gallium (GaAsP) |
| Vert | $500 < \lambda < 570$ | $2,18 < \Delta V < 2,48$ | nitrure de gallium (GaN) phosphure de gallium (GaP) |
| Bleu | $450 < \lambda < 500$ | $2,48 < \Delta V < 2,76$ | séléniure de zinc (ZnSe) nitrure de gallium/indium (InGaN) carbure de silicium (SiC) |
| Violet | $400 < \lambda < 450$ | $2,76 < \Delta V < 3,1$ | |
| Ultraviolet | $\lambda < 400$ | $\Delta V > 3,1$ | diamant (C) |
| Blanc | Chaud à froide | $\Delta V = 3,5$ | |

Matériaux : applications



The most important polytypes of SiC are 3C, 4H and 6H. The most beneficial inherent material superiorities of SiC over silicon are its high breakdown electrical field, wide bandgap energy, high thermal conductivity ...

Les Procédés PVT, CVD, ALD, PVD

Systèmes de pompage

Afin d'augmenter le coefficient de diffusion des espèces formées (dépôt uniforme), on travaille généralement en vide plus ou moins poussé (100-10 mbar en PVT, 100- 10^{-2} mbar CVD/ALD, 10^{-5} – 10^{-8} mbar en PVD ou plasma. On utilise pour ceci des pompes à vide de type volumétriques.

- Pompes à palette lubrifiée ou sèche, vide primaire jusqu'à 10^{-2} mbar :

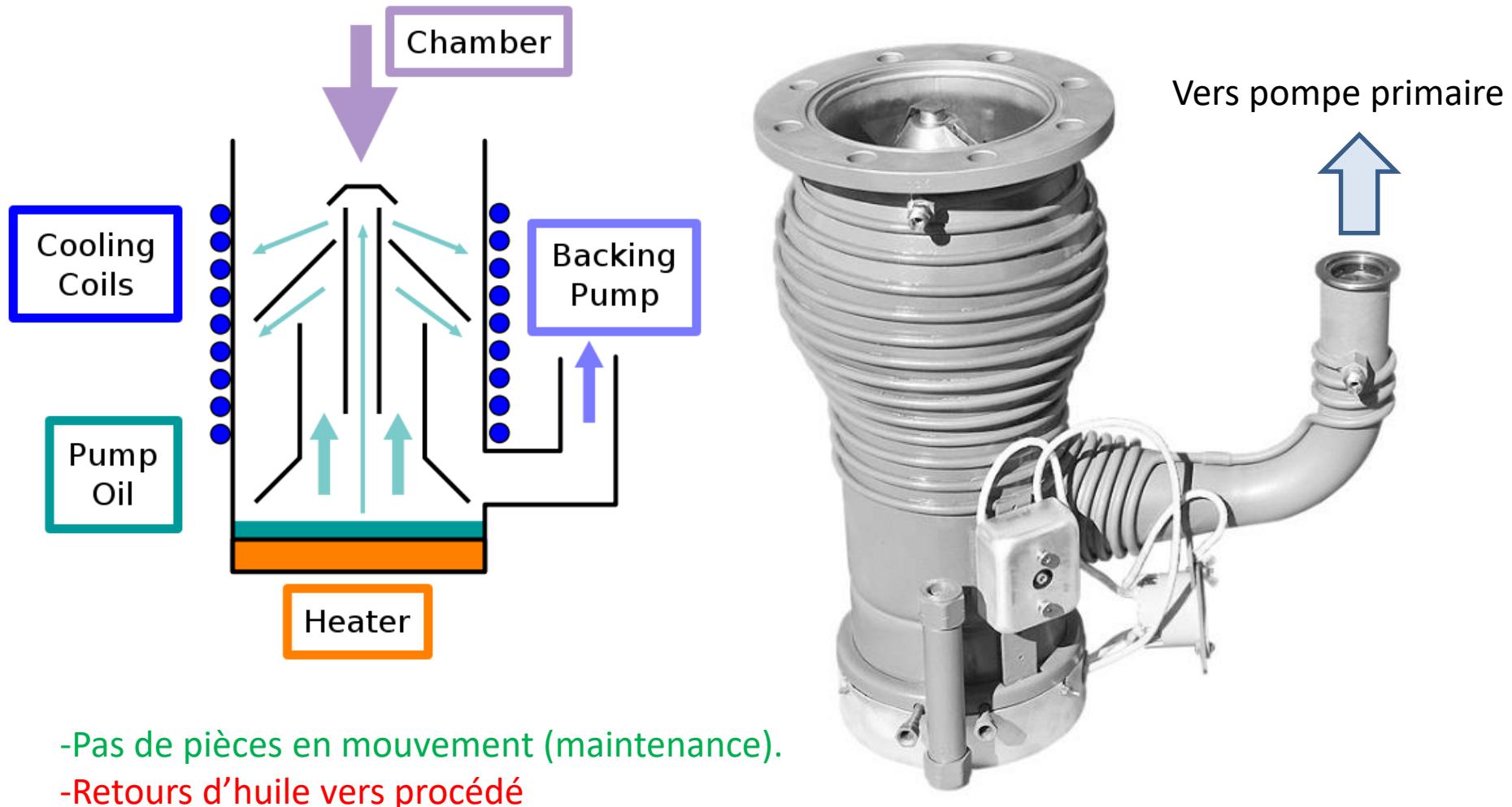


- Pompes turbomoléculaires, vide secondaire de 10^{-2} à 10^{-8} mbar :



Systèmes de pompage

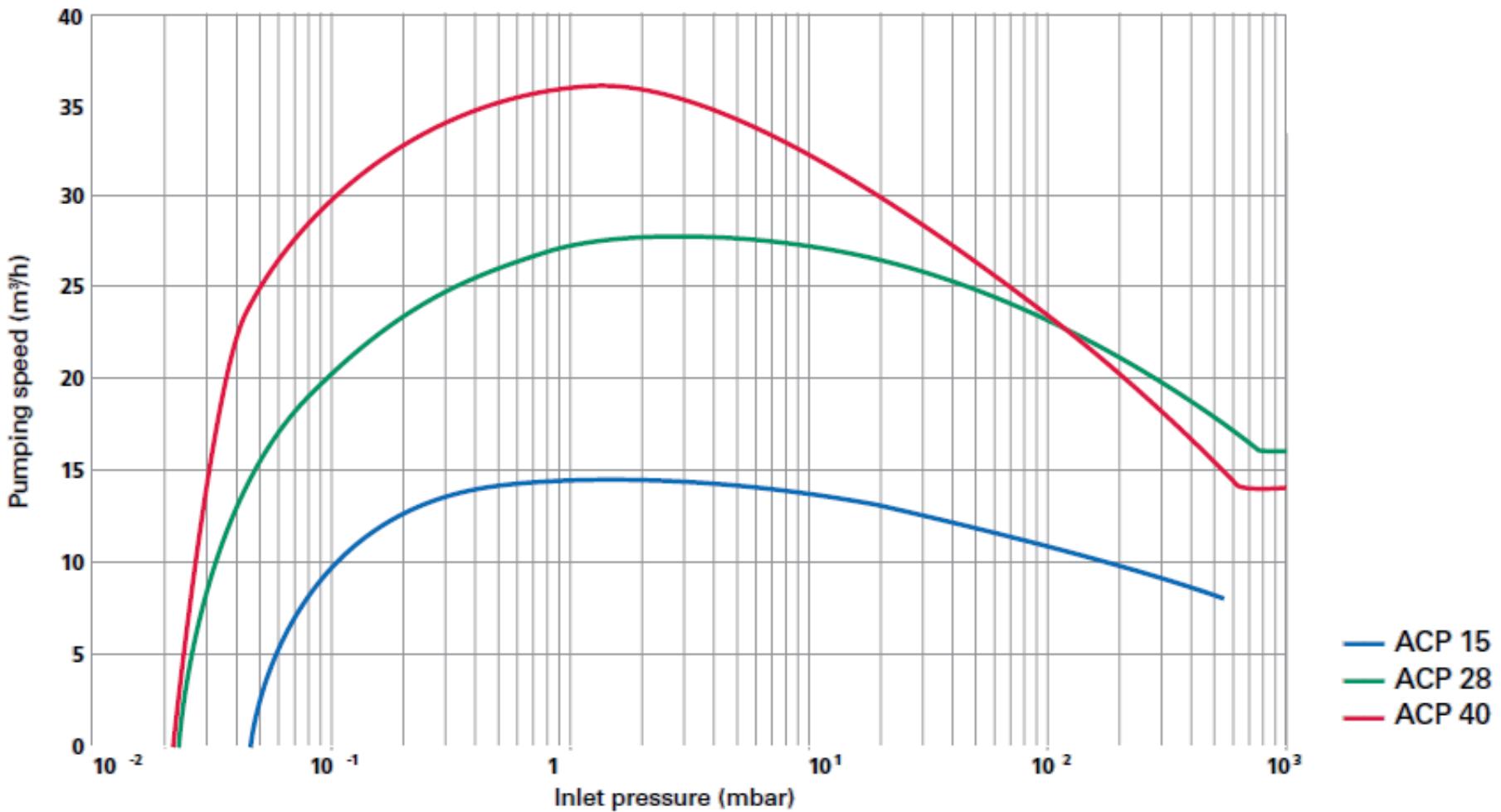
- Pompes à diffusion d'huile, vide secondaire de 10^{-2} à 10^{-10} mbar :



- Pas de pièces en mouvement (maintenance).
- Retours d'huile vers procédé

Exemple d'une courbe de fonctionnement

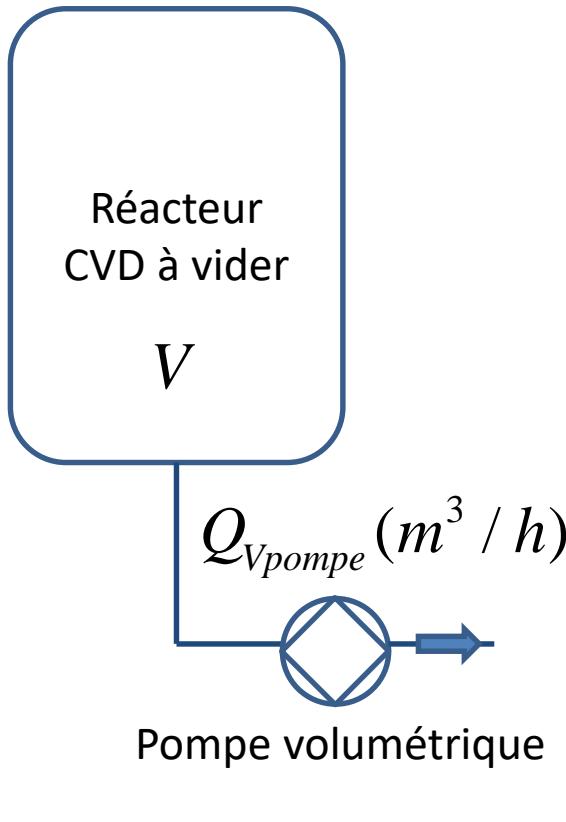
Pompes sèches ADIXEN



Vidange d'un volume avec une pompe volumétrique

Quel est le temps typique de vidange d'un réacteur CVD qui fonctionne sous vide ?

$$E = S + Acc + Disp \quad \text{Bilan matière en moles}$$



$$0 = Q_{Vpompe} \frac{P}{RT} + \frac{V}{RT} \frac{dP}{dt} + 0$$

$$Q_{Vpompe} P = -V \frac{dP}{dt}$$

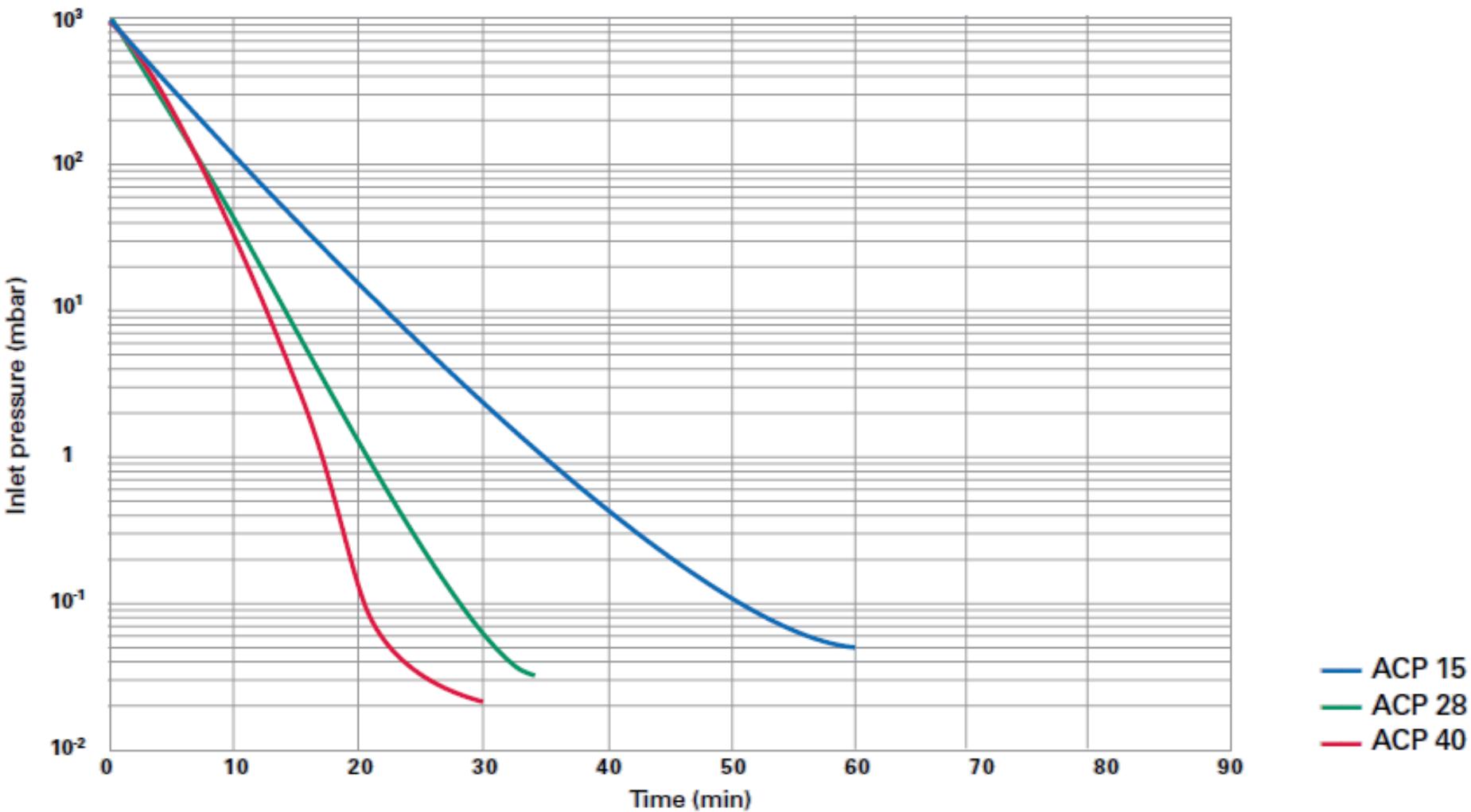
$$Q_{Vpompe} \int_0^t dt = -V \int_{P_{ini}}^{P_{fin}} \frac{dP}{P}$$

$$\Rightarrow t = \frac{V}{Q_{Vpompe}} \ln \left(\frac{P_{ini}}{P_{fin}} \right)$$

L'unité de t dépend
de l'unité de Q_{Vpompe}

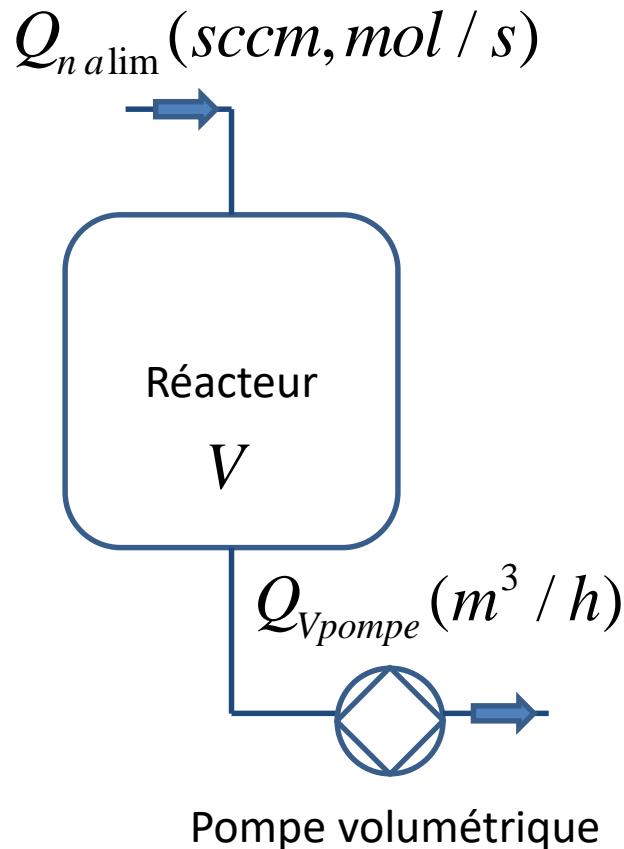
Exemple d'une courbe de fonctionnement

Pompes sèches ADIXEN, pression d'une enceinte de 1m^3



Pression d'équilibre d'un réacteur

Quelle est la pression d'équilibre si le réacteur est alimenté en gaz parfait ?



$$E = S \quad \begin{array}{l} \text{Bilan matière régime permanent} \\ \text{en moles} \end{array}$$

$$Q_{n\text{ alim}} = Q_{V\text{ pompe}} \frac{P}{RT}$$

$$\Rightarrow P = \frac{Q_{n\text{ alim}} RT}{Q_{V\text{ pompe}}} \quad \text{Ne dépend pas de } V\dots$$

Si $Q_{n\text{ alim}}$ est en sccm (Standard cubic centimeter per minute, 0°C, 1013 mbar), $Q_{V\text{ pompe}}$ en m^3/h et P en mbar:

$$1 \text{ sccm} = 7.44 \cdot 10^{-7} \text{ mol.s}^{-1}$$

$$1 \text{ } m^3 h^{-1} = 1/3600 \text{ } m^3 s^{-1}$$

$$1 \text{ mbar} = 100 \text{ Pa}$$

$$P_{\text{mbar}} = 2.227 \cdot 10^{-4} \frac{Q_{n\text{ sccm}} T_K}{Q_{\text{pompe}} m3/h}$$

Cours de Génie de l'Elaboration des Matériaux

Désorption de la vapeur d'eau lors du pompage sous vide

L'eau colle très facilement sur les surfaces solides ($E_{ads} \approx 0$ kJ/mole) mais en part très difficilement à cause des liaisons hydrogènes ($E_{des} \approx 105$ kJ/mole). Regardons comment éliminer l'eau d'un réacteur de dépôt sous vide.

Idée n°1 : faire un vide très poussé :

$$v_{ad} = \sqrt{\frac{1}{2\pi M_{H_2O} RT}} P (1 - \theta)$$

$$v_{des} = 10^{13} \exp\left(\frac{-E_{des}}{RT}\right) \Gamma \theta$$

105 kJ/mole

s^{-1}

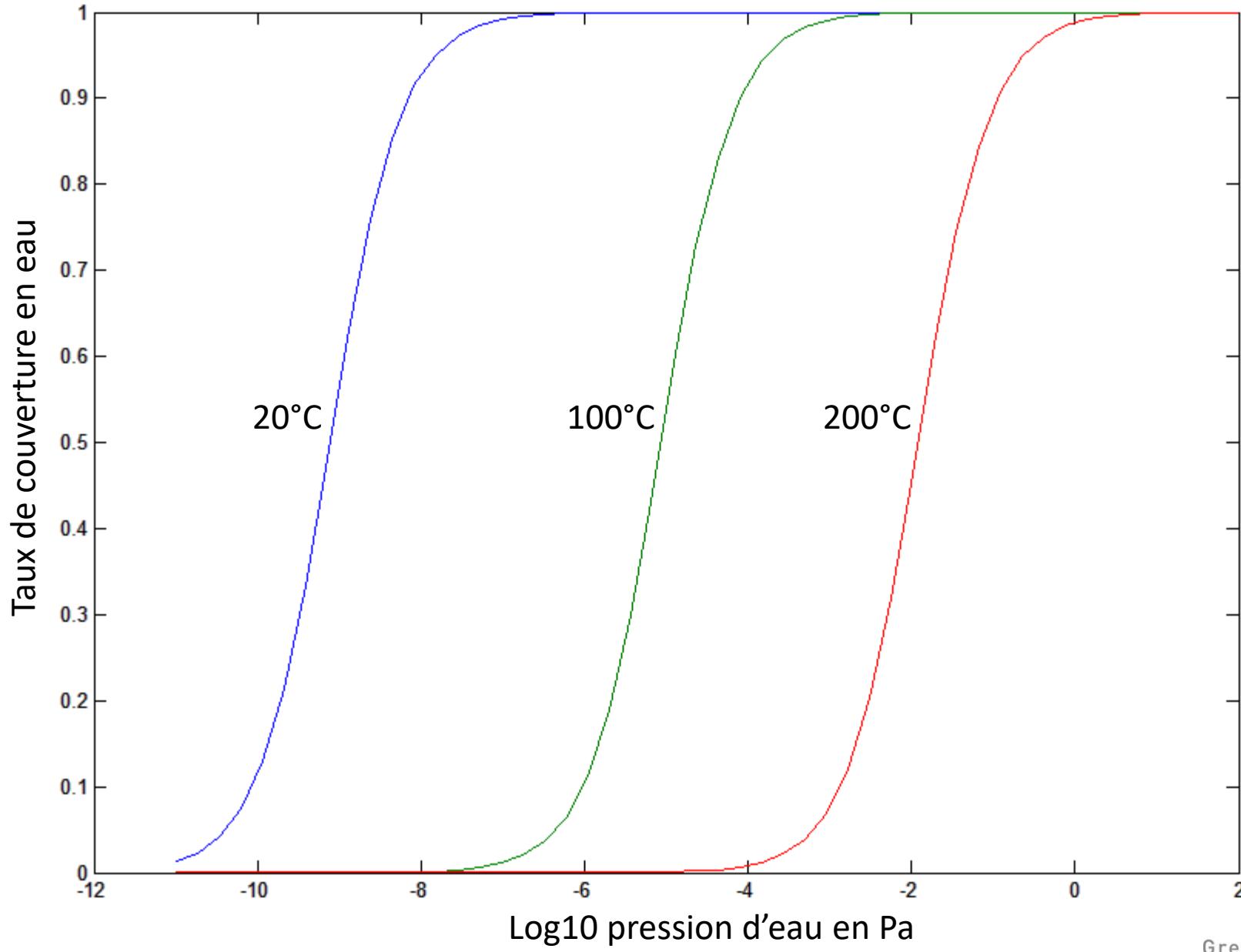
k_{des}

$$\text{Donc : } \theta = \frac{k_{ad} P}{k_{ad} P + k_{des}} \quad \text{Modèle de Langmuir}$$

$$P = \frac{\theta k_{des}}{k_{ad} (1 - \theta)}$$

Pression d'eau à l'équilibre sur une surface pour un taux de couverture donné

Désorption de la vapeur d'eau lors du pompage sous vide



Calcul des vitesses de désorption sous vide dynamique

Idée n°2 : Imaginons que l'on réussisse à purger le réacteur avec un gaz ne contenant aucune trace de vapeur d'eau (Argon pur : 0.5 ppm, on est loin du compte) et que l'on se place à une température donnée, on peut alors stipuler que la concentration en eau est nulle dans le gaz contre la paroi.

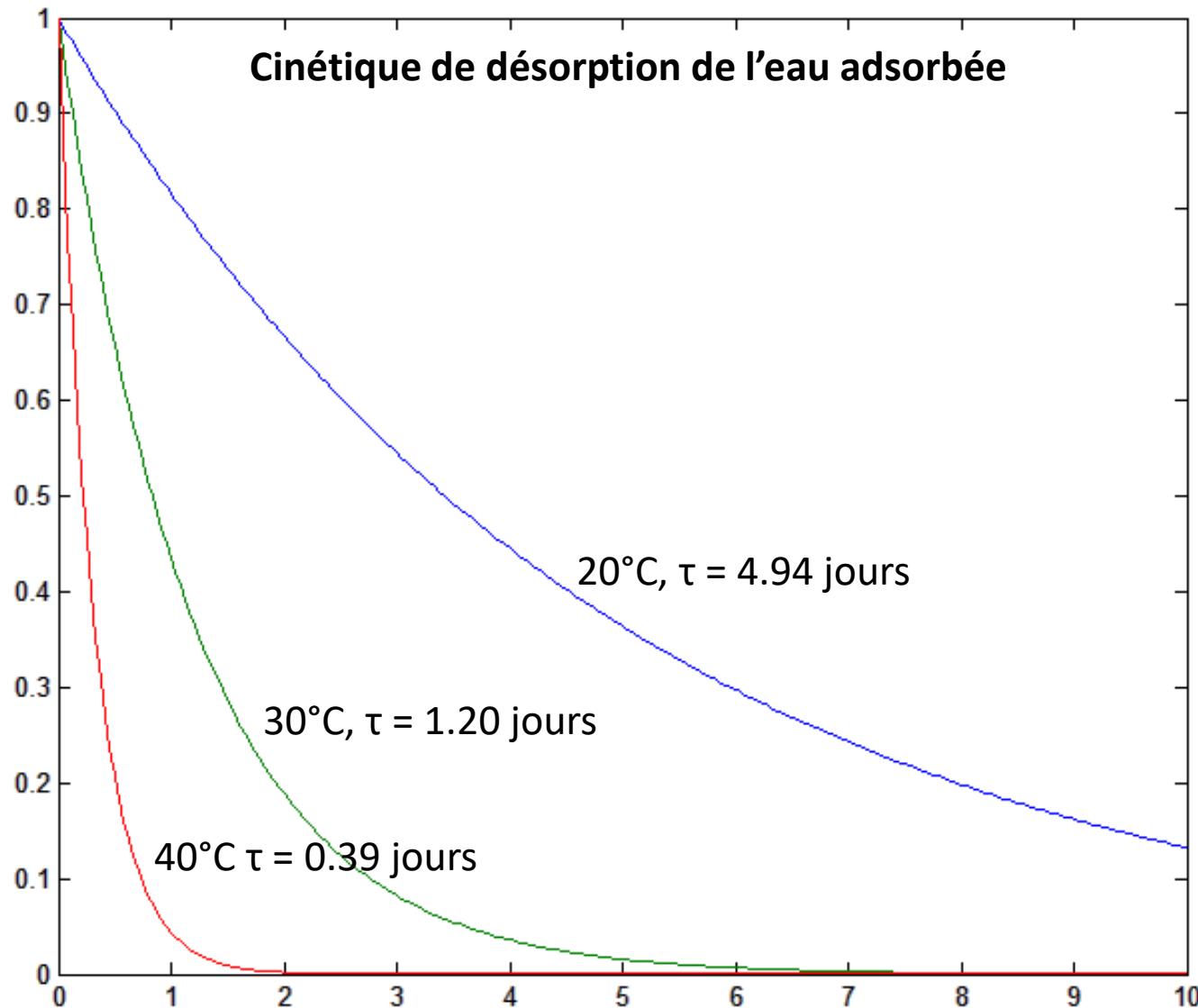
$$v_{ad} = 0 \quad v_{des} = k_{des} \theta$$

$$\Gamma \frac{d\theta}{dt} = -v_{des} = -k_{des} \theta$$

$$\int_1^{\theta(t)} \frac{d\theta}{\theta} = -\frac{k_{des}}{\Gamma} \int_0^t dt \quad \text{avec } \frac{k_{des}}{\Gamma} = 10^{13} \exp\left(\frac{-E_{des}}{RT}\right)$$

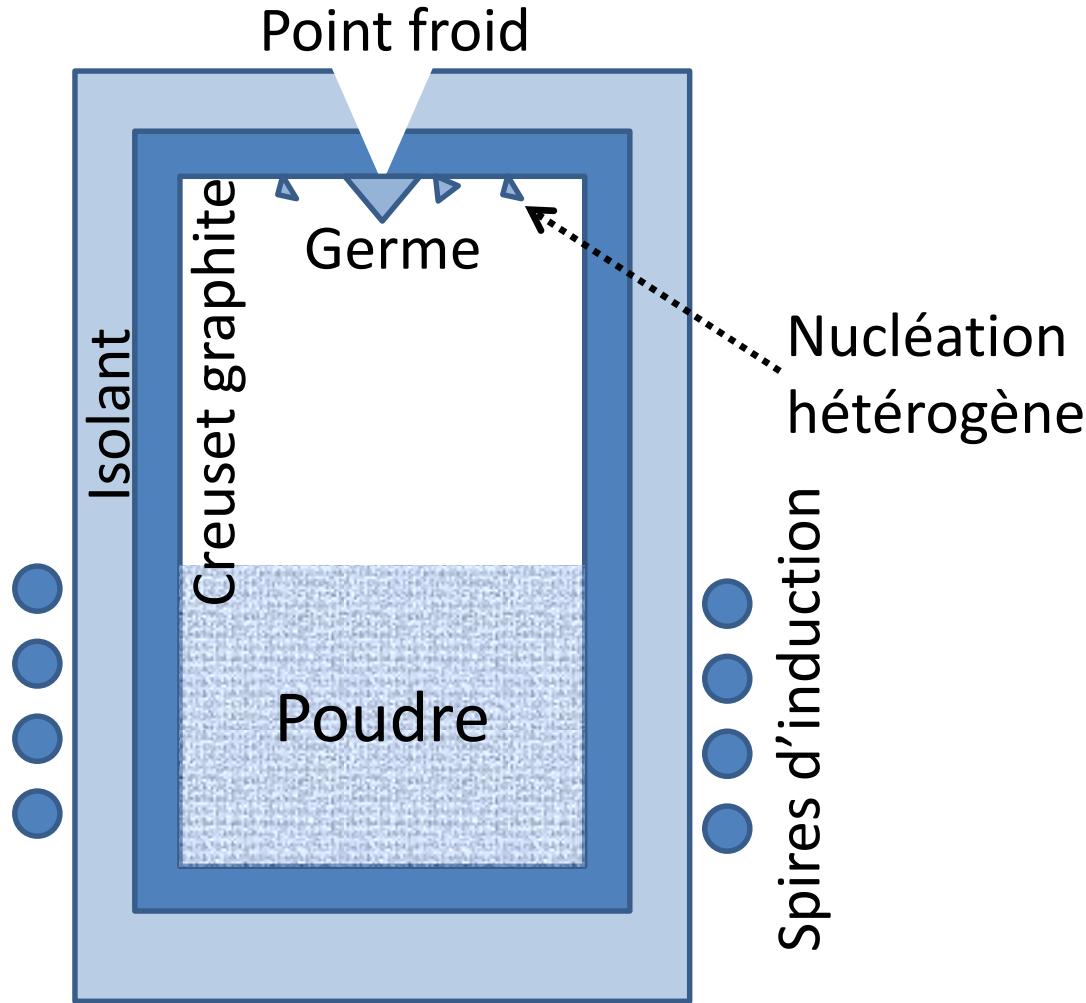
$$\ln \theta = -\frac{k_{des}}{\Gamma} t \rightarrow \theta = \exp\left(-\frac{k_{des}}{\Gamma} t\right)$$

Calcul des vitesses de désorption sous vide dynamique



Procédés PVT : Physical Vapor Transport

Le principe est simple : on sublime une poudre dans un creuset que l'on recondense sur un germe « froid ».



Procédés PVT : Physical Vapor Transport

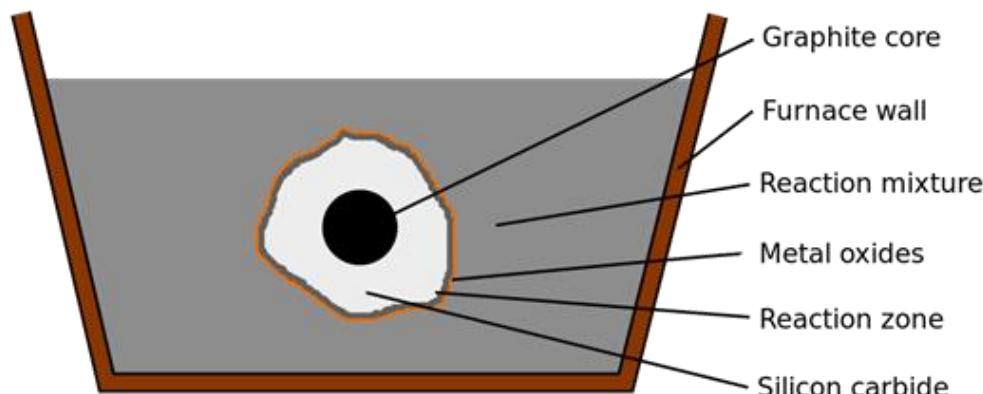
Le procédé PVT est typiquement un procédé à faible sursaturation et très haute température : les espèces se déplacent dans des gradients de température très élevés, la thermodiffusion n'est plus négligeable. La pression est généralement proche de 1 bar, sous atmosphère inerte, à cause des contraintes thermiques déjà fortes sur les creusets.

On s'attends donc logiquement à avoir des taux de nucléation hétérogène faibles, et une croissance de type avance de marche sur le germe ou les germes nucléés. Le procédé dure de l'ordre de 24 à 48 heures. Les vitesses de croissance sont de l'ordre de quelques centaines de $\mu\text{m}/\text{h}$.

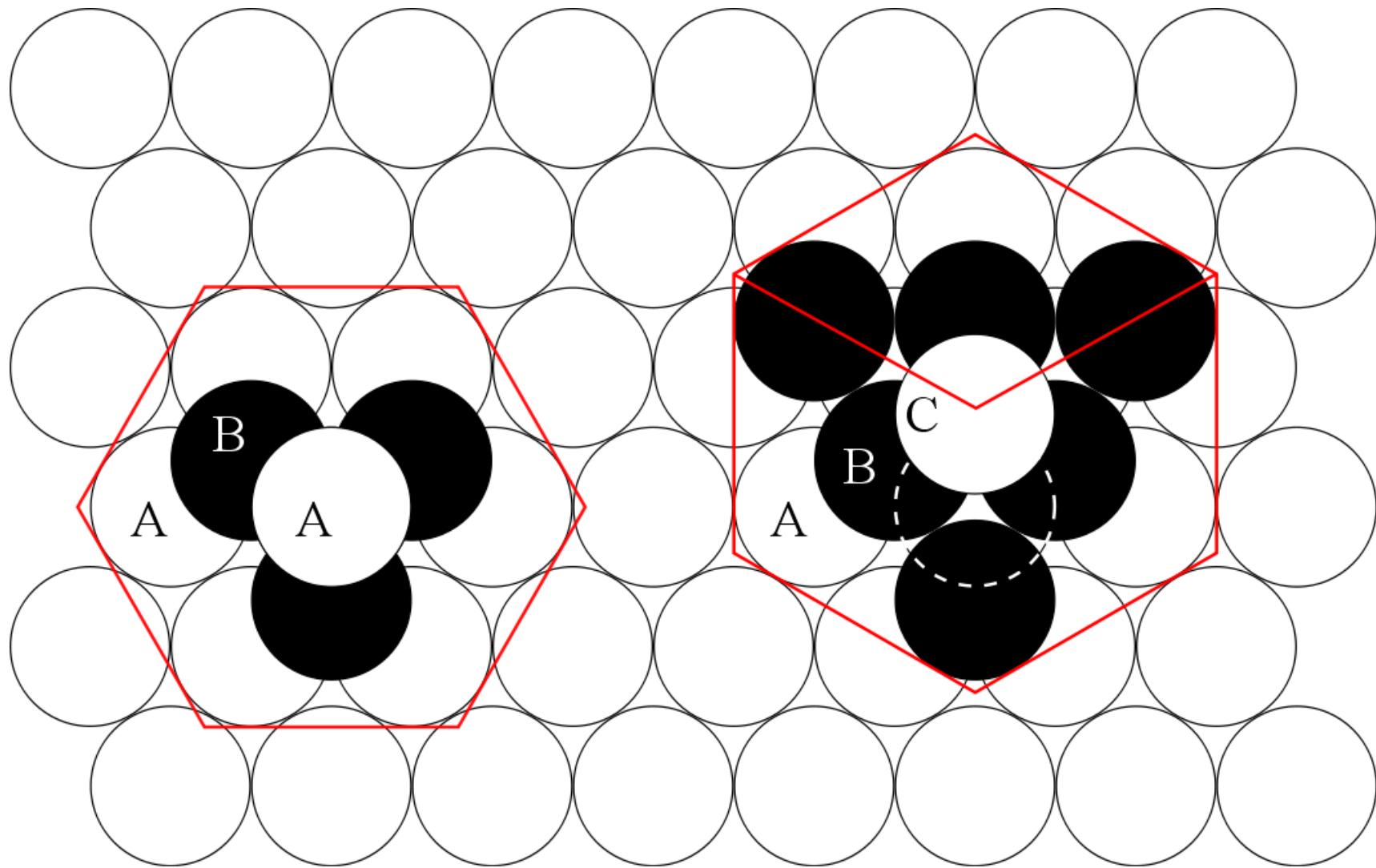
Les principaux matériaux élaborés sont des monocristaux réfractaires à large gap pour la microélectronique : SiC (3C, 4H, 6H) et AlN.

Les principaux problèmes rencontrés sont la présence d'oxygène natif très difficile à enlever sur SiC et AlN, et la pollution des échantillons par les impuretés issues des poudres originelles et des parois du creuset. Le transport de matière dans le creuset est également assez difficile à simuler (modèles thermodynamiques et chimiques simplifiés).

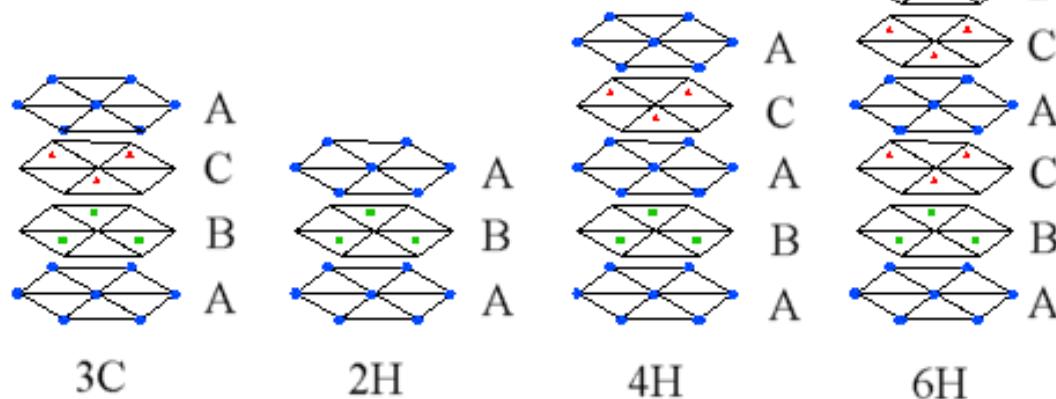
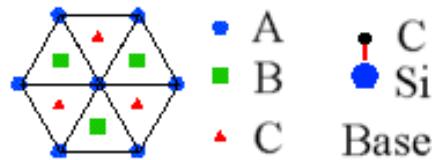
Procédé centenaire de fabrication du SiC : Acheson



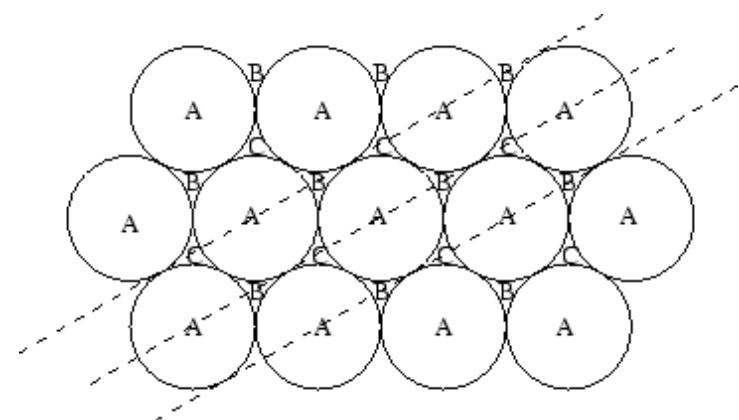
Le polytypisme



Le polytypisme



The stacking sequence of double layers of the three most common SiC polytypes.



Plus de 150 polytypes référencés !

Une seule forme cubique notée 3C-SiC ou β -SiC

Formes hexagonales courantes 4H-SiC et 6H-SiC notées α -SiC

Les polytypes du SiC

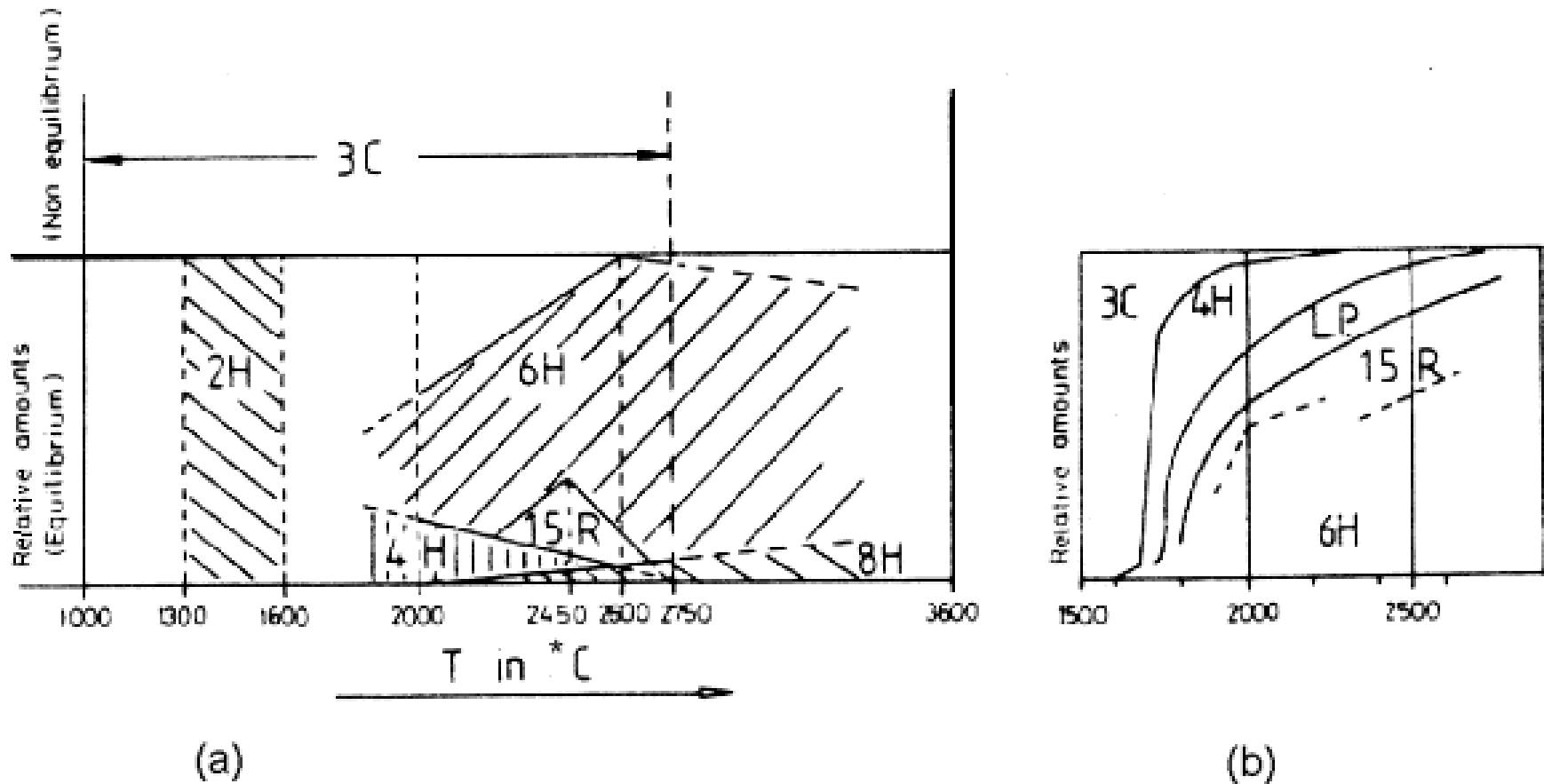
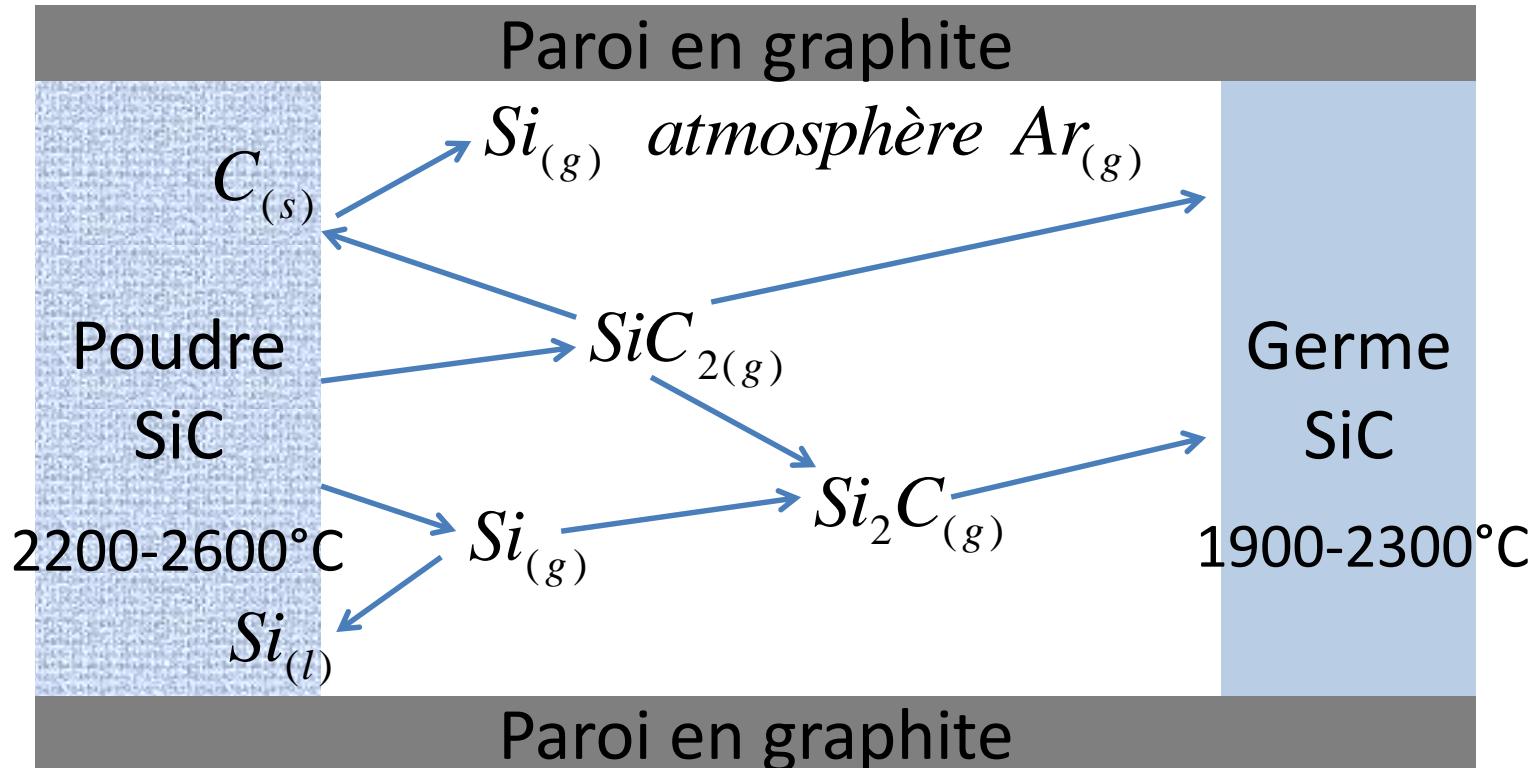


Figure 3: Stability diagrams of SiC polytypes as a function of temperature according (a) to Knippenberg [20] and (b) Inomata et al. [28].

Problème : le SiC 3C est le plus intéressant, mais il n'existe pas ou peu de germes, et il est instable aux températures de process de SiC par PVT ou CVD (forme stable BT).

Transport du SiC

Le transport est assuré par gradients de concentration et thermo diffusion.



Au cours du temps, la poudre se graphitise (évaporation non congruente) et la pression partielle de silicium augmente -> risque d'apparition de gouttelettes de Si.

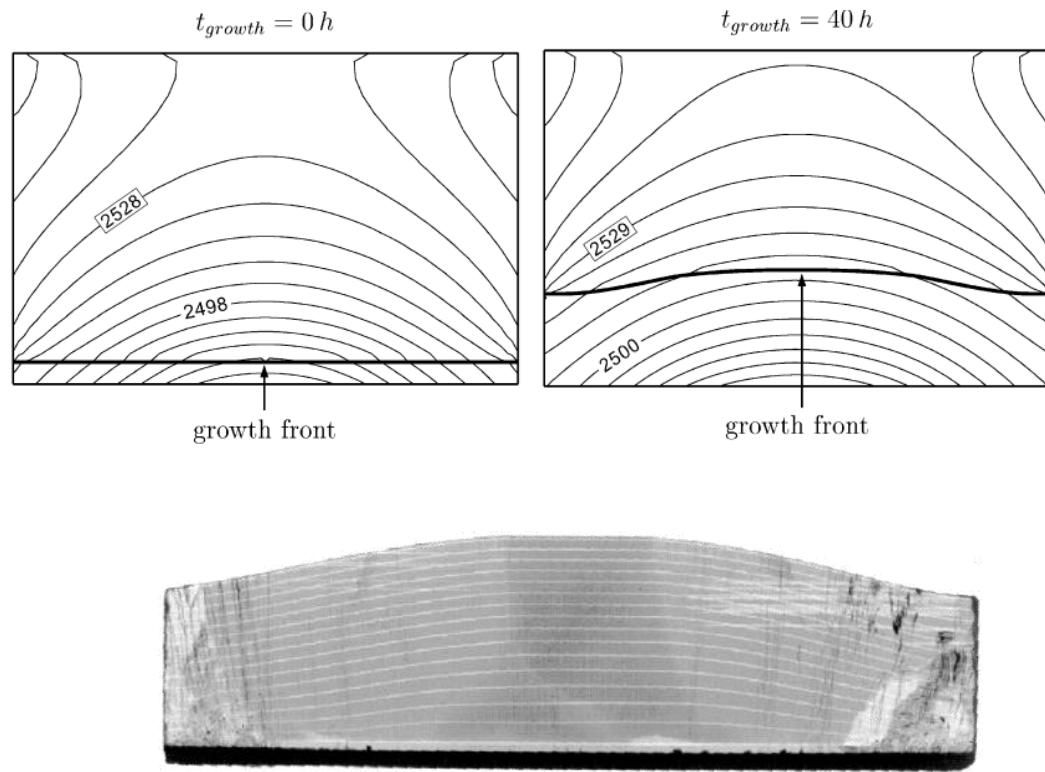
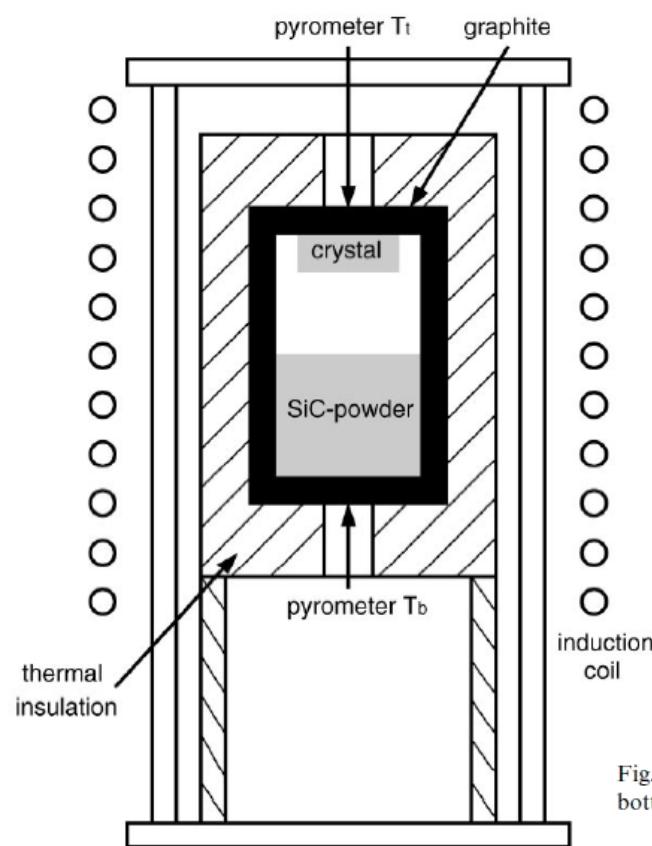


Fig. 4. Cut through a SiC crystal which was marked during growth by an interface demarcation technique. The seed is positioned at the bottom. Dark horizontal regions are nitrogen-rich SiC material, undoped regions exhibit a bright contrast.

Fig. 1. Scheme of the inductively heated SiC growth reactor.

1950–2250°C

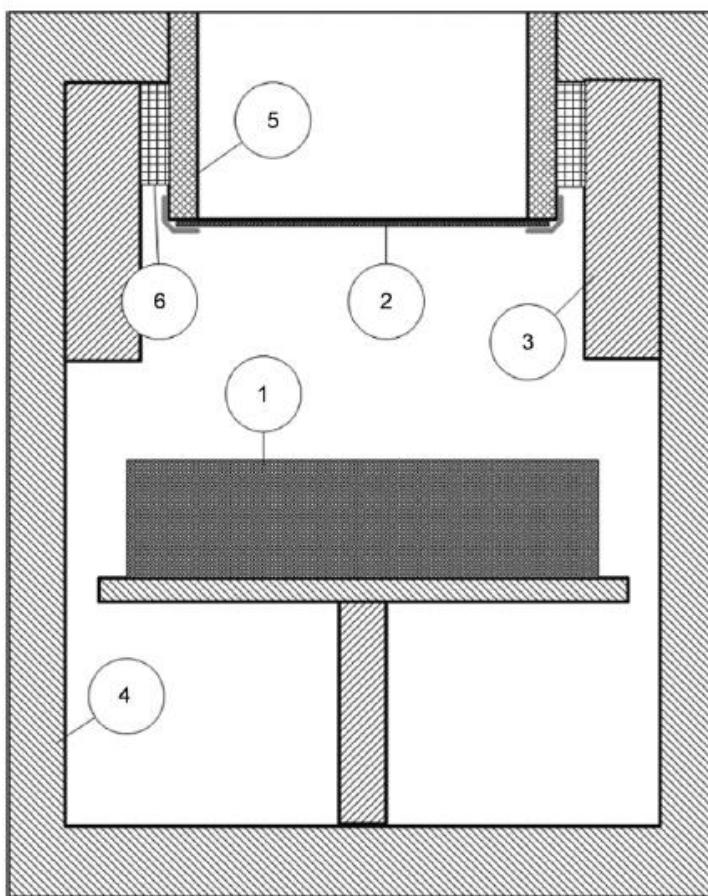


Fig. 1. Growth cell assembly; 1—source material; 2—seed; 3—crystalizer; 4—crucible body; 5—tubular holder; and 6—insulation.

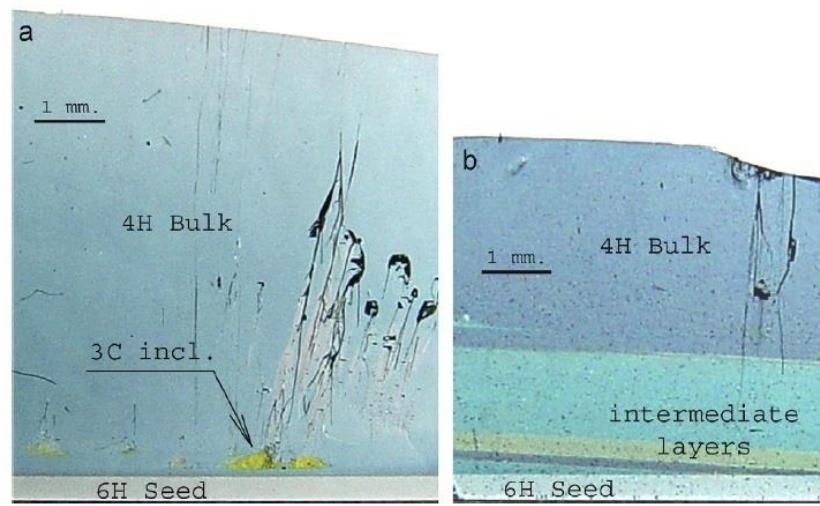


Fig. 5. Images of cross-sectional samples: (a) transition from 6H to 4H with 3C inclusions, transition type #2 and (b) multilayer transition 6H-4H-15R-6H-4H bulk, transition type #1.



Fig. 7. Typical grown boule.

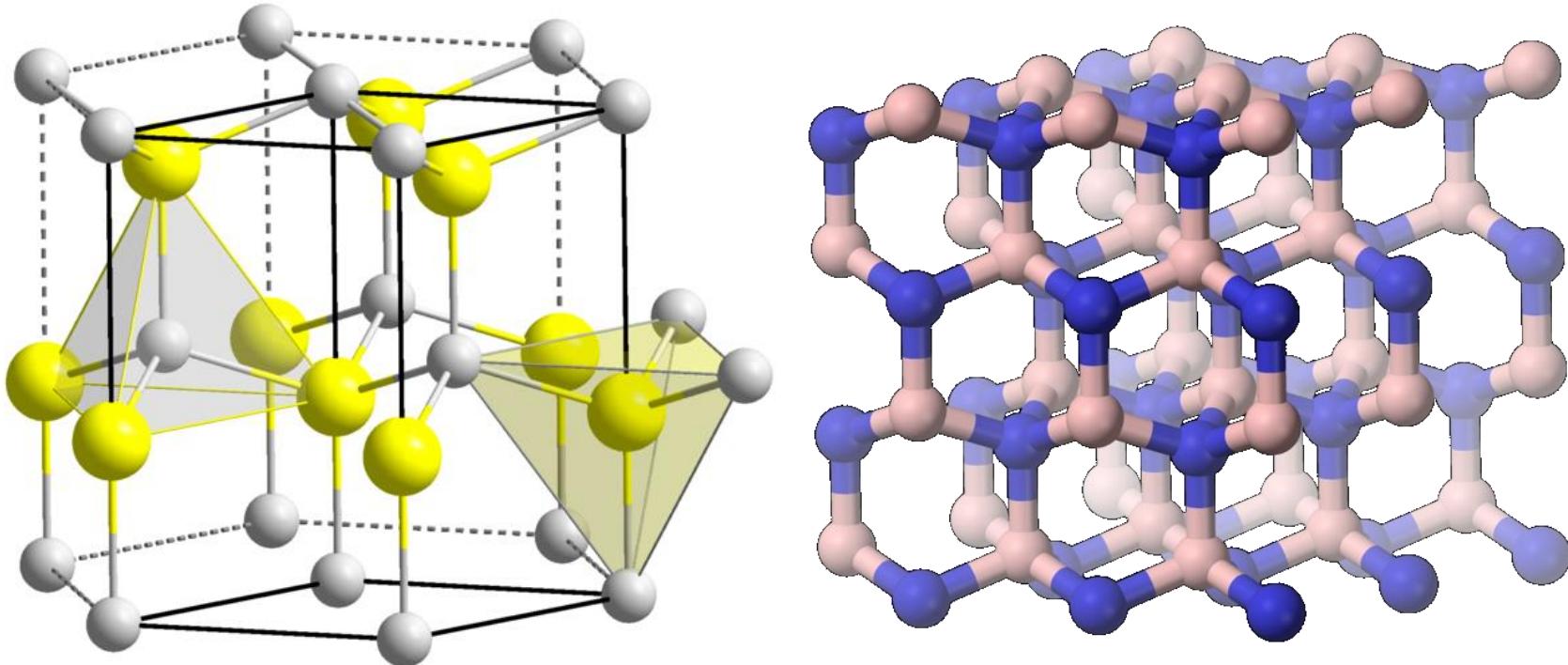
Procédés PVT : le nitrure d'aluminium

La PVT d'AlN est plus délicate à cause de la forte agressivité des vapeurs d'aluminium. On utilise des creusets en Tungstène, mais ils forment un carbure avec le graphite de la zone d'induction. Des creusets en BN ont été utilisés, mais des transferts de bore ont été constatées (Solution solide AlN/BN). Le carbure de tantale semble le meilleur matériau.

Le plus gros problème vient de la contamination par l'oxygène (dopant) : actuellement toujours présent sur les poudres commerciales (couche d'alumine amorphe native), l'oxygène n'est jamais complètement enlevé même après recuit, et se transporte systématiquement vers le germe en augmentant le taux de défauts et de dislocations.

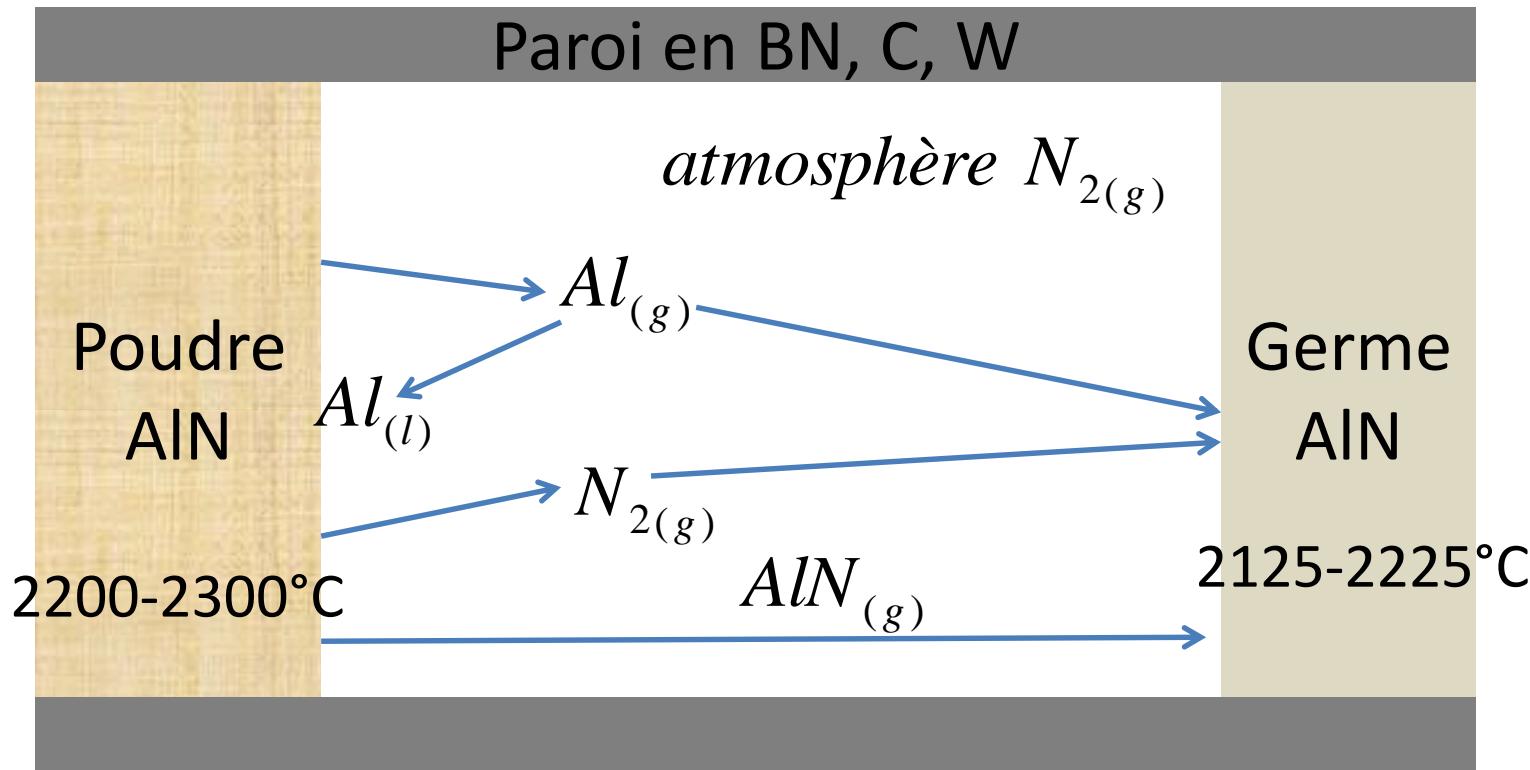
La solution est de re-sublimer sous excès d'azote toute la poudre d'AlN pour récupérer un massif de cristaux grossiers d'AlN pur que l'on sépare mécaniquement d'une couche d' $\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$ formée lors des premiers stades de sublimation. Les cristaux sont ensuite utilisés comme source dans un nouveau creuset.

Structure cristalline de l'AlN



La forme la plus courante de l'AlN est la structure « Wurzite » hexagonale compacte 2H. La forme cubique de l'AlN est stable à très hautes températures et pression, mais la cinétique de retour à la forme hexagonale est nulle à température ambiante. En CVD, on ne sait synthétiser que la forme wurzite.

Transport de l'AlN



La température d'ébullition de l'aluminium étant de 2513°C, celui-ci peut se recondenser. Par contre l'évaporation est congruente, donc on peut imaginer alimenter ce procédé en continu sans dérive notable de la composition de la poudre. Si on arrive à gérer l'apport d'oxygène...

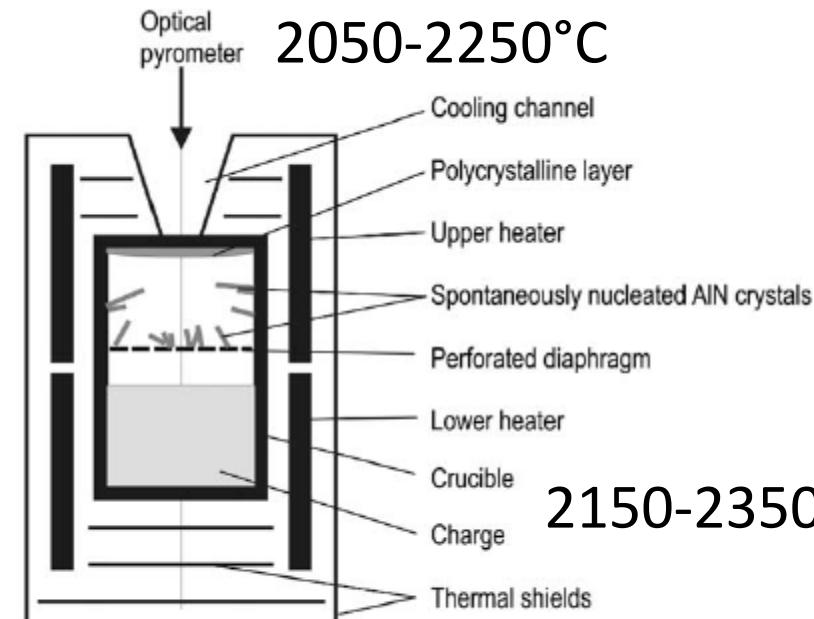
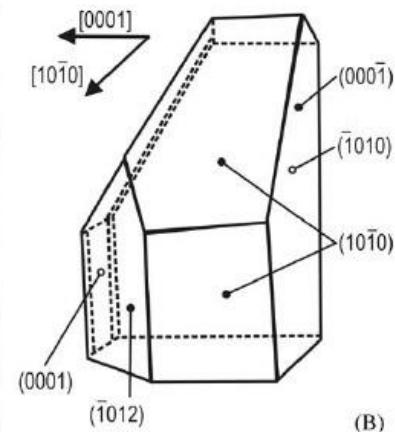
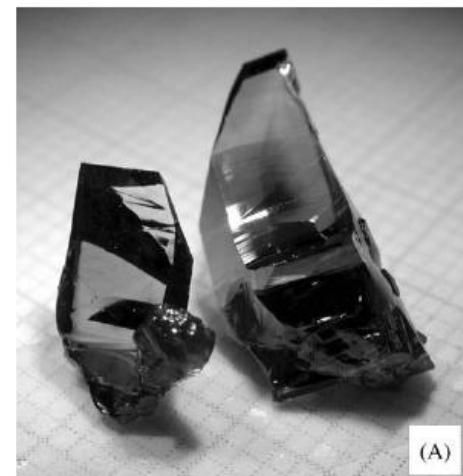
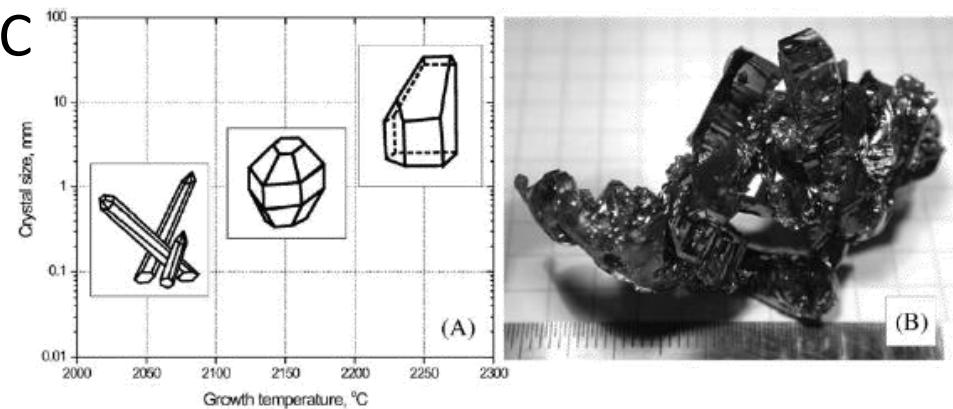


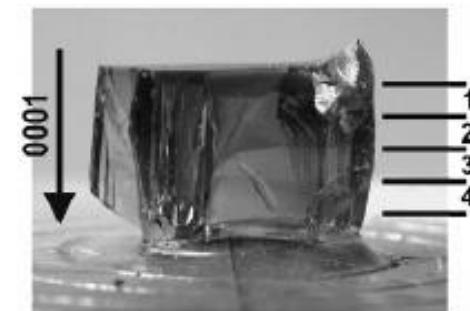
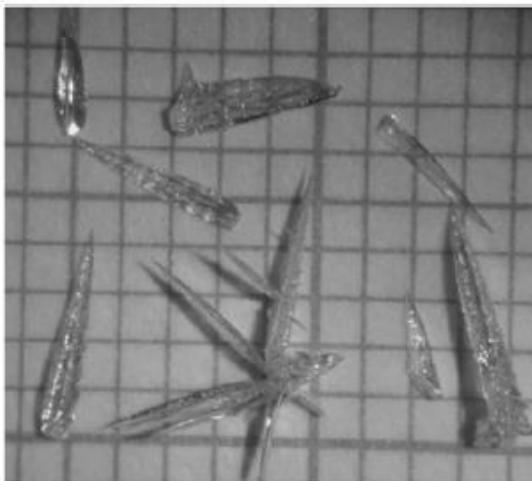
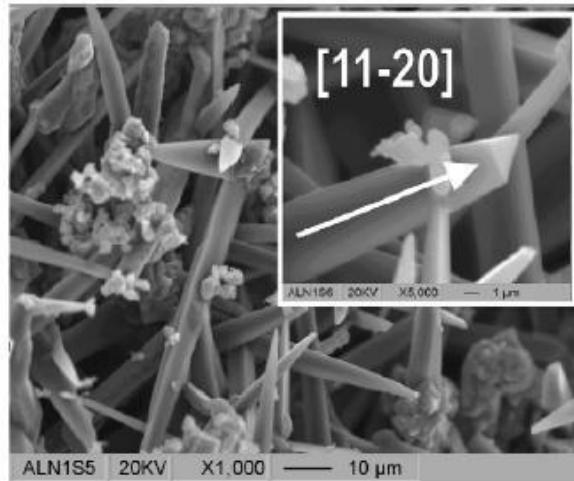
Fig. 1. Growth cell used for growth of AlN crystals by sublimation.



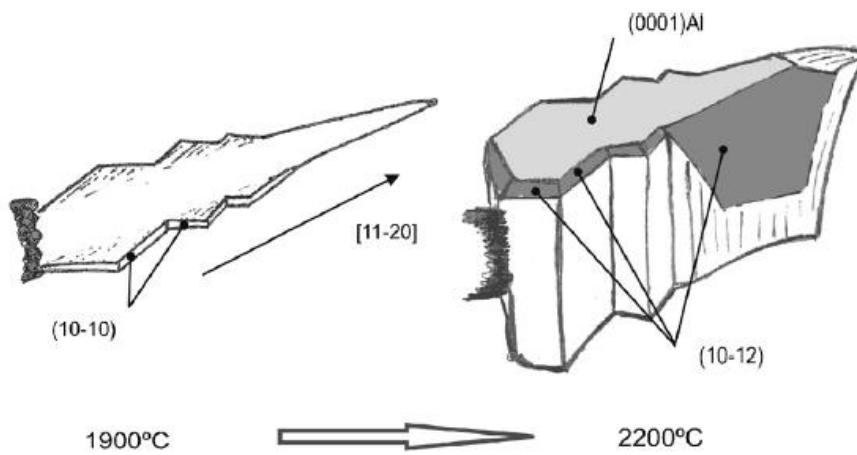
Selected crystals grown at 2250°C showing typical growth habit, grid spacing is 1 mm, and (B) characteristic growth faces of best-formed AlN platelets.



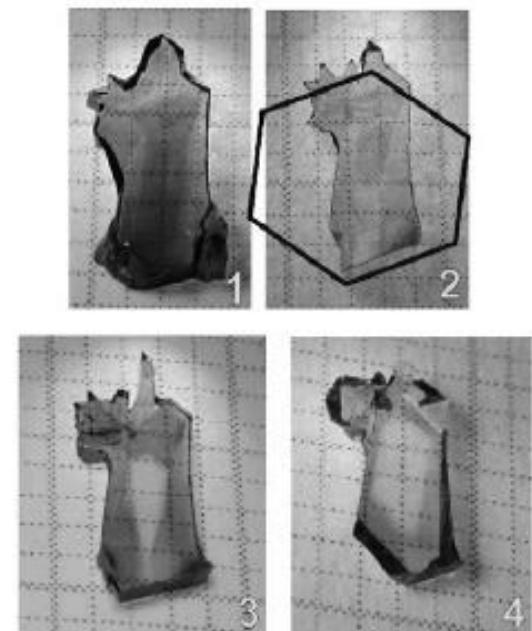
Crystal habit and dimension versus growth temperature, and (B) cluster of AlN crystals up to 15 mm in length, grid spacing is 5 mm.



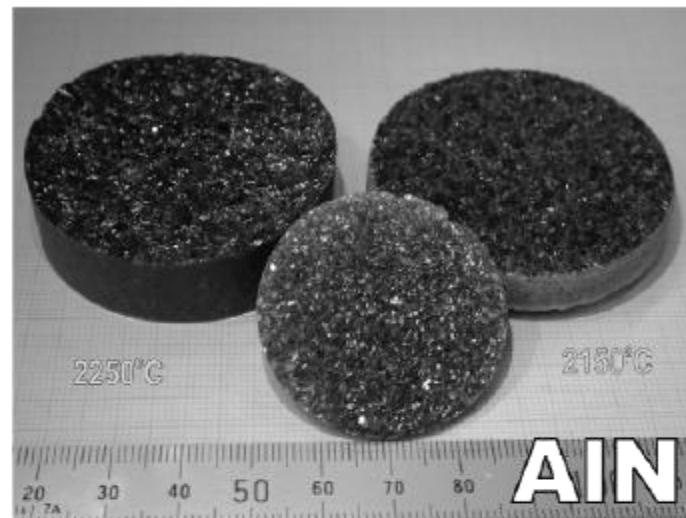
SEM images of $[1\bar{1}20]$ needles of AlN grown at $T < 2000^\circ\text{C}$. The insert shows triangle-like cross-section of a broken needle. Right images show bigger needles of dendritic character. Grid unit is 1 mm.



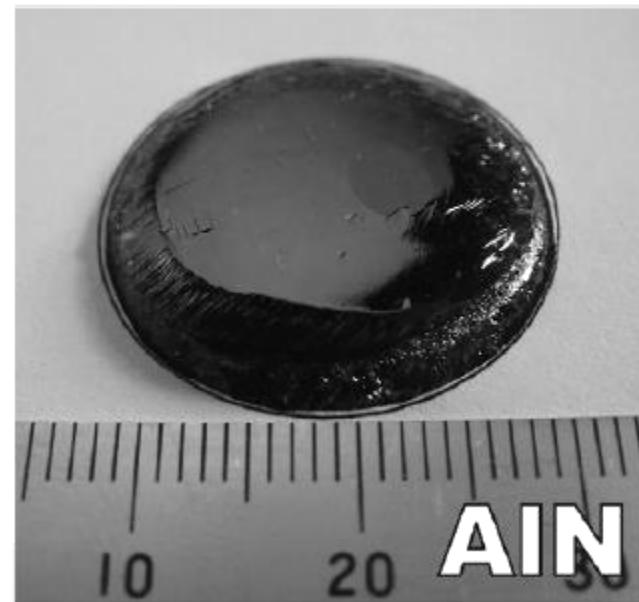
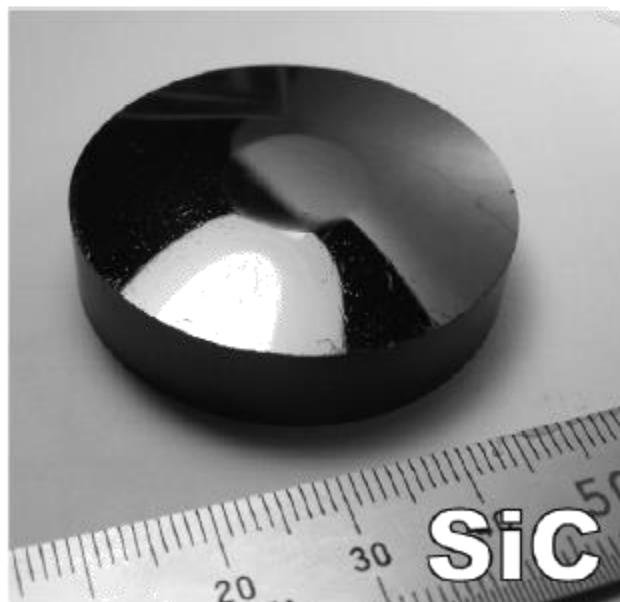
Development scheme of freestanding AlN crystal. A long needle grown at 1900°C develops into a thick platelet at 2200°C . Note that the largest platelet flat is a pseudo-facet build by alternating $\{1\bar{1}00\}$ planes.



An example of well-shaped freestanding crystal of AlN cut into four (0001) wafers.



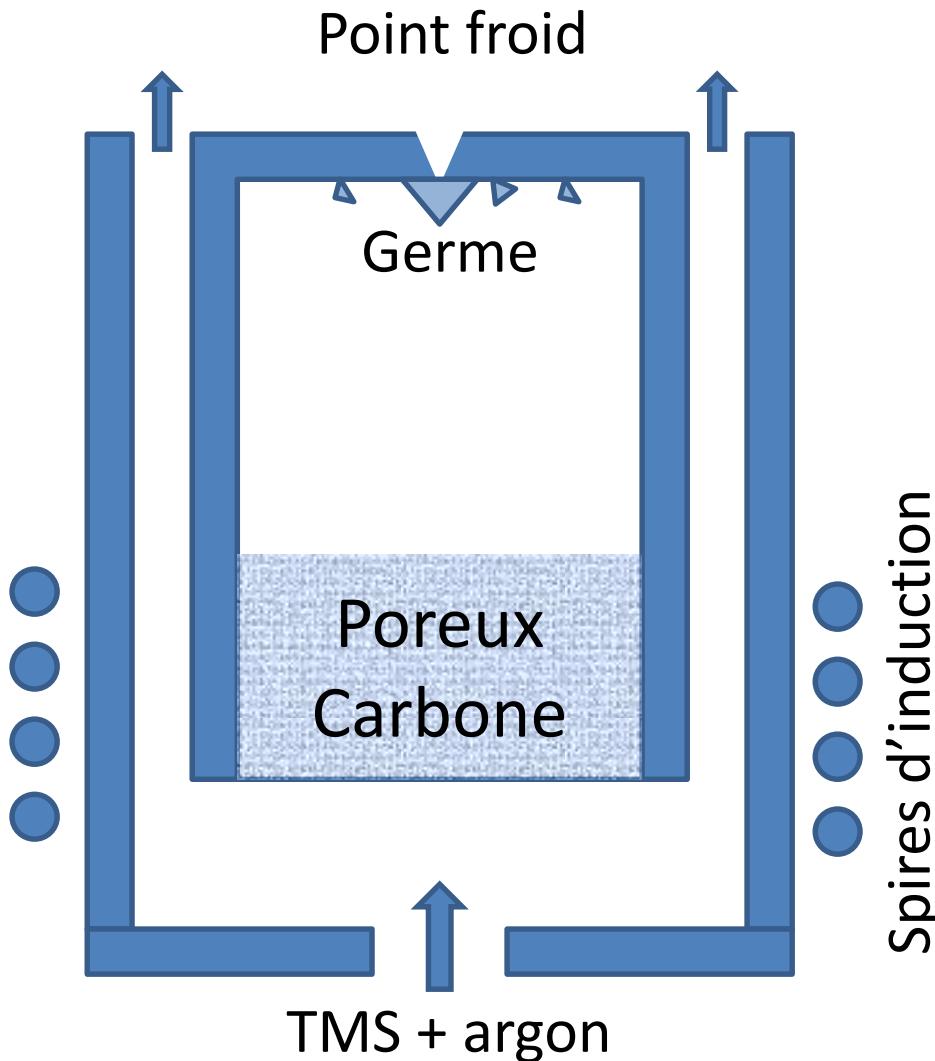
SiC and AlN boules grown in unidirectional unseeded PVT process.



SiC and AlN boules grown in seeded PVT process. AlN crystal is surrounded by polycrystalline rim. The comparable rim of SiC crystal has been machined away.

Procédés CFPVT : Continuous Feed Physical Vapor Transport

L'interface entre PVT et CVD



La CFPVT consiste à injecter un gaz précurseur (ici une source de silicium) qui va former du SiC sur la face externe d'un poreux en silice. Ce SiC va migrer dans le poreux puis se condenser sur un germe. L'intérêt est que l'apport continu de silicium permet de lutter contre l'évaporation non congruente de SiC. On peut théoriquement faire pousser les cristaux beaucoup plus longtemps.

Le transport à travers le poreux permet de plus de stopper une partie des impuretés.

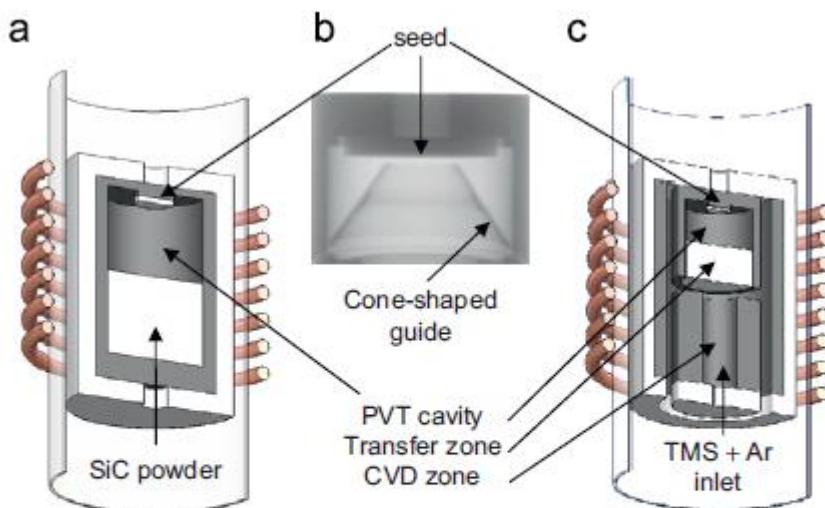


Fig. 1. Schematic representation of (a) a standard PVT crucible and (c) the CF-PVT one. In (b) a digital X-ray radiography of the PVT cavity is shown. It is the same in both configurations. The cone-shaped guide allows an increase of the supersaturation value, close to the seed, by a factor of ~ 6 .

En ajustant finement le rapport C/Si, la sursaturation et la température, on arrive à former sélectivement la forme SiC 3C, et même à faire de l'épitaxie de 3C sur du 6H à basse température (1900°C).



Fig. 3. 3C-SiC polycrystalline ingot grown on a graphite lid, under high supersaturation conditions at $T > 2200$ °C.

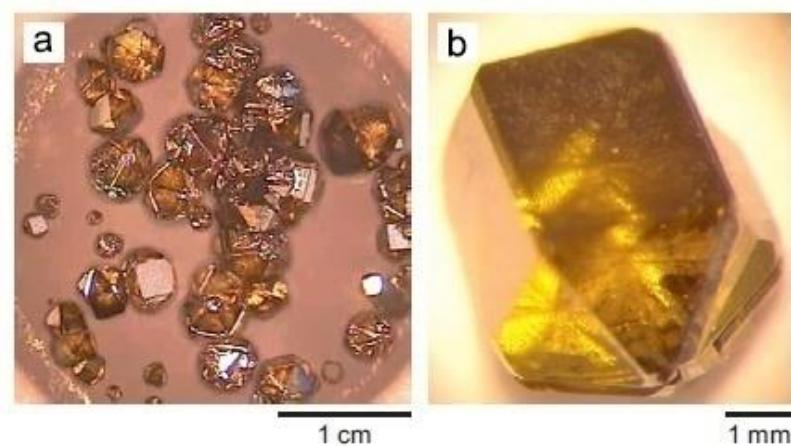
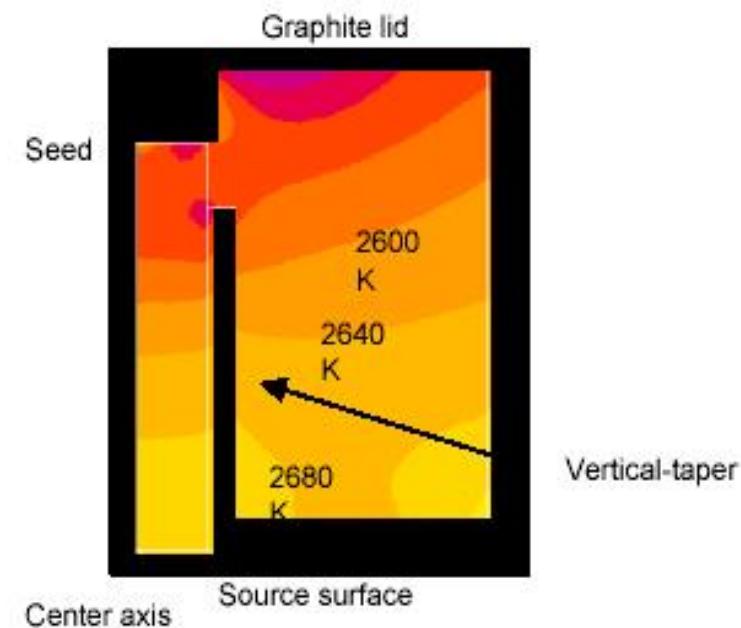
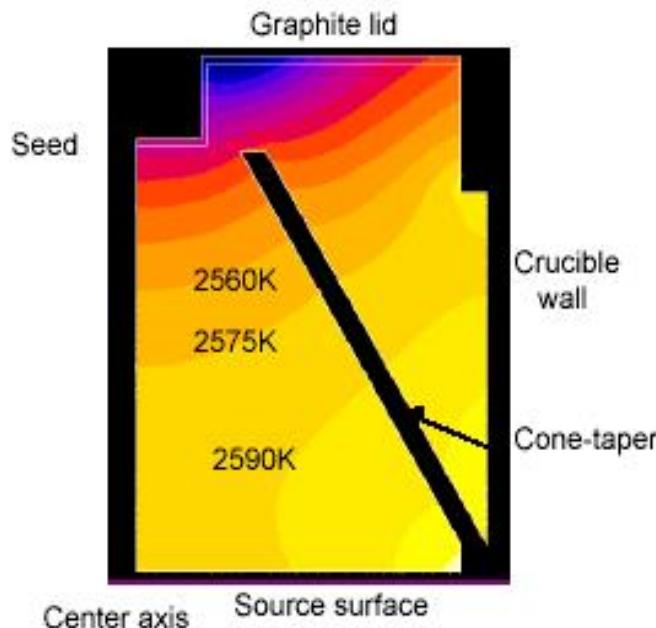


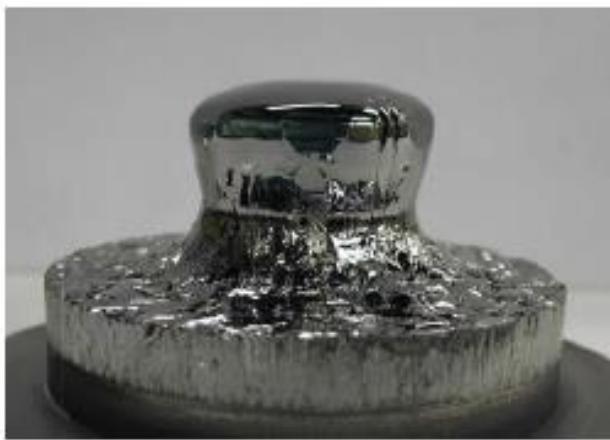
Fig. 4. Self-nucleated 3C-SiC single crystals obtained under “low supersaturation” conditions at 2050 °C using the CF-PVT process: (a) full-size view on the graphite lid and (b) binocular picture of an isolated 3C-SiC crystal, with perfect optical facets.

Procédé CF-PVT

Temp. Field

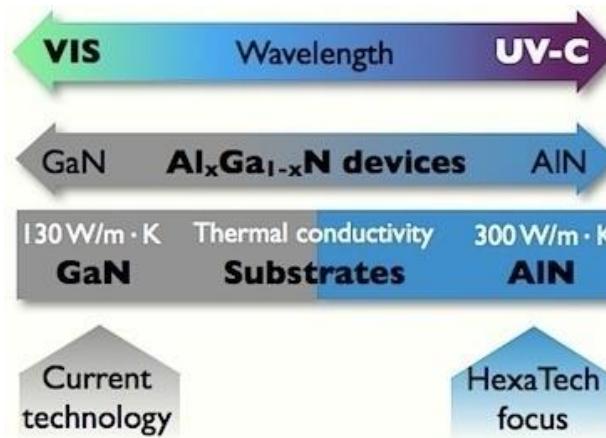
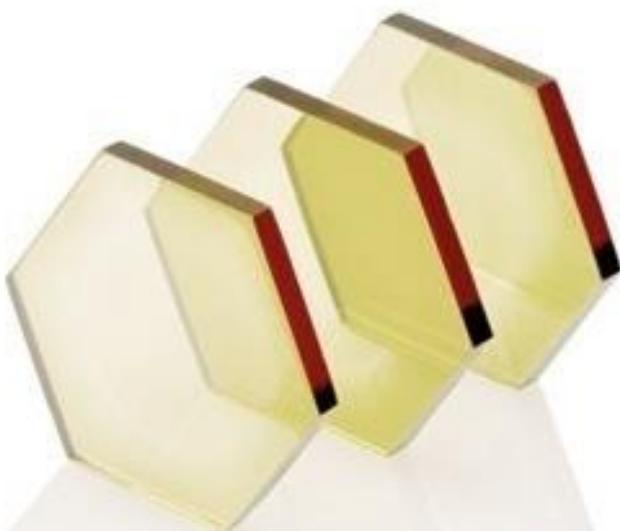


Shape



STANDARD SPECIFICATIONS • AlN-10

| CHARACTERISTIC | SPECIFICATION |
|---|--|
| Diameter | 10.0 to 25.4 mm |
| Shape | Round or Hexagonal |
| Thickness | 550.0 μm \pm 50.0 μm |
| Orientation | {0001} \pm 1.0° |
| Surface Finish | Al face: CMP N face: Mechanical |
| High resolution XRD Rocking Curve , (0002) Reflection | <100 arcsec FWHM |
| Usable Area | > 90% |
| Edge Exclusion | 1.0 mm |
| Packaging | Single wafer cups |



Cours de Génie de l'Elaboration des Matériaux



NITRIDE CRYSTALS

Products

About Nitride Crystals

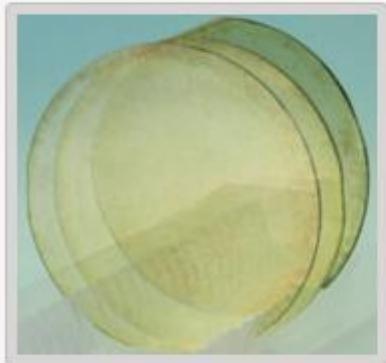
News

Publications

Contacts

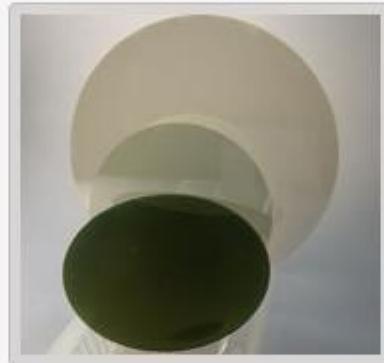
Nitride Crystals, Inc. offers the following materials:

AlN Substrates



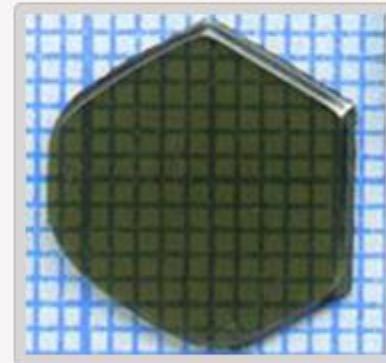
- Single crystal
- C-plane 15mm and 2" AlN
- M-plane 15mm AlN
- High UV transparency
- High resistivity

SiC Wafers



- Single crystal
- Low micropipe
- 2" and 3" 6H SiC
- 2" and 3" 4H SiC

Lely SiC Crystals



- 6H, 8H SiC
- 15R, 21R, 27R SiC
- Other polytypes,
please inquire

Procédés CVD : Chemical Vapor Deposition

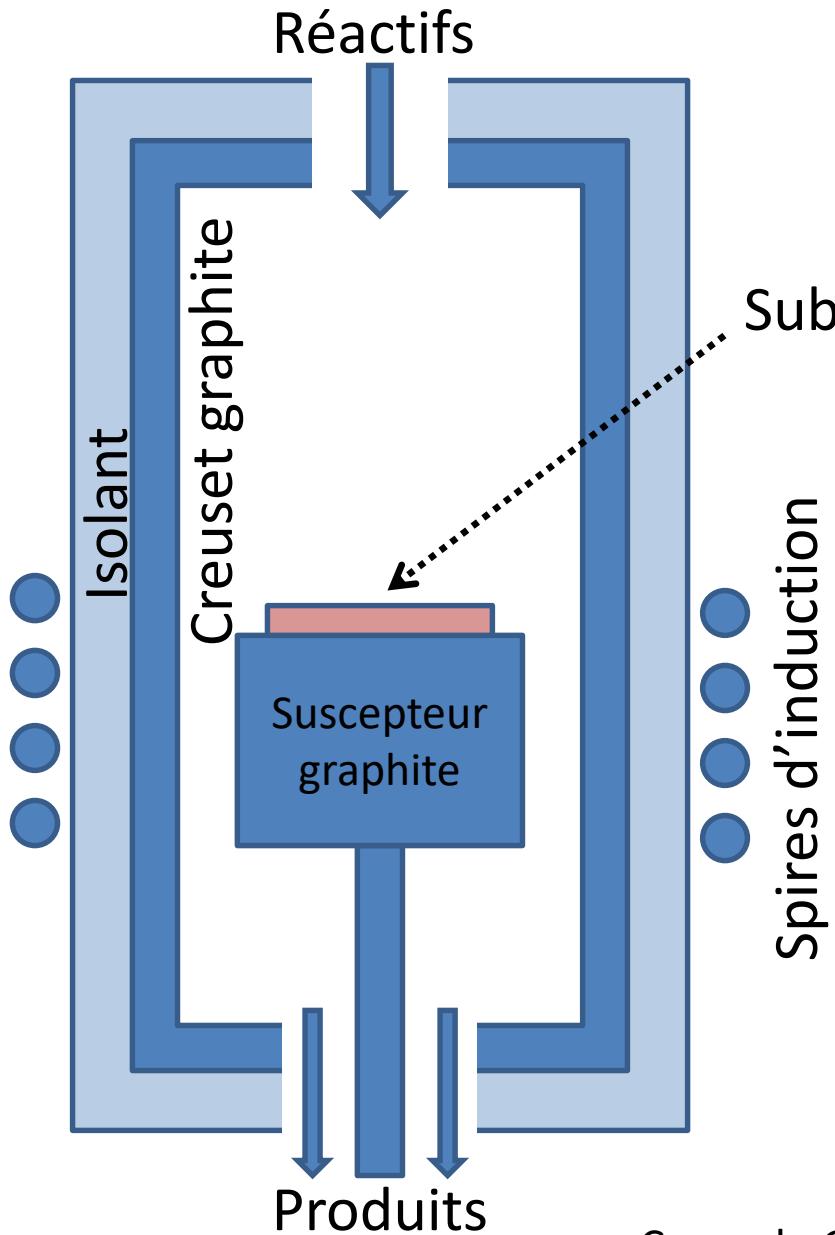
La CVD est le procédé qui couvre la plus large gamme de températures, pressions et sursaturations. Les applications vont du recouvrement de pièces 3D à la fabrications de monocristaux 2D pour la microélectronique.

Les Températures s'étalent typiquement de 500°C (en dessous : ALD) à 1800°C (au dessus, PVT), et les pressions de 1 mBar à Patm. Les sursaturations sont généralement plutôt élevée car le but est d'obtenir des vitesses de croissance typique de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de $\mu\text{m}/\text{h}$.

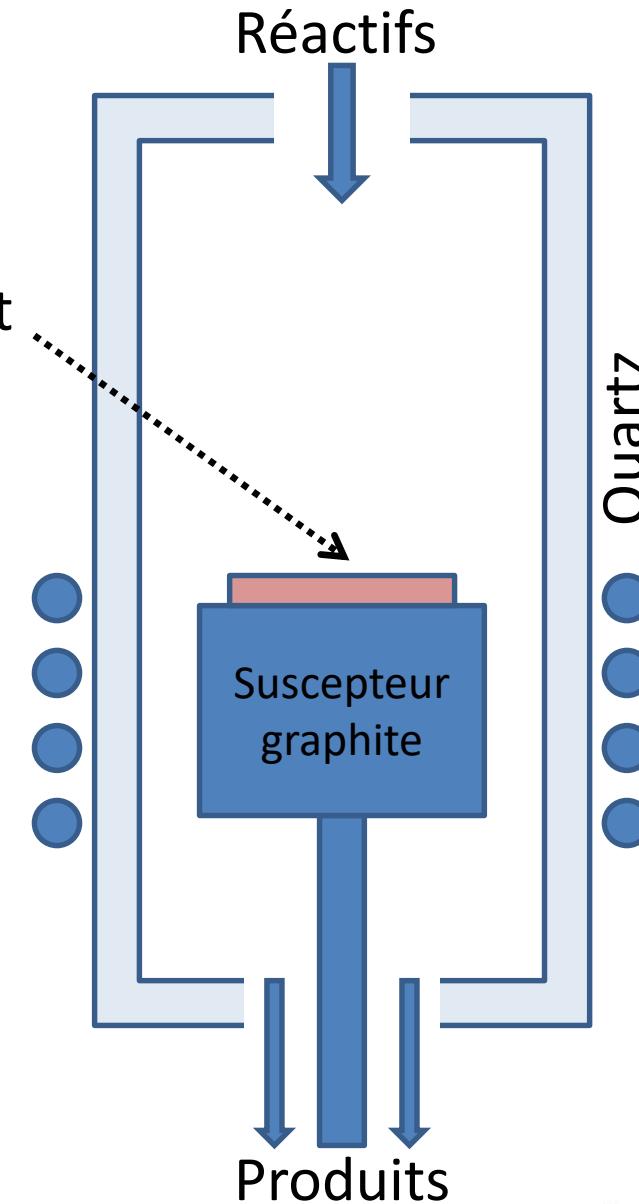
Le contrôle de la température et de la pression permet d'obtenir des substrats plus ou moins finement cristallisés. Plus la température est haute et la sursaturation basse, plus la qualité cristalline sera bonne, au dépend de la vitesse de croissance. A basse température et forte sursaturation, on obtient des dépôts polycristallins denses.

On rencontre deux types de réacteurs : les réacteurs à murs chauds et à murs froids. Le choix est dicté par la réactivité de la phase gaz : on utilisera un mur chaud uniquement lorsque l'on peut être sûr que les éléments de la paroi du réacteur ne vont pas migrer vers le substrat et le contaminer.

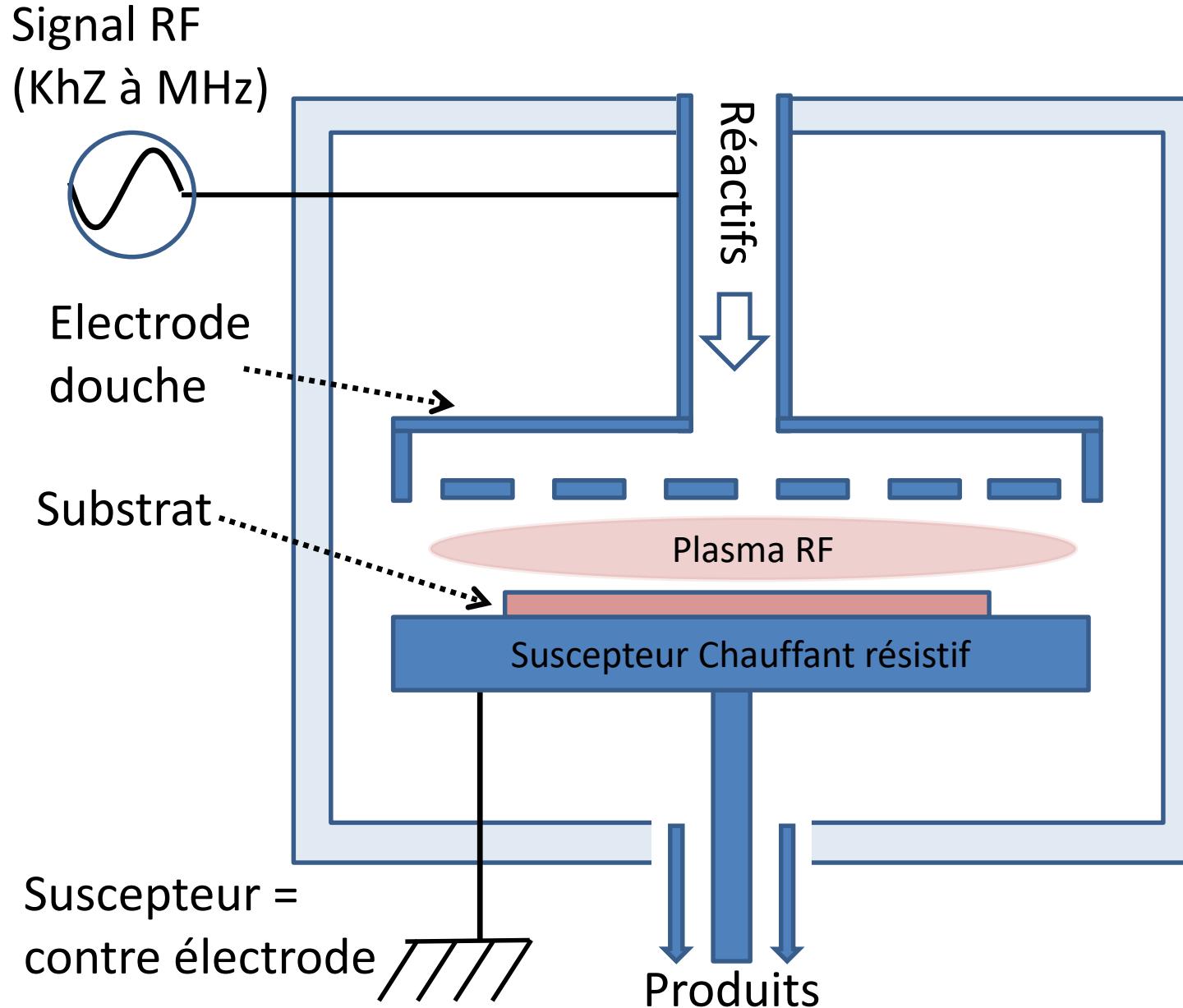
Procédés CVD : mur chaud ou mur froid



Cours de Génie de l'Elaboration des Matériaux

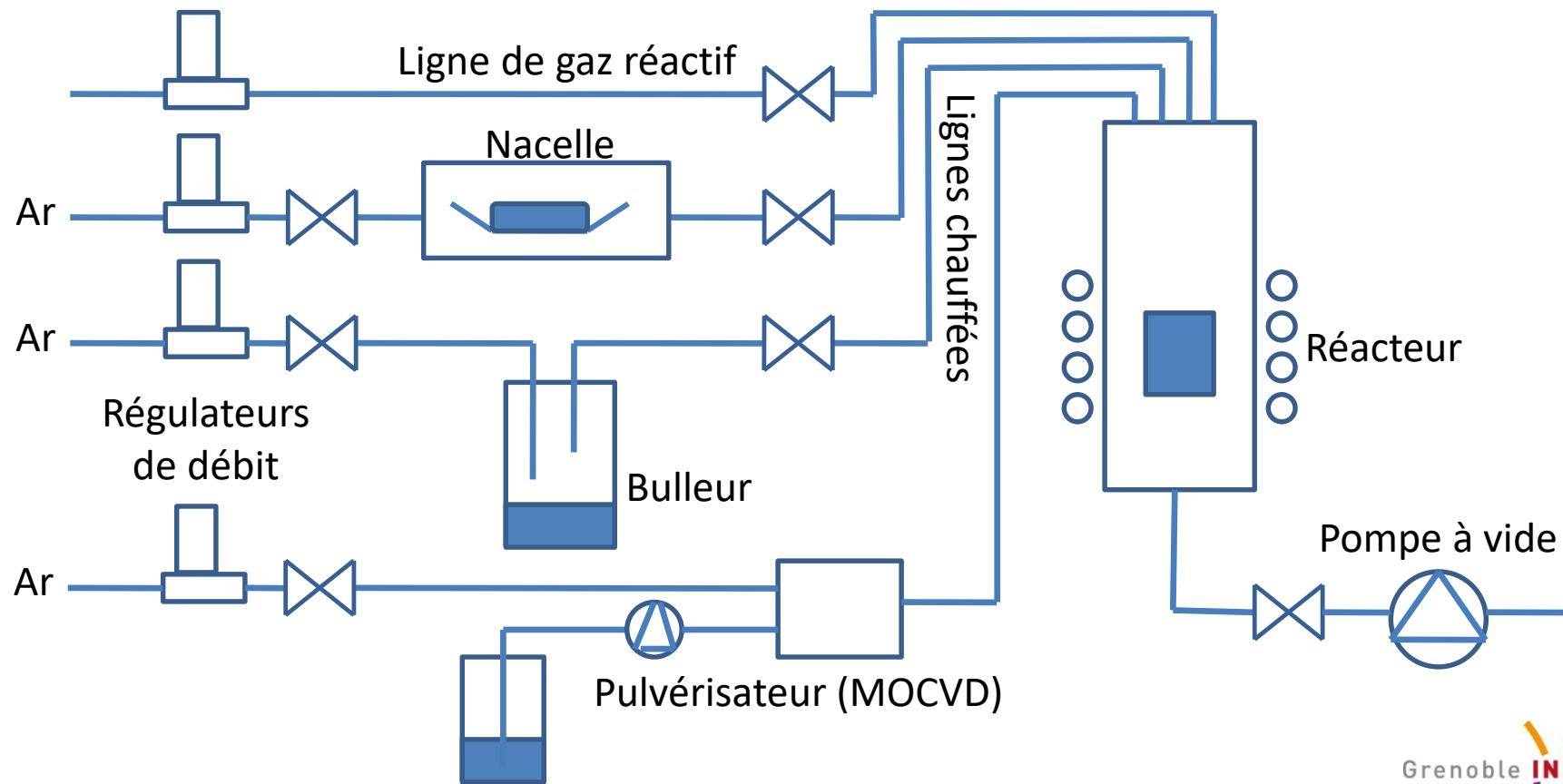


Variante avec plasma (PECVD)



Procédés CVD : apport des réactifs

La base de la CVD est l'utilisation de réactifs gazeux. Ces réactifs, sous forme pure, peuvent être liquides, solides ou gazeux. Pour les précurseurs gazeux, le transport ne pose pas de problèmes : le gaz généralement comprimé est délivré par un régulateur de débit massique (RDM ou « massflow ») directement dans le réacteur. Pour l'apport de réactifs liquides et solides, on passe généralement par un bulleur, thermo régulé ou non, et des lignes chauffées.



Procédés CVD : bulleurs

Equations pour la P_{vs}

Empirique type Arrhénius :

$$P_{sat} = B \exp\left(\frac{-Ea_{vap}}{RT}\right)$$

Empirique type Antoine :

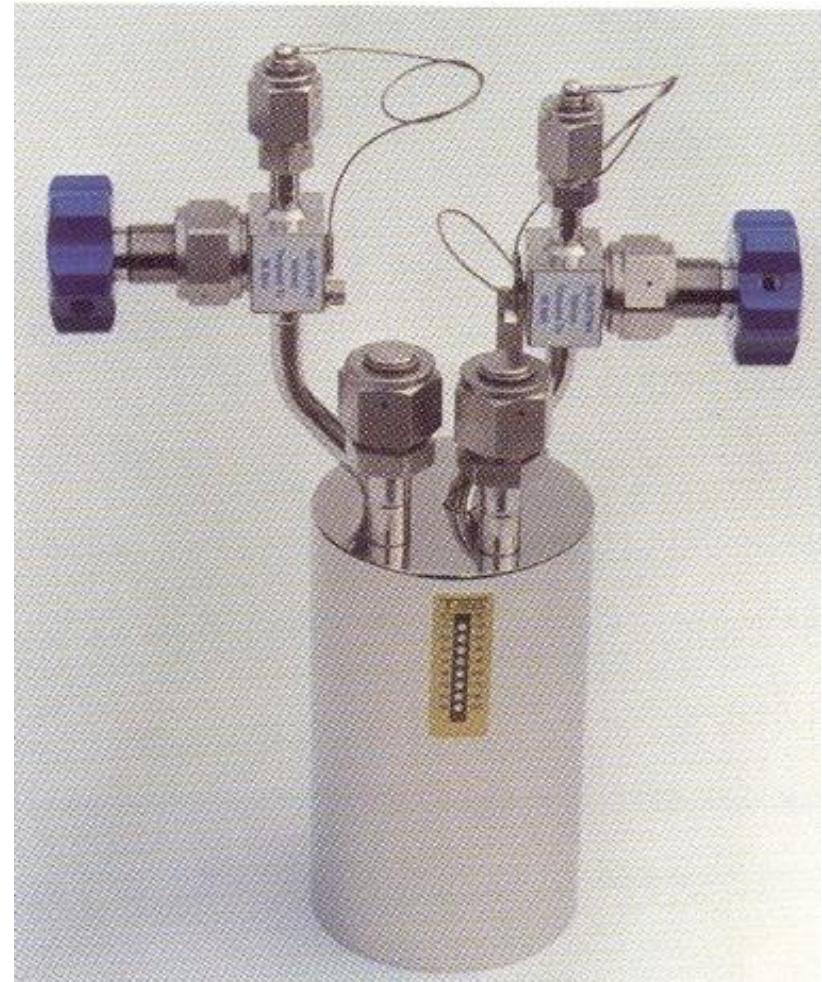
$$\log_{10}(P_{vs}) = A - \frac{B}{T + C}$$

Clapeyron (Thermodynamique) :

$$\ln \frac{P_{sat}}{P_0} = \frac{M_A L_v}{R} \left(\frac{1}{T_{eb}} - \frac{1}{T} \right)$$

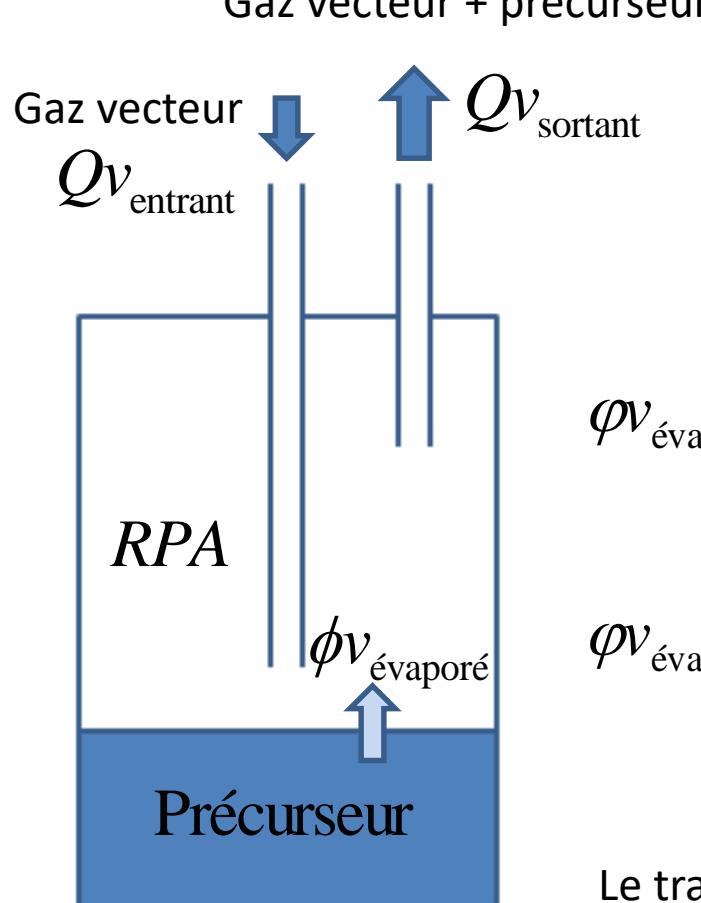
T_{eb} est prise à P_0 . La chaleur latente de vaporisation doit être constante dans la gamme de températures de vaporisation

Vue d'un bulleur typique



Flux d'évaporation depuis une surface liquide (bulleur)

On revient au transport de matière. De manière générale, la pression de vapeur saturante au dessus d'un liquide est donnée par :



$$\log_{10}(P_{\text{vs}}) = A - \frac{B}{T + C}$$

$$Qv_{\text{entrant}} + \phi v_{\text{évaporé}} = Qv_{\text{sortant}} \quad \text{Bilan volume total}$$

$$\phi v_{\text{évaporé}} = Qv_{\text{sortant}} \cdot x_{\text{précurseur}} \quad \text{Bilan précurseur}$$

$$\phi v_{\text{évaporé}} = \frac{Qv_{\text{entrant}}}{\left(1/x_{\text{précurseur}} - 1\right)} \quad \text{avec} \quad x_{\text{précurseur}} = \frac{P_{\text{sat}}}{P_{\text{tot}}}$$

$$\phi v_{\text{évaporé}} = \frac{P_{\text{sat}} Qv_{\text{entrant}}}{(P_{\text{tot}} - P_{\text{sat}})} \quad \lim \frac{P_{\text{sat}} Qv_{\text{entrant}}}{(P_{\text{tot}} - P_{\text{sat}})} = \infty$$

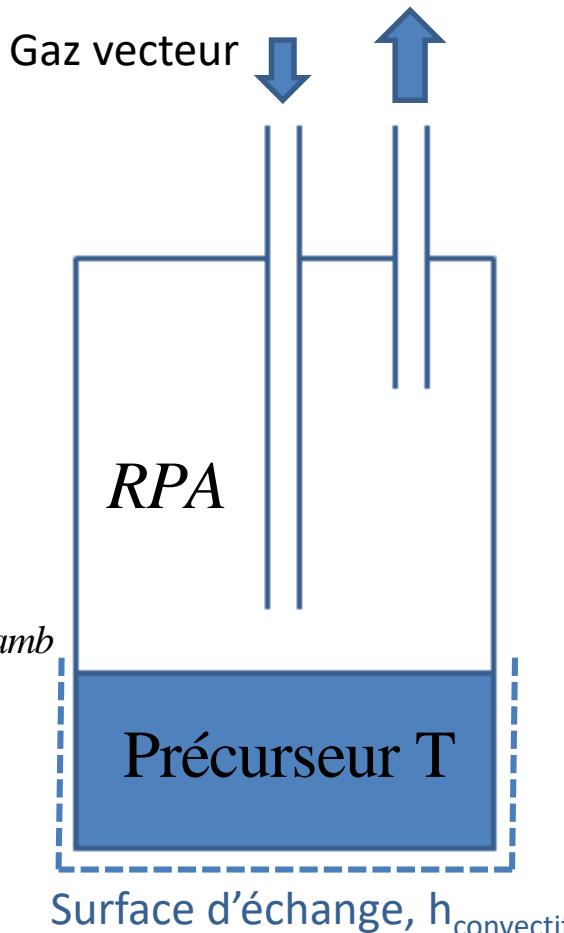
$$P_{\text{sat}} \rightarrow P_{\text{tot}}$$

Le transfert de chaleur devient limitant, c'est lui qui finit par piloter l'évaporation...

Température d'équilibre d'un bulleur

On revient au transfert de chaleur faisant un bilan thermique sur le volume de liquide : On néglige le flux thermique apporté par le gaz vecteur qui arrive à très faible pression.

Gaz vecteur + précurseur



Attention aux unités mol/s plutôt que sccm

$$h(T - T_{amb})S = \phi v_{\text{évaporé}} \cdot \Delta H_{vap} \quad \text{Bilan chaleur}$$

Or le bilan matière nous indique que :

$$\phi v_{\text{évaporé}} = \frac{P_{sat} Q v_{\text{entrant}}}{(P_{tot} - P_{sat})} \text{ avec } P_{sat} = f(\exp(T))$$

$$h(T - T_{amb})S - \frac{P_{sat} Q v_{\text{entrant}}}{(P_{tot} - P_{sat})} \cdot \Delta H_{vap} = 0$$

A trouver numériquement en faisant varier T...

Flux d'évaporation depuis une surface liquide

Parfois, on constate une limitation du flux à cause de la cinétique d'évaporation :

Equation du bulleur :

$$\phi_{\text{évaporé}} = \frac{P_{\text{sat}} Q v_{\text{entrant, mol.s}^{-1}}}{(P_{\text{tot}} - P_{\text{sat}})} \quad \text{Limite théorique maximale}$$

Equation de Hertz Knudsen (théorie cinétique des gaz) :

$$\phi_{\text{évaporé}} = A_e \frac{P - P_{\text{sat}}}{\sqrt{2\pi M_i R T}} \Rightarrow A_e \frac{1}{\sqrt{2\pi M_i R}} \left(\frac{P}{\sqrt{T_{\text{gaz}}}} - \frac{P_{\text{sat}(T_{\text{liquide}})}}{\sqrt{T_{\text{liquide}}}} \right)$$

Cas isotherme Cas non isotherme

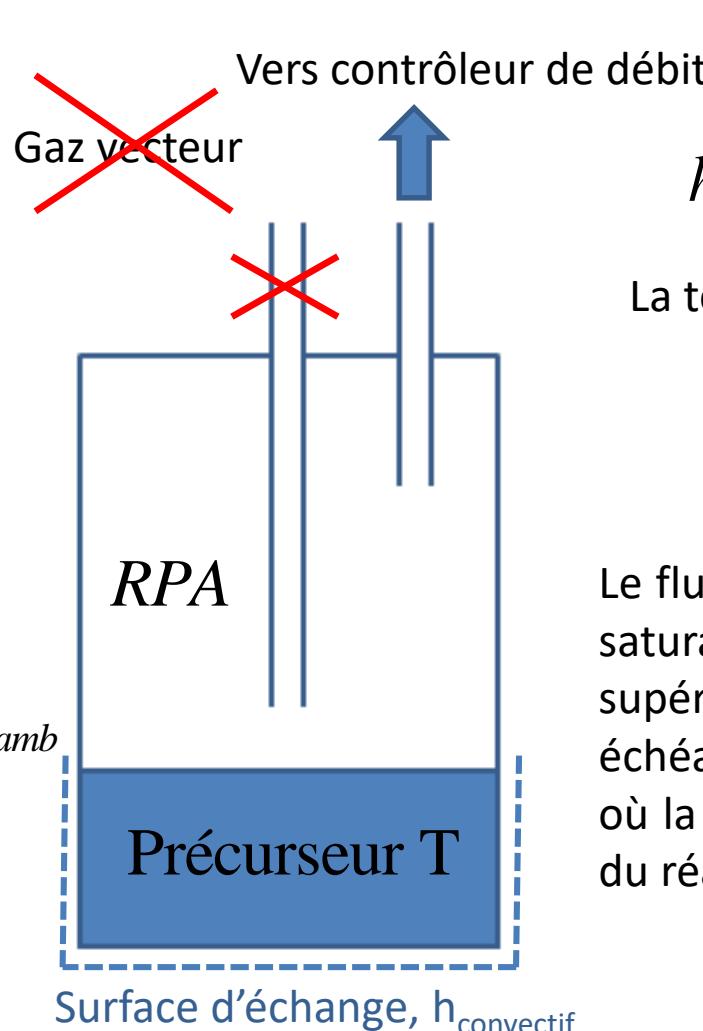
Equation de Hertz Knudsen Schrage ou Kucherov Rikenglaz (semi-empirique) :

$$\phi_{\text{évaporé}} = A_e \frac{2}{2 - (0.798)\alpha_C} \frac{1}{\sqrt{2\pi M_i R}} \left(\alpha_C \frac{P}{\sqrt{T_{\text{gaz}}}} - \alpha_E \frac{P_{\text{sat}(T_{\text{liquide}})}}{\sqrt{T_{\text{liquide}}}} \right)$$

$0 \leq \alpha_C \approx \alpha_E \leq 1$ Coefficients de condensation et d'évaporation

Température d'équilibre d'un bulleur

Si le débit évaporé est forcé via un contrôleur de débit massique



$$h(T_{amb} - T)S = \phi v_{\text{évaporé}} \cdot \Delta H_{vap} \quad \text{Bilan chaleur}$$

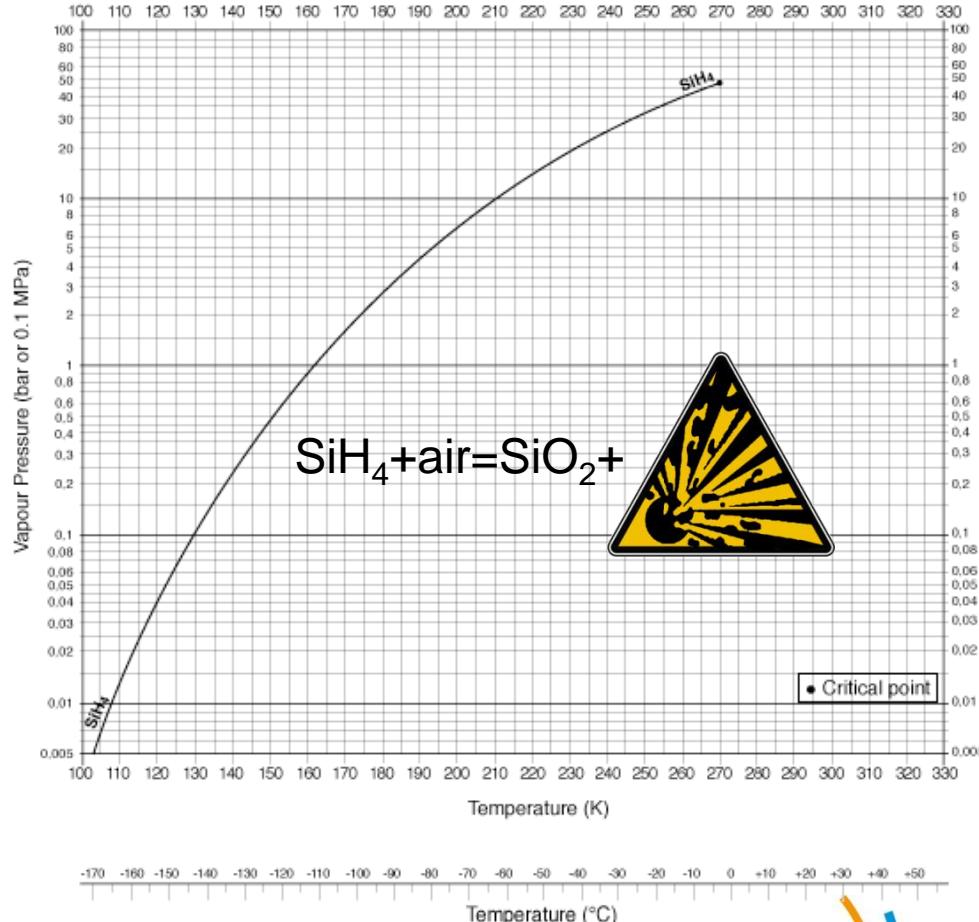
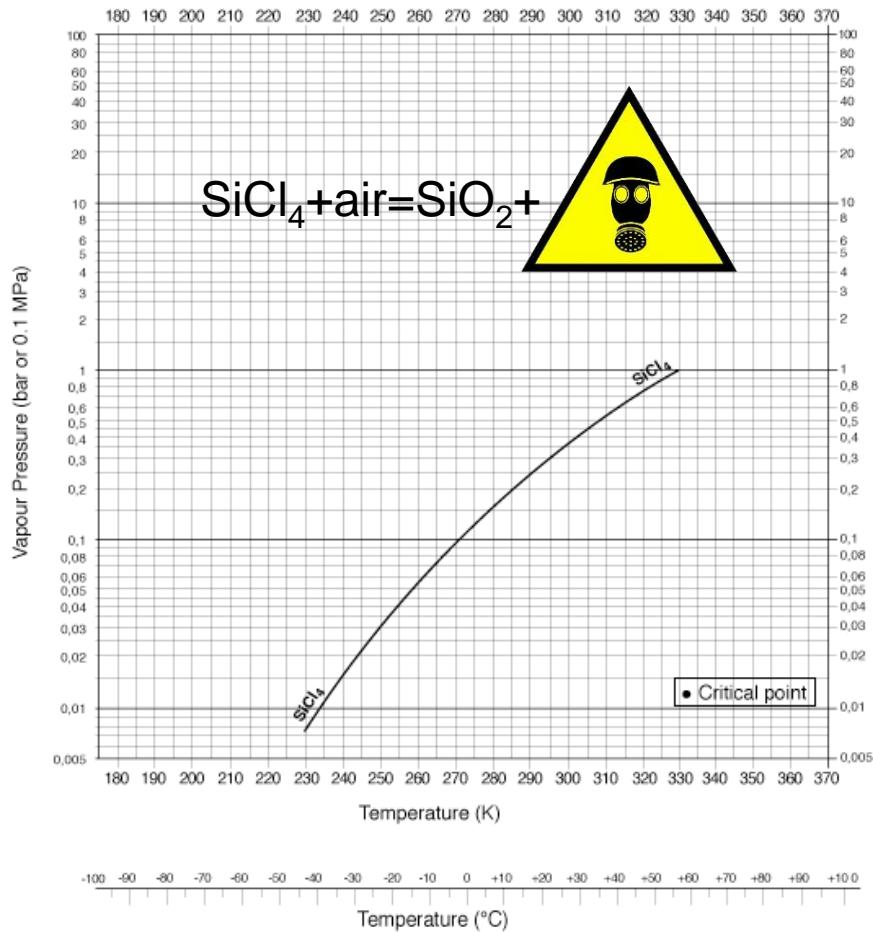
La température d'équilibre de la surface est :

$$T = T_{amb} - \frac{\phi v_{\text{évaporé}} \cdot \Delta H_{vap}}{hS}$$

Le flux peut être maintenu tant que la pression de vapeur saturante en regard du liquide dans le bulleur est supérieure à la pression dans le réacteur. Dans le cas échéant, la température du liquide s'équilibre à un point où la pression de vapeur saturante est la même que celle du réacteur.

CVD de SiC

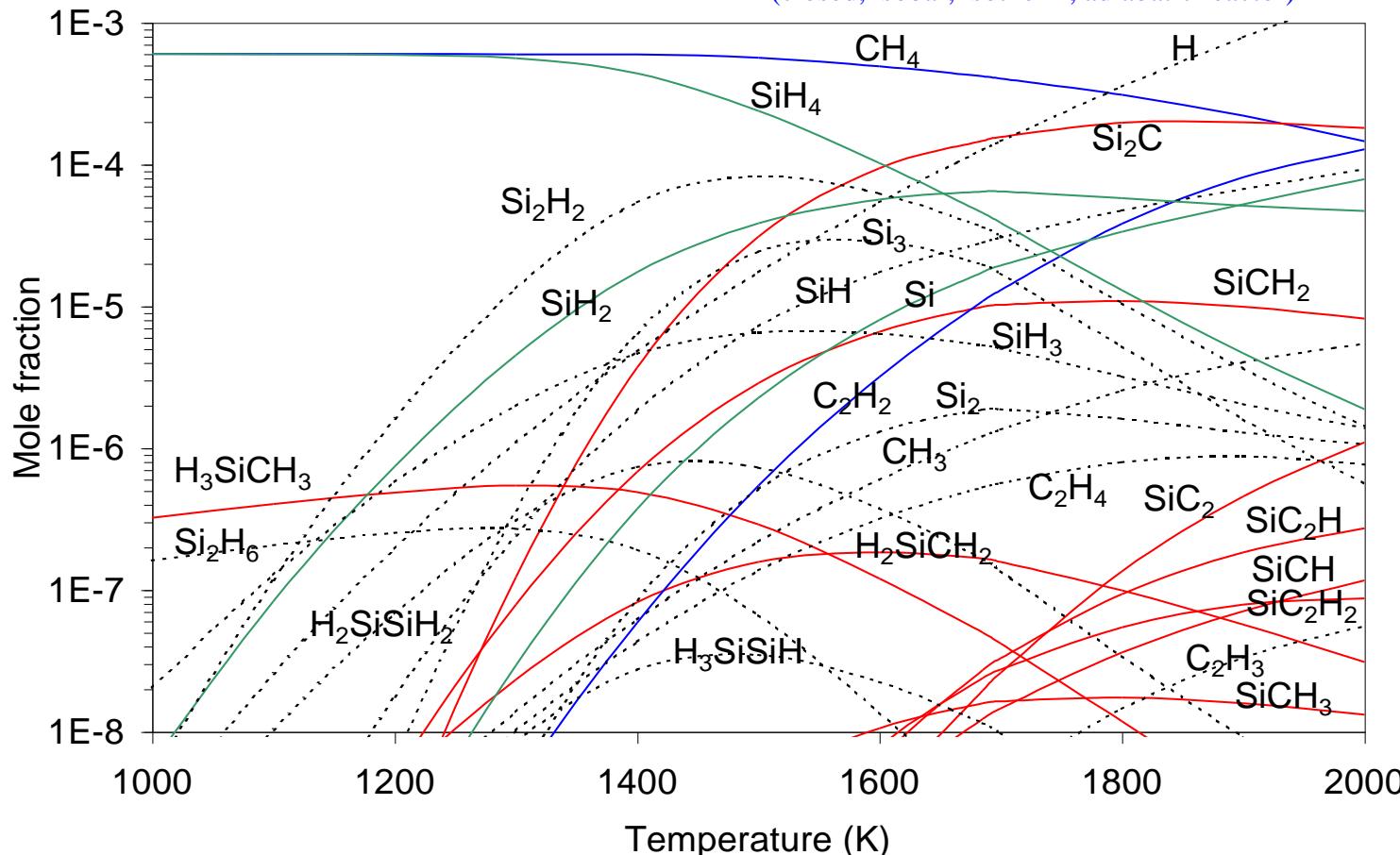
La chimie de SiC est relativement complexe suivant les précurseurs de départ. Pour le carbone, on utilise CH₄ et C₃H₈ majoritairement (gaz sous pression, facile à délivrer). Pour la source de silicium, on utilise SiH₄, SiCl₄ ou Si(CH₃)₄. SiH₄ bout à -185°C (gaz sous pression), SiCl₄ à 57.6°C (liquide) et Si(CH₃)₄ à 26.6°C (liquide).



CVD de SiC : Etude thermodynamique

THERMODYNAMICAL APPROACH

Minimization of the whole system Gibbs energy
(closed, isobar, isotherm, adiabatic reactor)



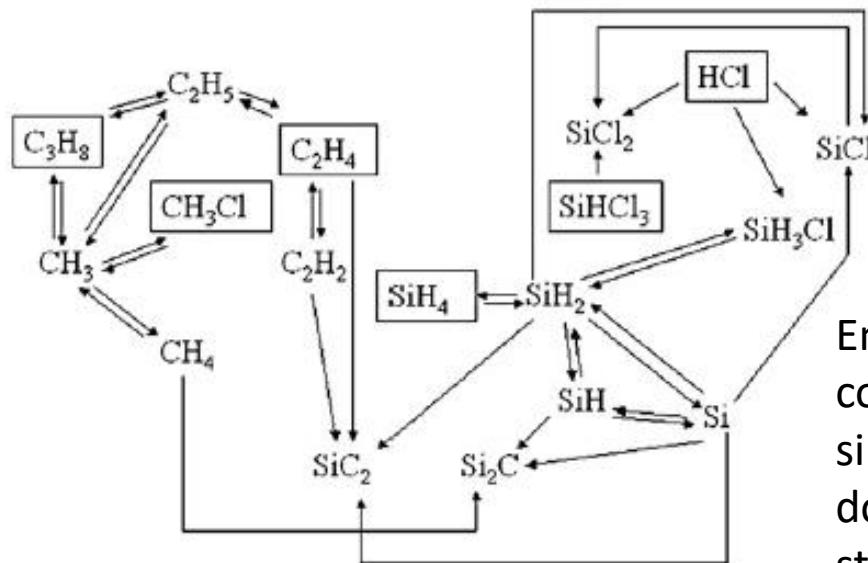
Experimental sets :

$$\begin{aligned} P &= 1 \text{ atm} & H_2 &= 0.9992 \text{ mol} \\ \text{SiH}_4 &= 6 \times 10^{-4} & C_3H_8 &= 2 \times 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

Cours de Génie de l'Elaboration des Matériaux

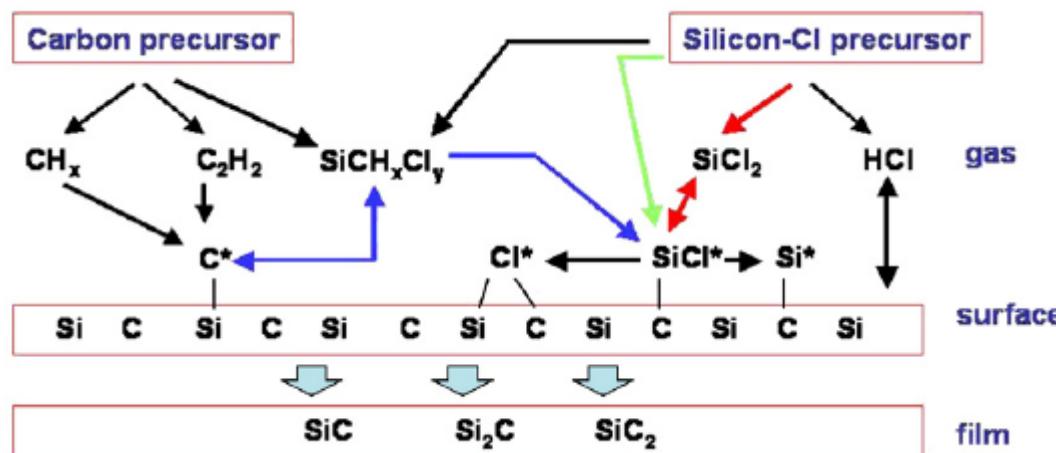
CVD de SiC : mécanisme réactionnel homogène

Surface & Coatings Technology 201 (2007) 8825–8829



En fonction du rapport C/Si, la CVD de SiC peut conduire à des phases riches en carbone ou en silicium, le contrôle fin de cette variable est donc nécessaire pour l'élaboration de couches stœchiométriques de bonne qualité.

Fig. 2. Gas phase kinetic scheme.



CVD de SiC : mécanisme réactionnel homogène

Surface & Coatings Technology 201 (2007) 8825–8829

Gas phase kinetic for SiC crystal growth; $K=A \cdot T^b \cdot e^{-E/RT}$, with parameters coherent with rates in [mol/cm³/s], gas concentrations in [mol/cm³] and activation energy in [cal/mol]

| Reaction | | Log ₁₀ A | β | Ea [cal/mol] | Reference |
|---|---|---------------------|---------|--------------|-----------|
| 2H+M=H ₂ +M | R | 18.73 | -1.3 | 0 | [5] |
| C ₃ H ₈ =C ₂ H ₅ +CH ₃ | R | 22.42 | -1.8 | 88,693.72 | [5] |
| C ₂ H ₅ =C ₂ H ₄ +H | F | 10.8 | 0.4 | 39,200 | Modified |
| C ₂ H ₄ +H=C ₂ H ₅ | F | 8.92 | 1.49 | 991.513 | Modified |
| C ₂ H ₄ =C ₂ H ₂ +H ₂ | R | 26.5 | -3.5 | 88,759.29 | [5] |
| CH ₄ =CH ₃ +H | R | 16.92 | 0 | 103,810 | [5] |
| CH ₃ +H ₂ =CH ₄ +H | R | 2.361 | 3.12 | 8711 | [5] |
| 2CH ₃ =C ₂ H ₅ +H | R | 21.06 | 0 | 26,377.4 | Modified |
| CH ₄ +CH ₃ =C ₂ H ₅ +H ₂ | R | 13.01 | 0 | 22,850 | [5] |
| SiHCl ₃ =SiCl ₂ +HCl | F | 14.64 | 0 | 73,683.9 | Modified |
| SiH ₄ =SiH ₂ +H ₂ | R | 28.2 | -4.79 | 60,450.0 | [5] |
| Si+H ₂ =SiH ₂ | R | 12.08 | 0.5 | 0 | Modified |
| SiH ₂ +H=SiH+H ₂ | R | 14.05 | 0 | 15,000 | [5] |
| Si+H=SiH | F | 13.3 | 0 | 20,000 | [5] |
| SiH=Si+H | F | 6.18 | 0 | 32,135 | [5] |
| 2Si+CH ₄ =Si ₂ C+2H ₂ | F | 19.75 | 0.23 | 5000 | [5] |
| 2SiH+CH ₄ =Si ₂ C+3H ₂ | F | 21.3 | 0 | 0 | [5] |
| Si+C ₂ H ₂ =SiC ₂ +H ₂ | F | 15.1 | 0 | 30,000 | [5] |
| SiH ₂ +C ₂ H ₄ =SiC ₂ +3H | F | 13.35 | 0 | 0 | [5] |
| Si+HCl=SiCl+H | F | 15.4 | -0.2 | 38,510 | [5] |
| SiCl+HCl=SiCl ₂ +H | F | 12.75 | 0 | 17,190 | [5] |
| SiH ₃ Cl=HCl+SiH ₂ | R | 14.99 | 0 | 76,000 | [5] |
| SiH ₂ +HCl=SiCl+3H | F | 13.27 | 0 | 16,090 | Modified |
| CH ₃ Cl+H ₂ =CH ₃ +HCl | F | 15.1 | 0 | 75,000 | Modified |

Gas reactions are equilibrium (R) or forward (F). Reaction constants obtained by previous models or modified.

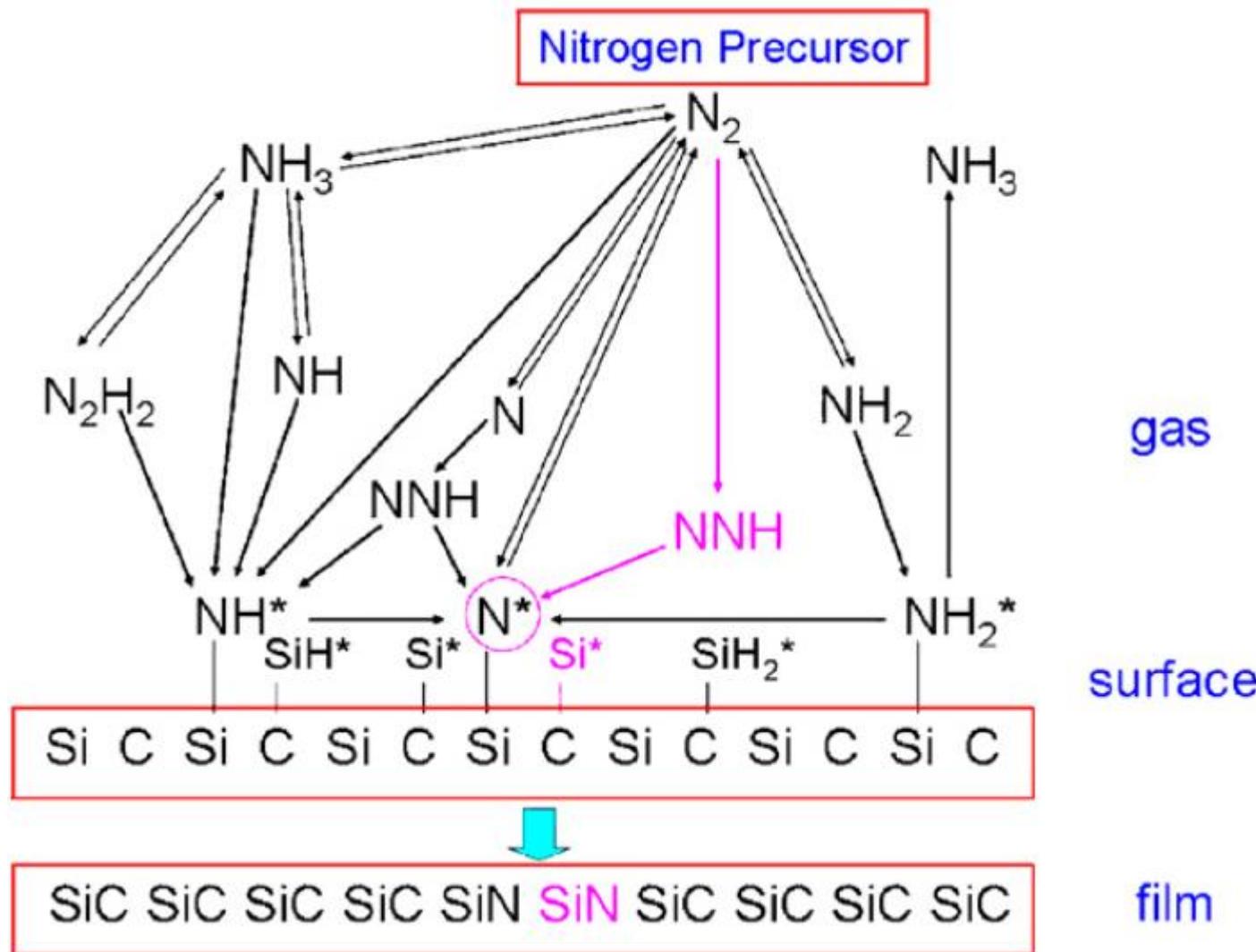
Création des principaux précurseurs de Silicium

24 réactions homogènes

Le carbone est en excès (C/Si = 1.75), CH₄ est la principale source de carbone.

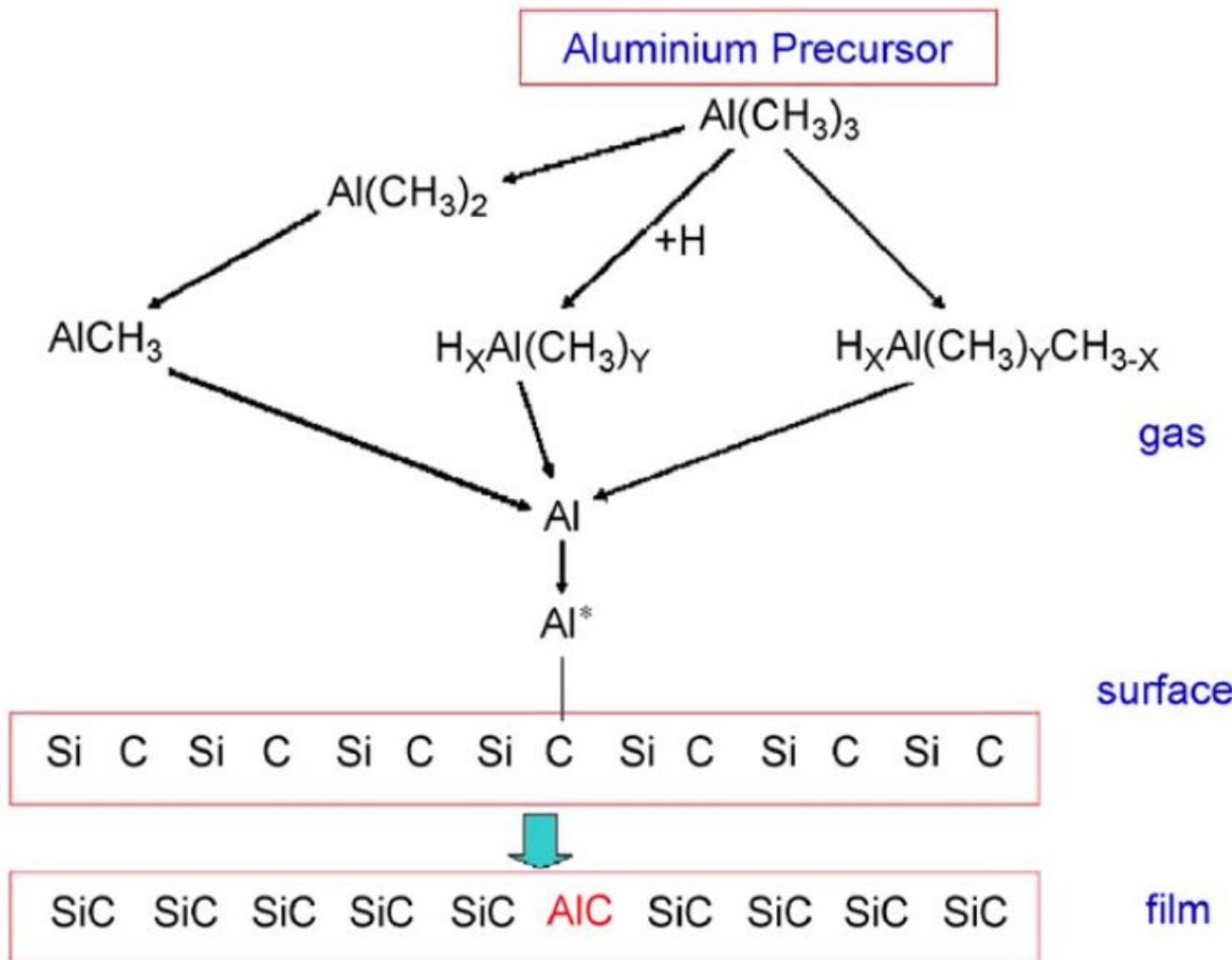
CVD de SiC : mécanisme de dopage n

A. Fiorucci et al. / Journal of Crystal Growth 303 (2007) 345–348



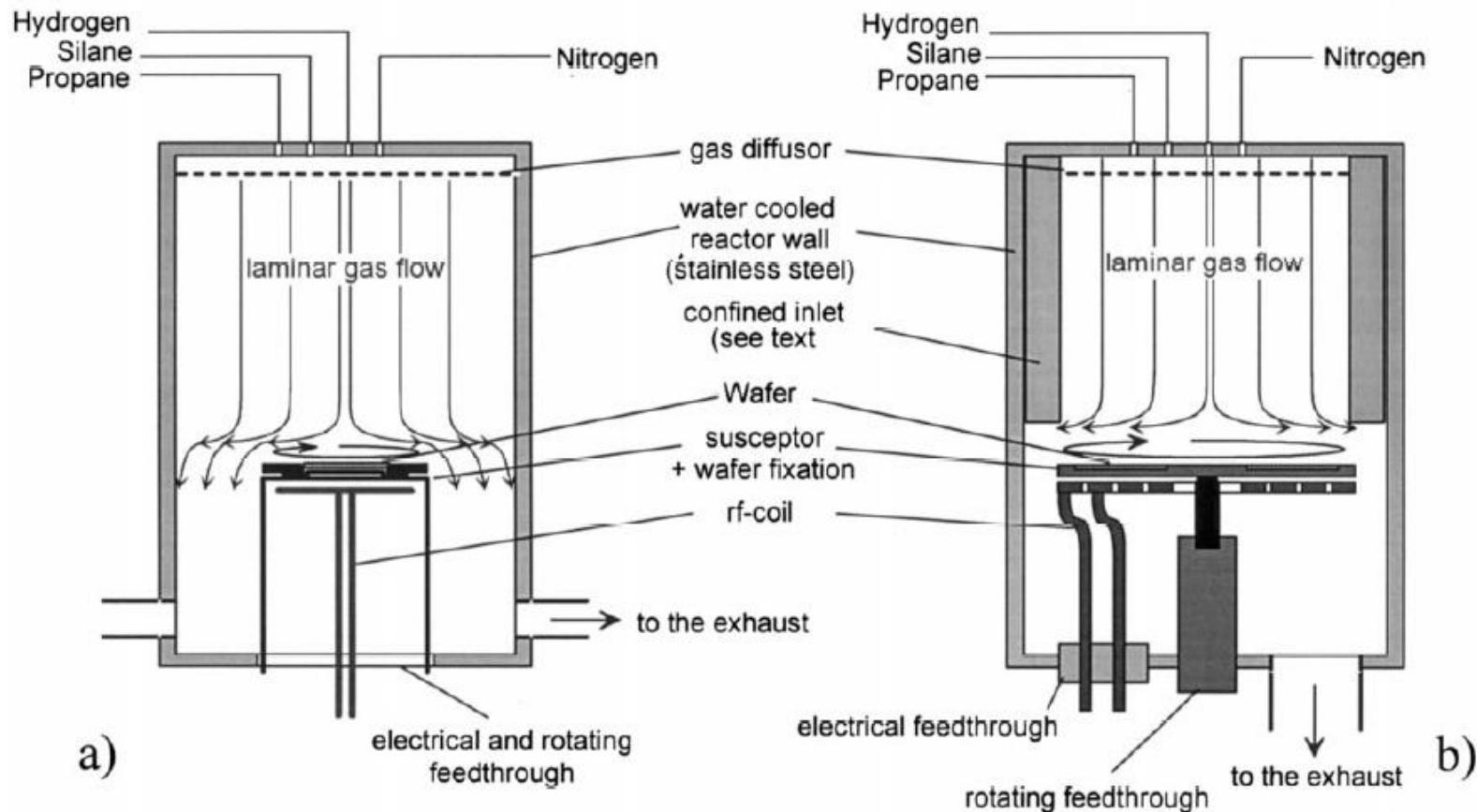
CVD de SiC : mécanisme de dopage p

A. Fiorucci et al. / Journal of Crystal Growth 303 (2007) 349–351



CVD de SiC : Réacteur vertical mur froid

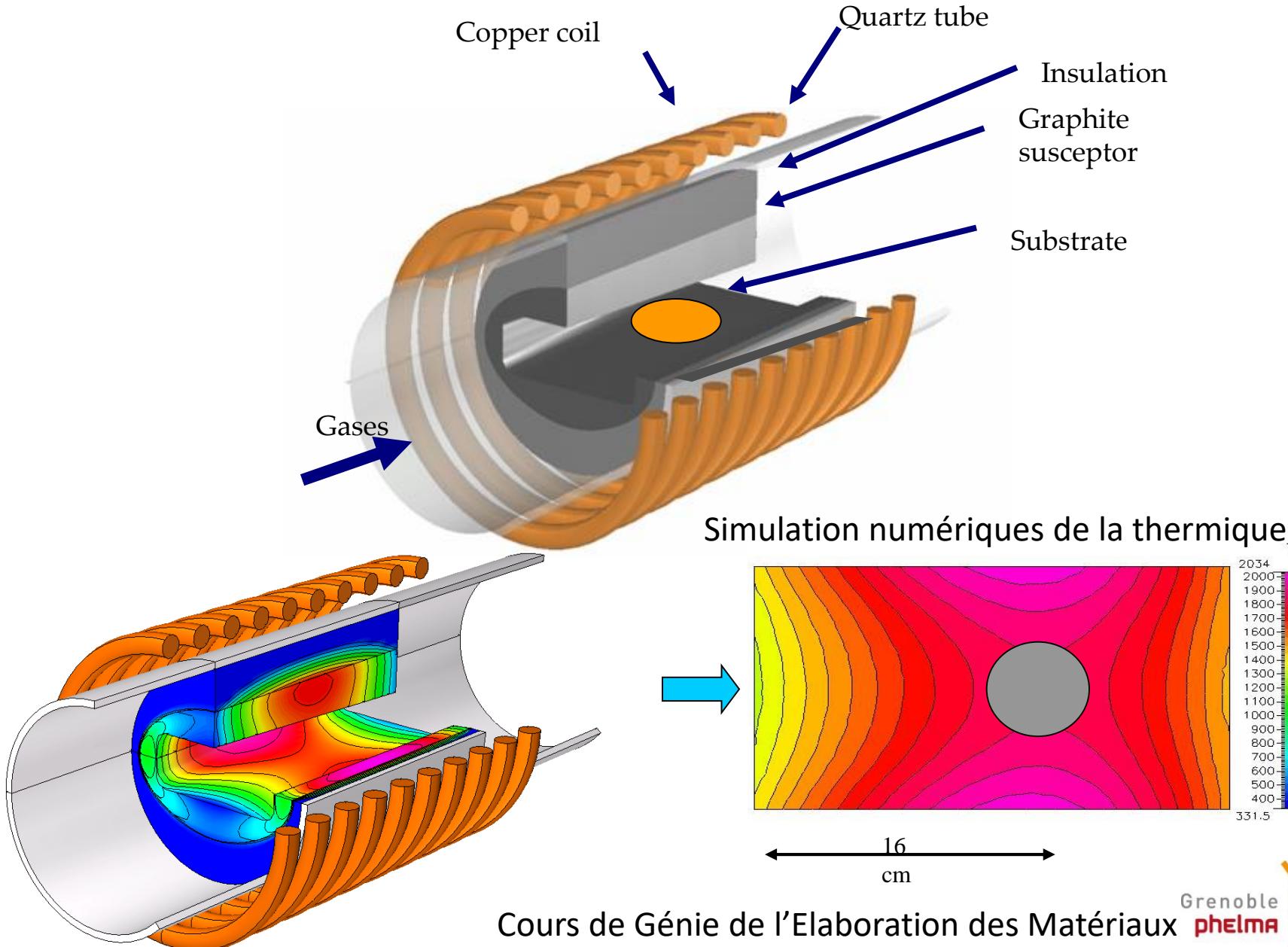
R. Rupp et al. / Materials Science and Engineering B61–62 (1999) 125–129



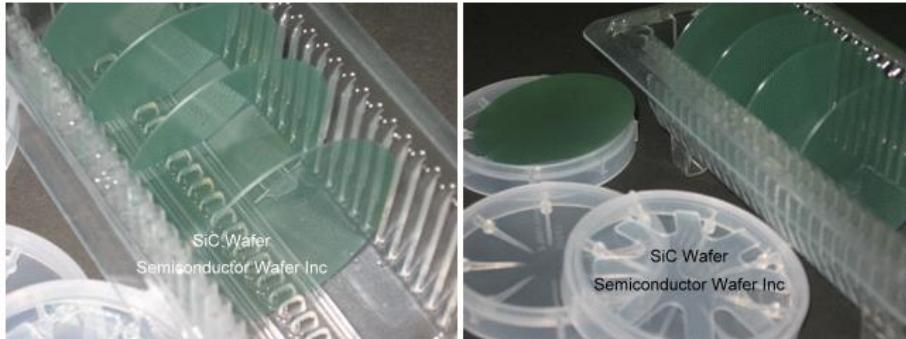
Sketch of the two epi reactor concepts described in this paper: a) single wafer system (SWS); b) multi wafer system (MWS)

CVD de SiC : Réacteurs horizontal mur chaud

J. Meziere et al. / Journal of Crystal Growth 267 (2004) 436–451



Semiconductor Wafer, Inc. (SWI) provides high quality SiC wafer (Silicon Carbide) to electronic and optoelectronic industry . SiC wafer is a next generation semiconductor material , with unique electrical properties and excellent thermal properties , compared to silicon wafer and gallium arsenide wafer , SiC is more suitable for high temperature and high power device . SiC wafer can be supplied in diameter 2 inch , both 4-H or 6-H polytype N-type , Nitrogen doped , and Si face polished . Please contact us for more information .



SIC wafer

A promotional image for Cree. At the top, there are five categories: Lighting, LED Components & Modules, LED Chips & Materials, Power, and RF. Below the categories, a large green LED chip is shown being processed on a conveyor belt. A red circle on the left contains the text "Get the Cree SiC Advantage" and "High-quality Silicon Carbide materials for high-performance applications".

CREE

Lighting LED Components & Modules LED Chips & Materials Power RF

Get the Cree SiC Advantage

High-quality Silicon Carbide materials for high-performance applications

CVD d'AIN

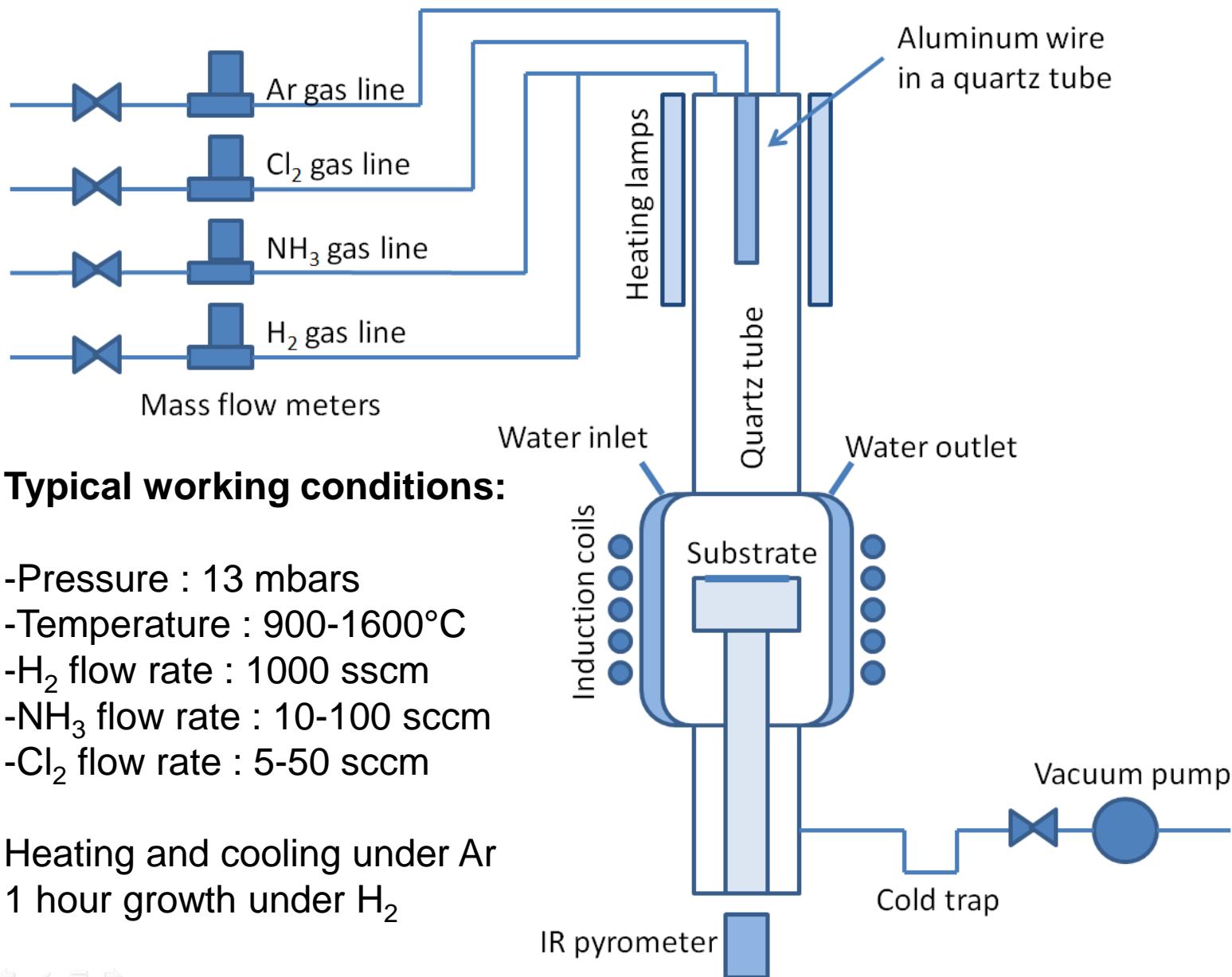
La chimie d'AIN est également assez complexe. La source typique d'azote est l'ammoniac, et la source d'aluminium doit être un organométallique introduisant peu de contaminants dans les cristaux. Les plus répandus sont $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ et AlCl_3 . Le TMA ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$) risque de provoquer une chimie carbonée. On préférera donc utiliser AlCl_3 comme gaz précurseur. Problème : AlCl_3 n'est pas commode à vaporiser depuis une source (pression de vapeur trop basse), et attaque le quartz à haute température en se transformant en AlCl .

La solution retenue est donc la suivante : AlCl_3 (comme beaucoup d'autres composés de F, I, et Br) est généré *in situ* par un chlorurateur « tiède » (500-700°C) puis injecté dans un réacteur à murs froids en quartz. La température du suscepteur va de 1000°C à 1600°C typiquement.

La CVD d'AIN est beaucoup moins mature que celle de SiC, et l'application actuelle visée est celle de substrats pour la fabrication de diodes UV. La recherche est encore très active sur ce sujet. Le fait que le sujet de recherche soit relativement récent entraîne une quasi-absence de substrats AlN. Les études se portent naturellement sur l'hétéro-épitaxie sur saphir (peu onéreux) et sur SiC 6H (le moins cher).

Enfin AlN et SiC ont tendance à se couvrir d'une couche d'oxyde amorphe qu'il faut systématiquement graver avant dépôt (H_2 ou HCl 10 minutes à 1100°C).

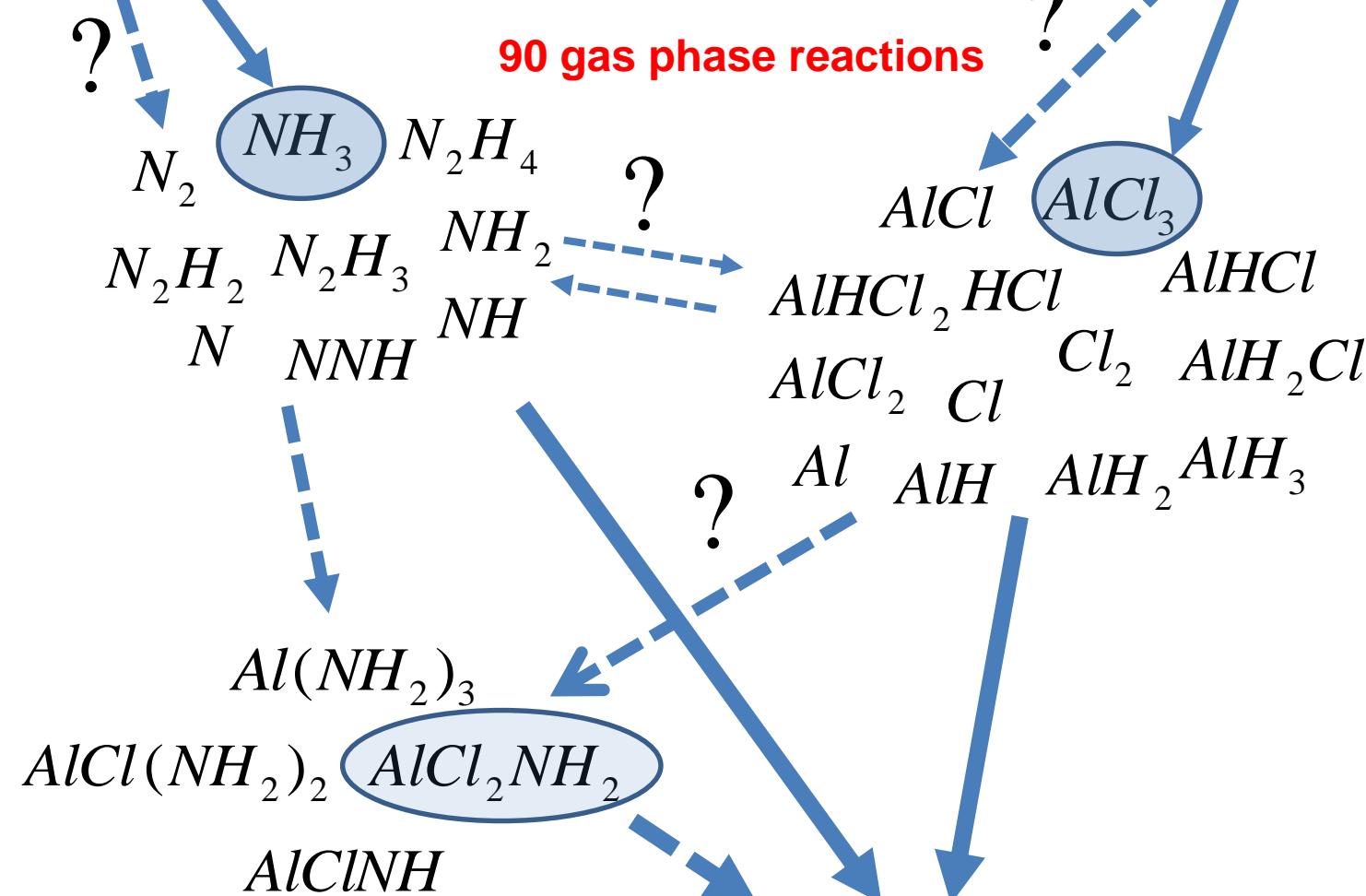
HTCVD Process



From NH₃ bottle

Al-Cl-N-H system

From aluminum chlorination



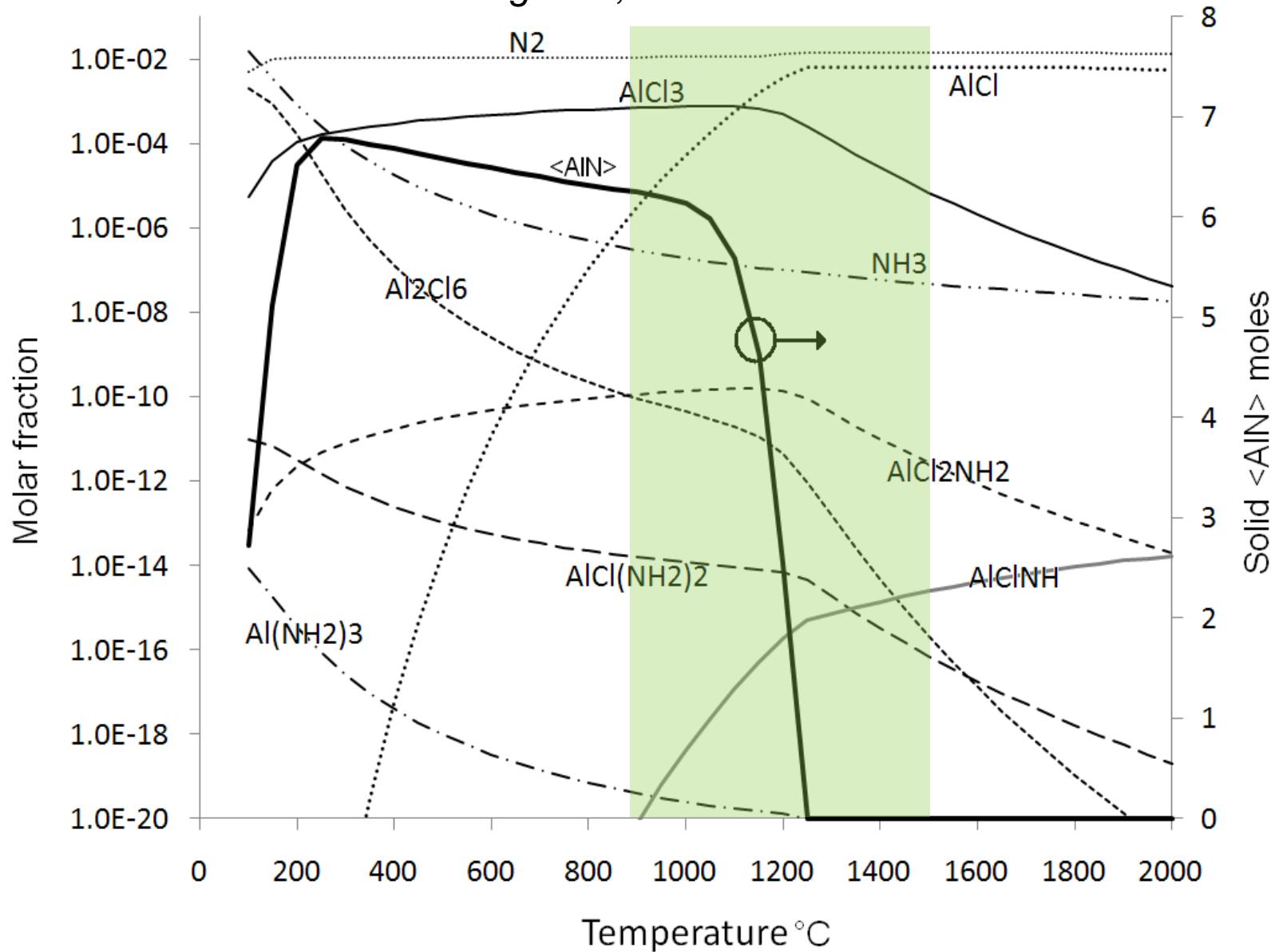
Mix between thermodynamic
and kinetic issues

$N(S)$ $Al(S)$
 $AlN(B)$

20 Surface
reactions

CVD d'AlN : thermodynamique

1000 moles H_2 , 30 moles NH_3 and 7 moles $AlCl_3$ at 1333 Pa,
Factsage 6.0, SGTE Database



CVD d'AlN : chimie homogène : pyrolyse d'AlCl₃

Swihart et al. 2003

| Equation | Notes | Apf | nf | mf | (Ea/R)f |
|-----------------------|---------------------|------------|------|----|---------|
| AlHCl2+H<->AlHCl+HCl | Al TST | 345000000 | 1.64 | 0 | 10610 |
| AlHCl2+H<->AlCl2+H2 | Al TST | 125000000 | 1.78 | 0 | 318 |
| AlCl3+H<->AlCl2+HCl | Al TST | 776000000 | 1.63 | 0 | 10321 |
| AlH3+Cl<->AlH2+HCl | Al Barrierless | 4750000000 | 1.5 | 0 | 0 |
| AlH3+H<->AlH2+H2 | Al barrierless | 4750000000 | 1.5 | 0 | 0 |
| AlH2Cl+H<->AlHCl+H2 | Al barrierless | 3170000000 | 1.5 | 0 | 0 |
| AlH2Cl+Cl<->AlHCl+HCl | Al barrierless | 3170000000 | 1.5 | 0 | 0 |
| AlHCl2+Cl<->AlCl2+HCl | Al barrierless | 1580000000 | 1.5 | 0 | 0 |
| AlHCl+Cl2<->AlHCl2+Cl | Al barriless | 1000 | 3 | 0 | 0 |
| AlCl2+Cl2<->AlCl3+Cl | Al barrierless | 1000 | 3 | 0 | 0 |
| AlH2+HCl<->AlH2Cl+H | Al barrierless | 500 | 3 | 0 | 0 |
| AlCl2+HCl<->AlCl3+H | Al radical molecule | 152 | 3.1 | 0 | 3031 |
| AlHCl+HCl<->AlHCl2+H | Al radical molecule | 260 | 3.02 | 0 | 2117 |
| AlCl2+H2<->AlHCl2+H | Al radical molecule | 5000 | 2.93 | 0 | 9058 |
| AlH+H<->Al+H2 | Al radical atom | 1E+013 | 0 | 0 | 0 |
| AlH+Cl<->AlCl+H | Al radical atom | 1E+013 | 0 | 0 | 0 |
| AlH+Cl<->Al+HCl | Al radical atom | 1E+013 | 0 | 0 | 0 |
| AlH2+H<->AlH+H2 | Al radical atom | 2E+013 | 0 | 0 | 0 |
| AlH2+Cl<->AlH+HCl | Al radical atom | 2E+013 | 0 | 0 | 0 |
| AlHCl+H<->AlCl+H2 | Al radical atom | 1E+013 | 0 | 0 | 0 |
| AlHCl+Cl<->AlCl+HCl | Al radical atom | 1E+013 | 0 | 0 | 0 |
| Al+HCl<->AlCl+H | Al bimolecular | 927000000 | 1.5 | 0 | -326 |
| AlCl+HCl<->AlCl2+H | Al bimolecular | 0.0475 | 3.98 | 0 | 7734 |
| AlCl+HCl<->AlCl2+H | Al bimolecular | 95500 | 2.55 | 0 | 15970 |
| AlH2+M<->AlH+H+M | Al unimolecular | 1.46E+015 | 0 | 0 | 23376 |
| AlHCl+M<->AlCl+H+M | Al unimolecular | 4.94E+015 | 0 | 0 | 17284 |
| AlCl2+M<->AlCl+Cl+M | Al unimolecular | 1.92E+014 | 0 | 0 | 32291 |
| AlH3+M<->AlH+H2+M | Al unimolecular | 1.48E+013 | 0 | 0 | 30756 |
| AlH2Cl+M<->AlH+HCl+M | Al unimolecular | 3.6E+014 | 0 | 0 | 37351 |
| AlH2Cl+M<->AlCl+H2+M | Al unimolecular | 4.47E+013 | 0 | 0 | 37840 |
| AlH2Cl+M<->AlHCl+H+M | Al unimolecular | 2.08E+015 | 0 | 0 | 42523 |
| AlHCl2+M<->AlCl+HCl+M | Al unimolecular | 1.63E+012 | 0 | 0 | 33016 |
| AlCl3+M<->AlCl2+Cl+M | Al unimolecular | 1.7E+015 | 0 | 0 | 54788 |
| Al+H+M<->AlH+M | Al unimolecular | 1.6E+017 | 0.34 | 0 | 0 |
| Al+Cl+M<->AlCl+M | Al unimolecular | 1.2E+017 | 0.2 | 0 | 0 |

Réaction possible si H radicalaire

35 réactions chimiques assez lentes à température moyenne (1500°C).

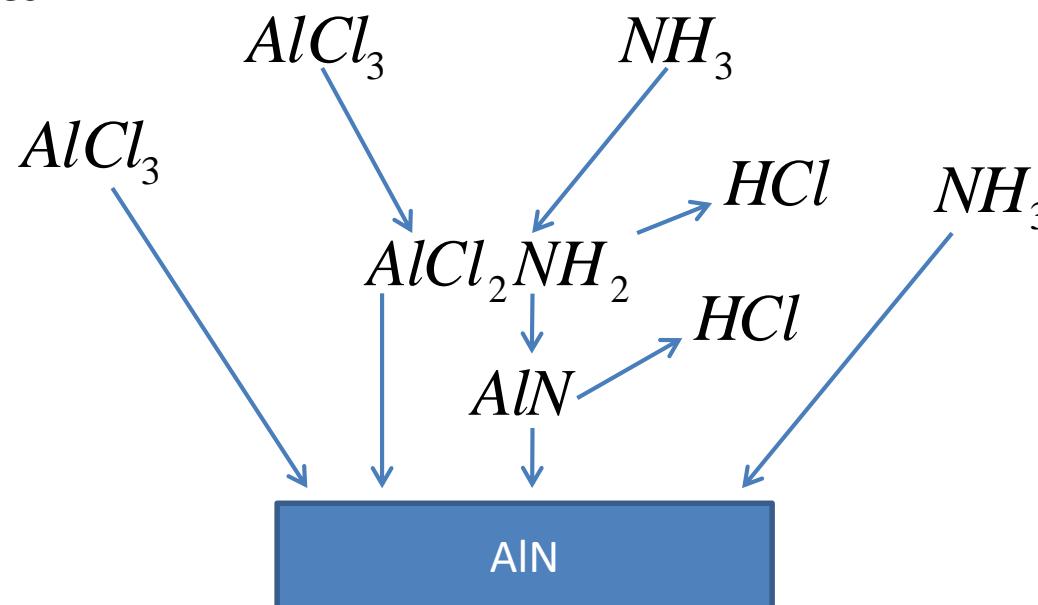
Réaction à cinétique très limitante

CVD d'AlN : chimie homogène : AlCl₃+NH₃

| Equation | Notes | Apf | nf | mf | (Ea/R)f | Apb | nb | mb | (Ea/R)b |
|--|---------------|---------------|------|----|---------|-----------|----|----|---------|
| AlCl(NH ₂) ₂ +NH ₃ <->Al(NH ₂) ₃ +HCl | Hypothesis Al | 3880000000000 | 0 | 0 | 9301 | | | | |
| AlCl ₂ NH ₂ +NH ₃ <->AlCl(NH ₂) ₂ +HCl | Hypothesis Al | 3880000000000 | 0 | 0 | 9301 | | | | |
| AlCl ₂ NH ₂ <->AlClNH+HCl | Allendorf | 1E+018 | 0 | 0 | 38902 | | | | |
| AlCl ₃ +NH ₃ <->AlCl ₂ NH ₂ +HCl | hypothesys Al | 421000000000 | 0 | 0 | 4198 | | | | |
| H+Cl+M<->HCl+M | Allendorf | 7.2E+021 | -2 | 0 | 0 | 7.9E+025 | -3 | 0 | 53598 |
| 2Cl+M<->Cl ₂ +M | Allendorf | 2E+014 | 0 | 0 | -901 | | | | |
| H+HCl<->Cl+H ₂ | Allendorf | 1.69E+013 | 0 | 0 | 2082 | 2.95E+013 | 0 | 0 | 2567 |
| Cl ₂ +H<->Cl+HCl | Allendorf | 8.6E+013 | 0 | 0 | 590 | | | | |
| 2H+H ₂ <->2H ₂ | Allendorf | 9.7E+016 | -0.6 | 0 | 0 | 8.8E+014 | 0 | 0 | 48364 |
| H ₂ +M<->2H+M | Allendorf | 2.2E+014 | 0 | 0 | 48364 | 6.53E+017 | -1 | 0 | 0 |

Réactions rapides

L'étude cinétique homogène montre qu'il est probable que le système se limite à 7 réactions chimiques.



CVD d'AIN : chimie hétérogène

| Equation | Notes | Type | Apf | nf | (Ea/R)f | Apb | nb | (Ea/R)b |
|--|-------|------|-----------|-----|---------|-----------|-----|---------|
| N+AL(S)<->N(S) | | (FR) | 737000000 | 0.5 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| AL+N(S)<->ALN(B)+AL(S) | | (FR) | 530000000 | 0.5 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ALCL+N(S)<->ALN(B)+AL(S)+CL | | (FR) | 349000000 | 0.5 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ALH+N(S)<->ALN(B)+AL(S)+H | | (FR) | 521000000 | 0.5 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| NH+AL(S)<->N(S)+H | | (FR) | 712000000 | 0.5 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| NH2+AL(S)<->N(S)+H2 | | (FR) | 689000000 | 0.5 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ALCL2+N(S)<->ALN(B)+AL(S)+CL2 | | (FR) | 278000000 | 0.5 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| NH3+AL(S)<->N(S)+H2+H | | (FR) | 668000000 | 0.5 | 8654 | 0 | 0 | 0 |
| ALCL3+N(S)<->ALN(B)+AL(S)+CL+CL2 | | (FR) | 238500000 | 0.5 | 7700 | 0 | 0 | 0 |
| ALHCL2+N(S)<->ALN(B)+AL(S)+HCL+CL | | (FR) | 277000000 | 0.5 | 5000 | 0 | 0 | 0 |
| ALH2CL+N(S)<->ALN(B)+AL(S)+HCL+H | | (FR) | 343000000 | 0.5 | 5000 | 0 | 0 | 0 |
| ALH2+N(S)<->ALN(B)+AL(S)+H2 | | (FR) | 512000000 | 0.5 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ALCL2NH2+AL(S)<->ALN(B)+AL(S)+2HCL | | (FR) | 258000000 | 0.5 | 5100 | 0 | 0 | 0 |
| ALCL2NH2+N(S)<->ALN(B)+N(S)+2HCL | | (FR) | 258000000 | 0.5 | 5100 | 0 | 0 | 0 |
| ALCLNH+AL(S)<->ALN(B)+AL(S)+HCL | | (FR) | 313000000 | 0.5 | 0 | 456000000 | 0.5 | 1000000 |
| ALCLNH+N(S)<->ALN(B)+N(S)+HCL | | (FR) | 313000000 | 0.5 | 0 | 456000000 | 0.5 | 1000000 |
| ALCL(NH2)2+AL(S)<->ALN(B)+AL(S)+NH2... | | (FR) | 283000000 | 0.5 | 5000 | 0 | 0 | 0 |
| ALCL(NH2)2+N(S)<->ALN(B)+N(S)+NH2+... | | (FR) | 283000000 | 0.5 | 5000 | 0 | 0 | 0 |
| AL(NH2)3+AL(S)<->ALN(B)+AL(S)+2NH2+... | | (FR) | 318000000 | 0.5 | 5000 | 0 | 0 | 0 |
| AL(NH2)3+N(S)<->ALN(B)+N(S)+2NH2+H2 | | (FR) | 318000000 | 0.5 | 5000 | 0 | 0 | 0 |

Croissance

Gravure

Les énergies d'activation sont déterminées par fit sur des données Expérimentales du SIMaP.

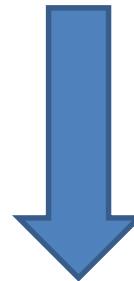
CVD d'AIN : chimie hétérogène

Complete mechanism:

- 20 surface reactions
- 90 gas phase reactions
- 29 species

**Kinetic mechanism
analysis**

**Thermodynamic
analysis**

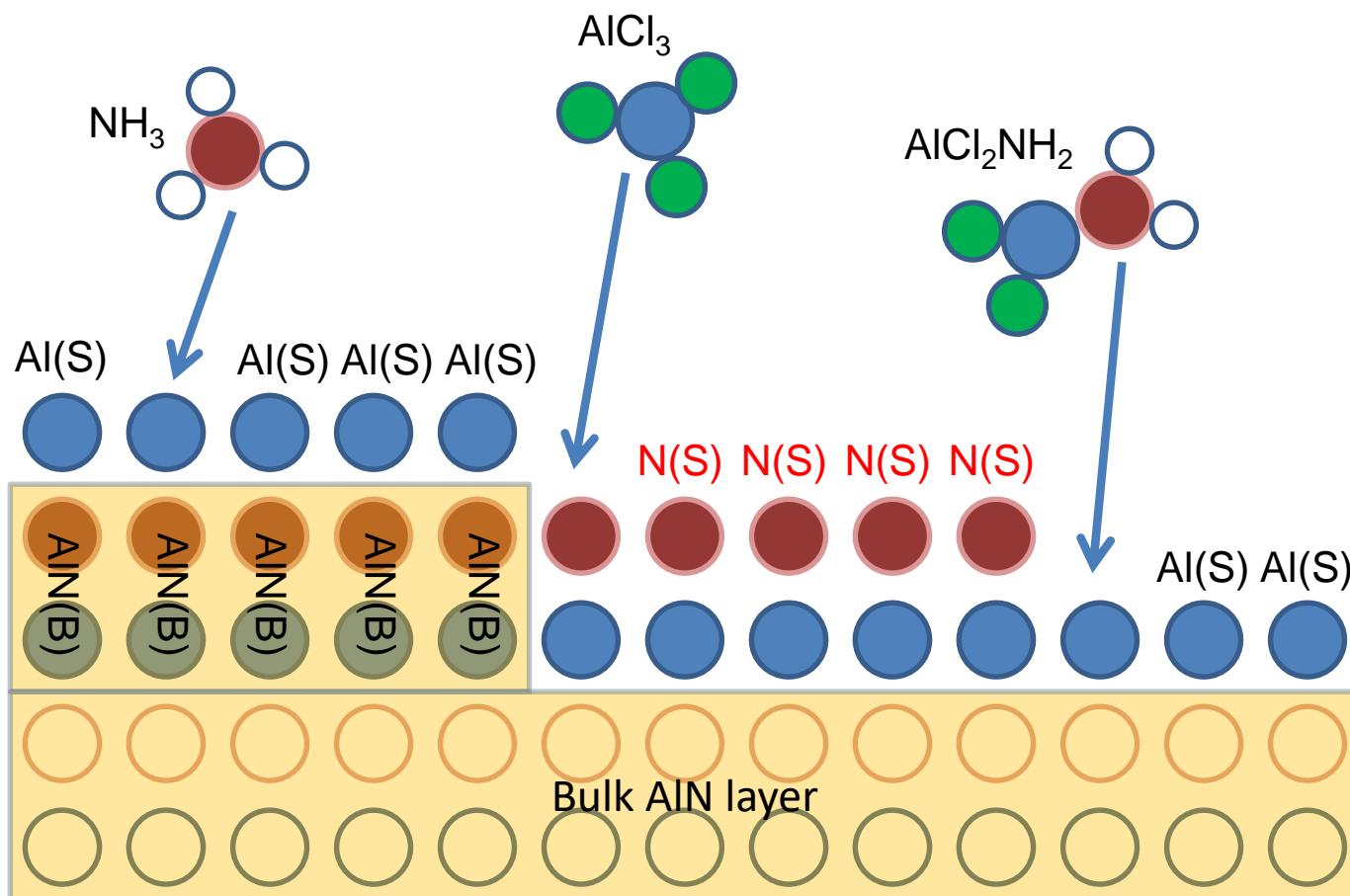


Simplified reaction mechanism:

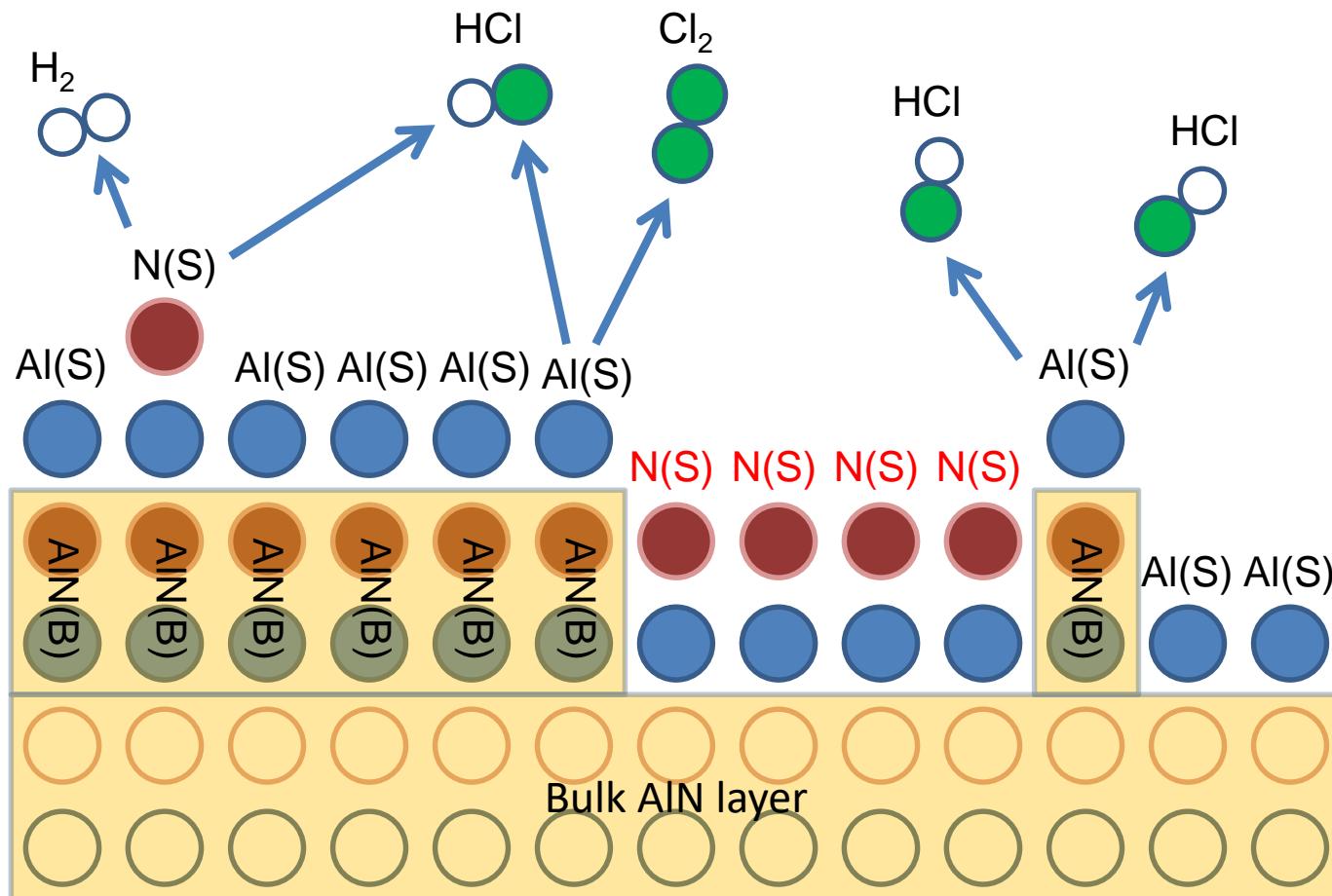
- 4 surface reactions
- 7 gas phase reactions
- 8 species

Only 3% difference on calculated growth rate !

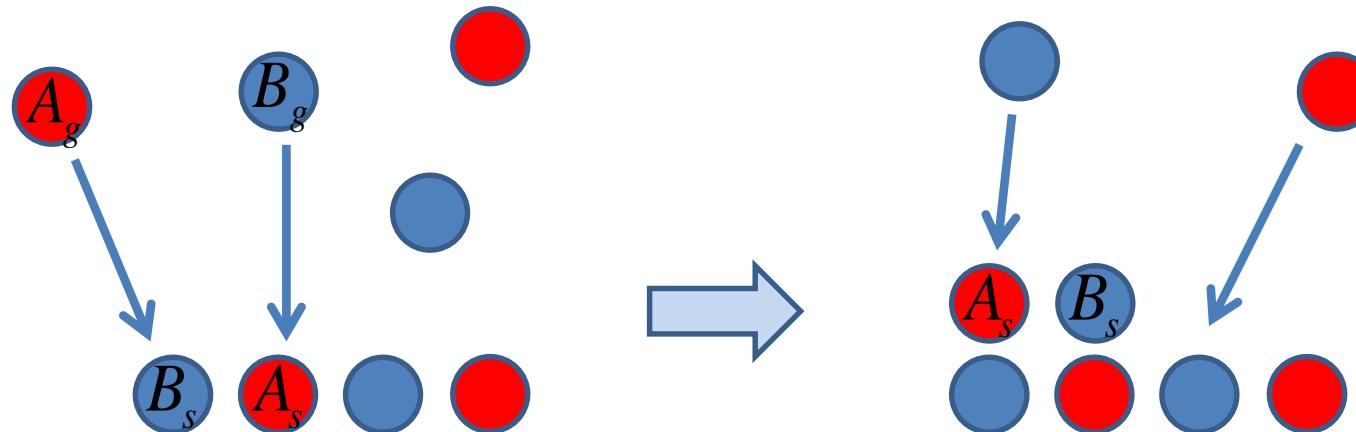
Surface reaction kinetic



Surface reaction kinetic



Cinétiques en compétition pour deux types de sites



A l'équilibre, les deux vitesses sont égales si on souhaite former un binaire à stœchiométrie. Appelons θ_A la proportion de sites A ($\theta_B = 1 - \theta_A$) :

$$N_A = N_B = v_A (1 - \theta_A) = v_B \theta_A$$

$$\theta_A = \frac{v_A}{v_B + v_A} = \frac{v_A / v_B}{1 + v_A / v_B} \quad \theta_B = \frac{1}{1 + v_A / v_B}$$

Calcul des flux à deux sites et deux réactions (régime cinétique)



$$\nu_A = P_A \overbrace{A_A \exp(-E_A / RT)}^{k_A} \quad \nu_B = P_B \overbrace{A_B \exp(-E_B / RT)}^{k_B}$$

$$N_{AB\ bulk} = N_A = N_B = \nu_B \theta_A = \frac{\nu_B \nu_A}{\nu_B + \nu_A}$$

Cas limites :

$$\nu_B \rightarrow \infty \Rightarrow N_A = \frac{\nu_B \nu_A}{\nu_B + \nu_A} \rightarrow \nu_A$$

Réaction pilotée par l'espèce A
qui devient limitante

$$\nu_A \rightarrow \infty \Rightarrow N_A = \frac{\nu_B \nu_A}{\nu_B + \nu_A} \rightarrow \nu_B$$

Réaction pilotée par l'espèce B
qui devient limitante

Calcul des flux à deux sites et deux réactions (régime diffusionnel)



$$\nu_A = P_A \frac{D_{AC}}{\delta_A} \frac{1}{RT} \quad \nu_B = P_B \frac{D_{BC}}{\delta_B} \frac{1}{RT}$$

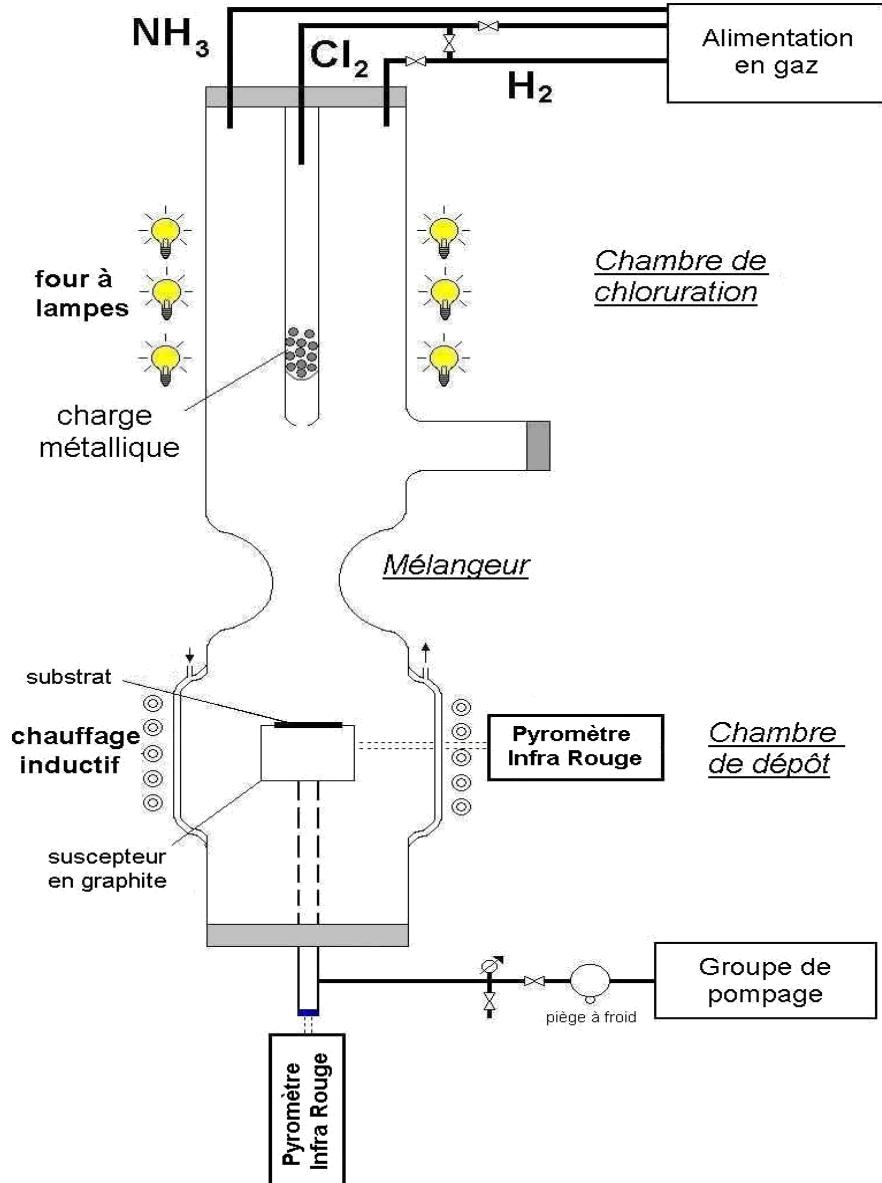
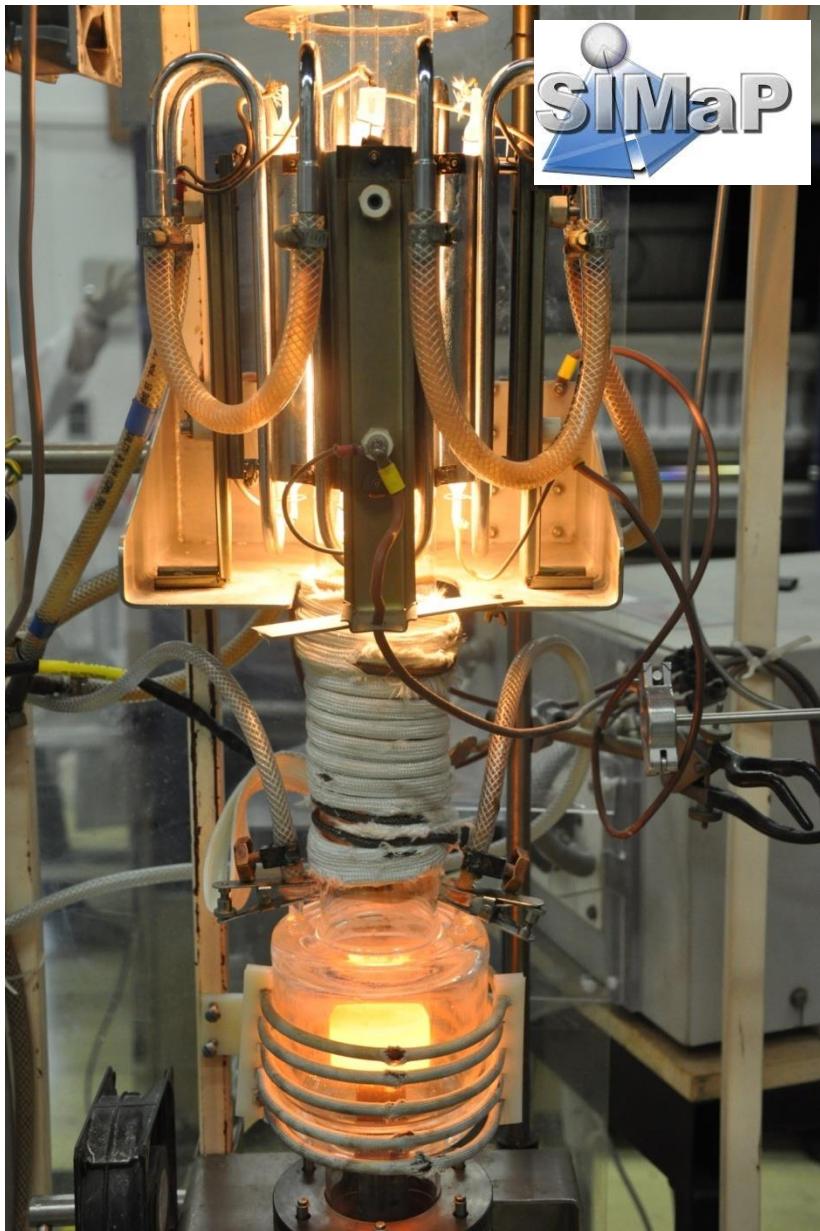
$$N_{AB\,bulk} = N_A = N_B = \nu_B \theta_A = \frac{\nu_B \nu_A}{\nu_B + \nu_A}$$

Cas limites :

$$\nu_B \rightarrow \infty \Rightarrow N_A = \frac{\nu_B \nu_A}{\nu_B + \nu_A} \rightarrow \nu_A \quad \text{Réaction pilotée par l'espèce A qui devient limitante}$$

$$\nu_A \rightarrow \infty \Rightarrow N_A = \frac{\nu_B \nu_A}{\nu_B + \nu_A} \rightarrow \nu_B \quad \text{Réaction pilotée par l'espèce B qui devient limitante}$$

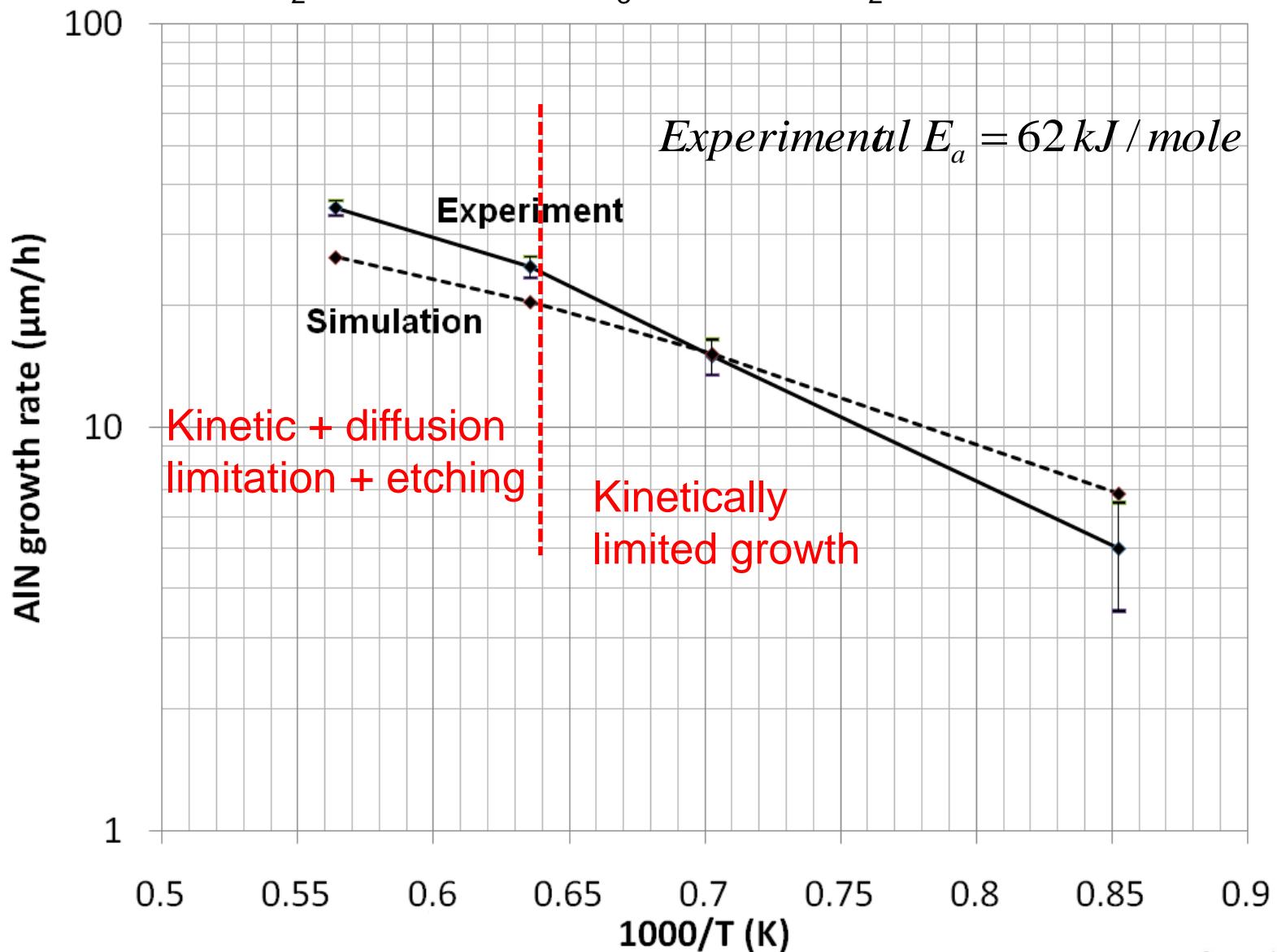
CVD d'AIN : réacteur Grenoblois



Cours de Génie de l'Elaboration des Matériaux

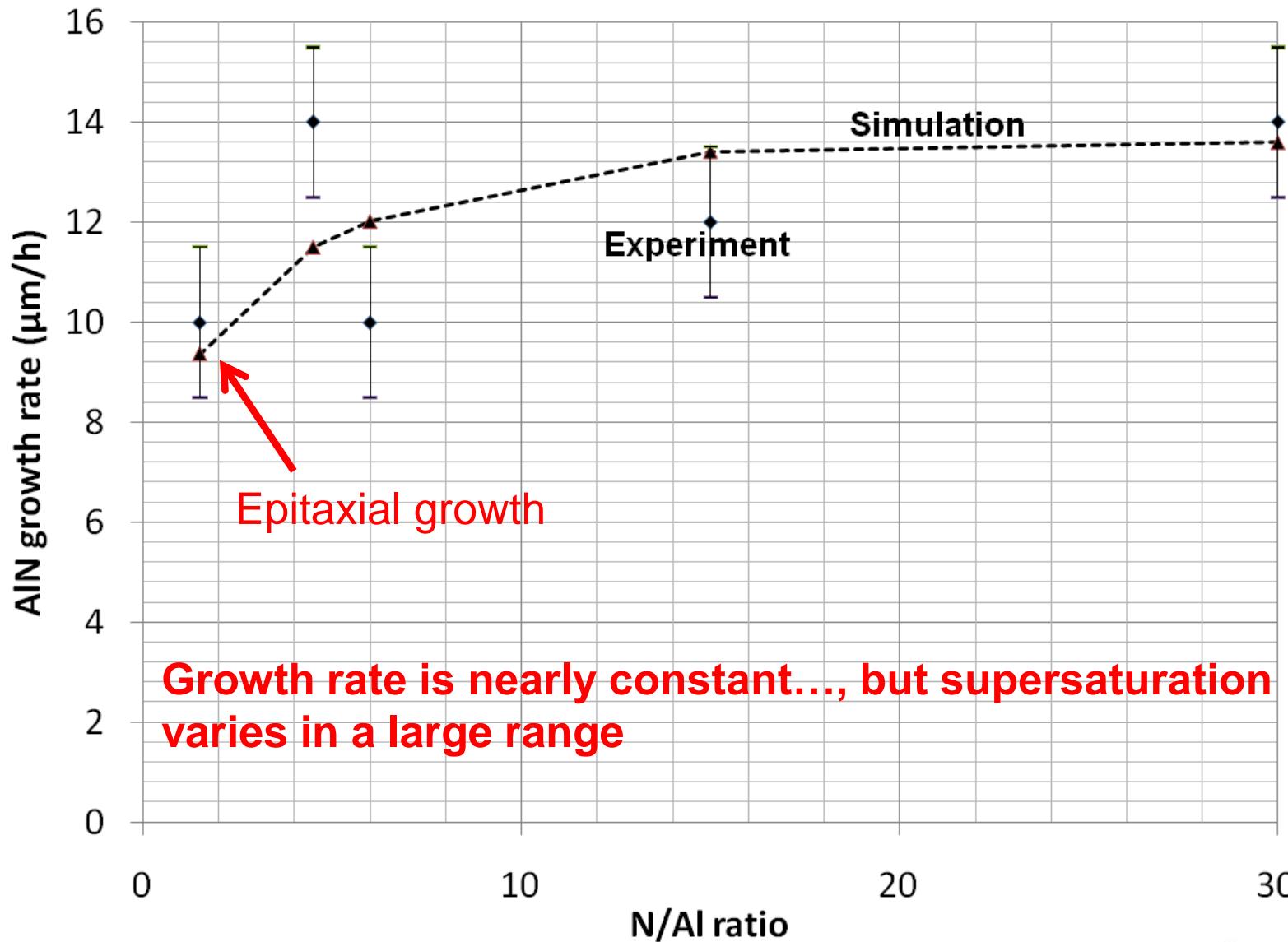
Temperature influence at N/Al = 4.5

$H_2 = 1000 \text{ sccm}$, $NH_3 = 30 \text{ sccm}$ $Cl_2 = 10 \text{ sccm}$



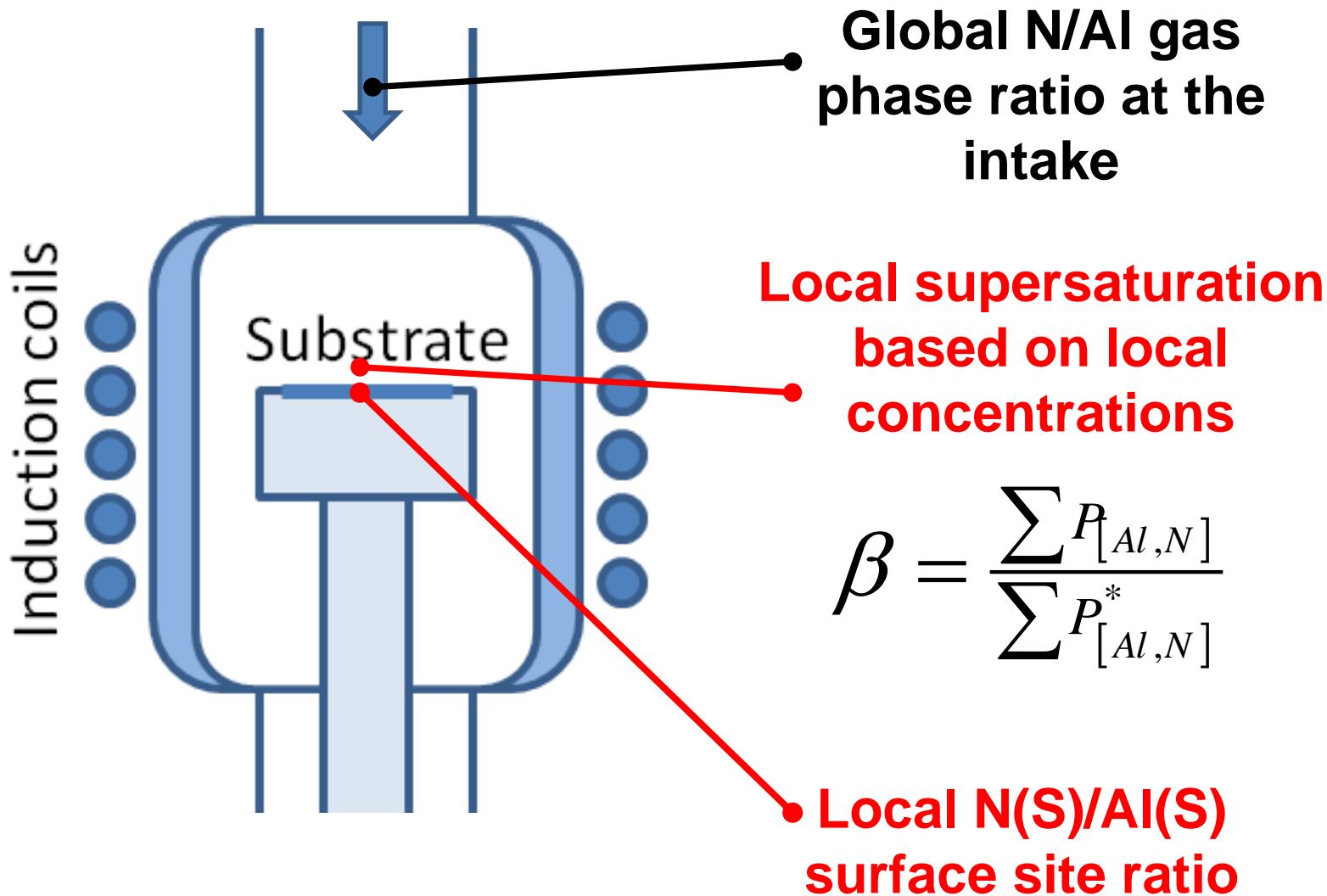
N/Al ratio influence at T=1400°C

$H_2 = 1000 \text{ sccm}$, $NH_3 = 5-100 \text{ sccm}$ $Cl_2=5 \text{ sccm}$

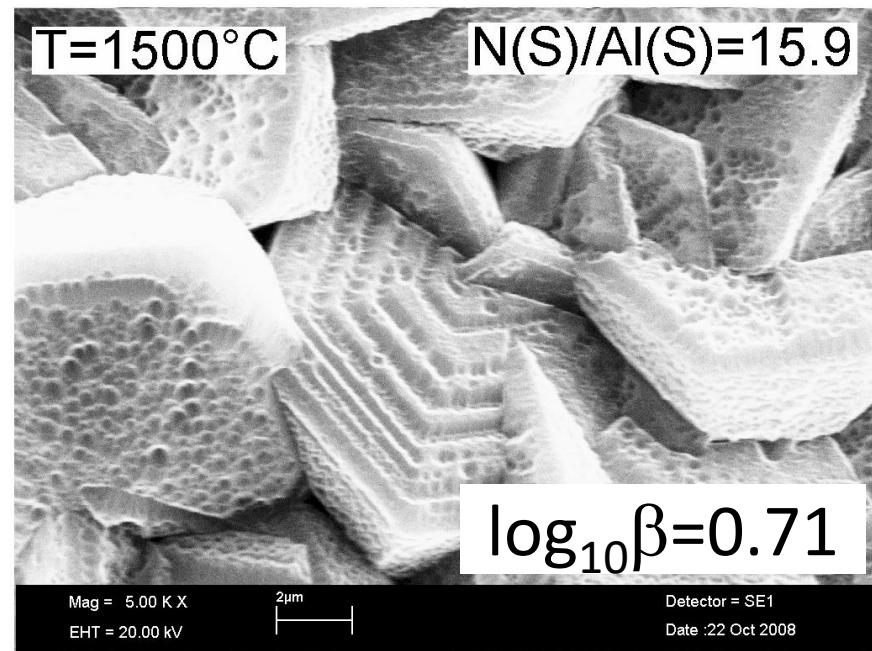
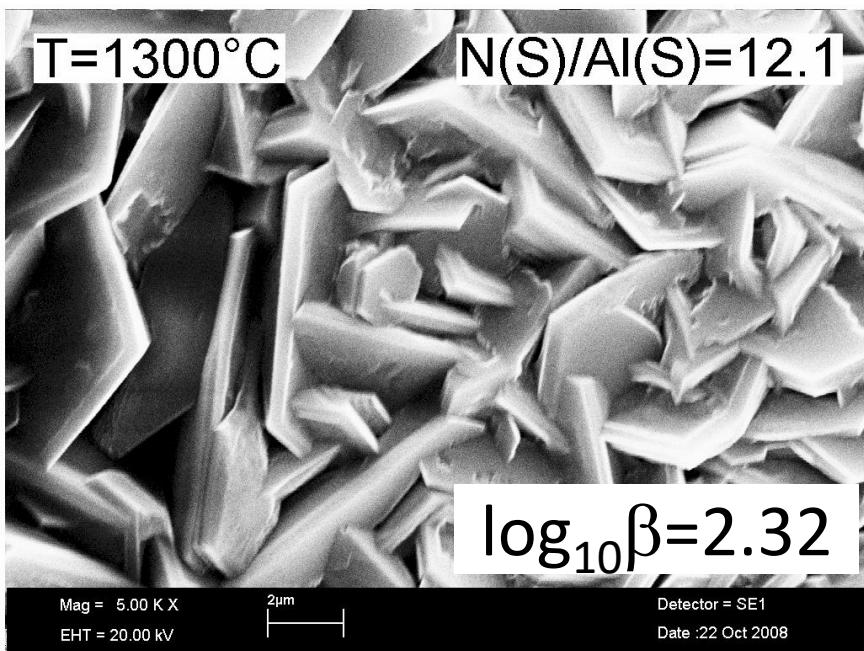
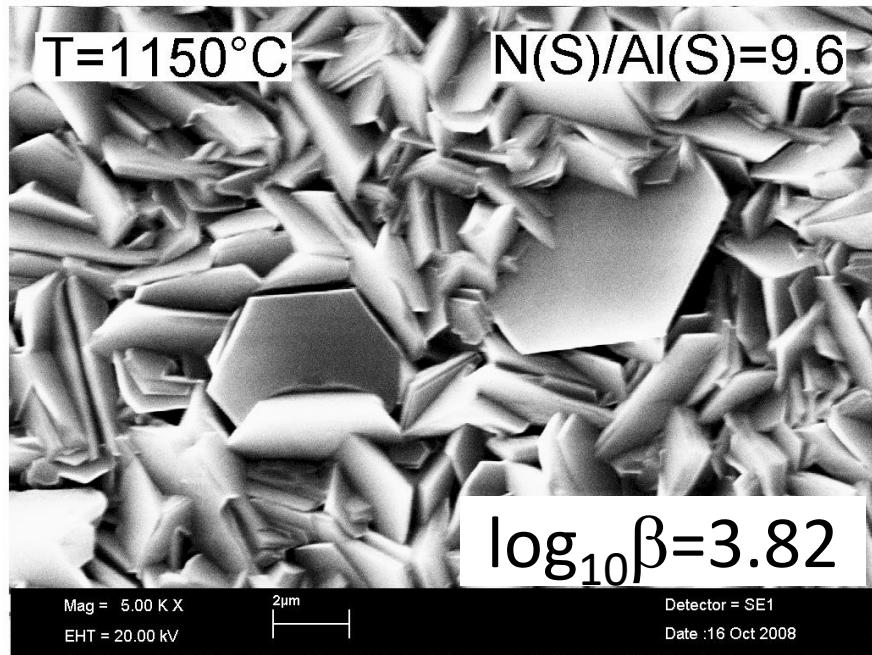
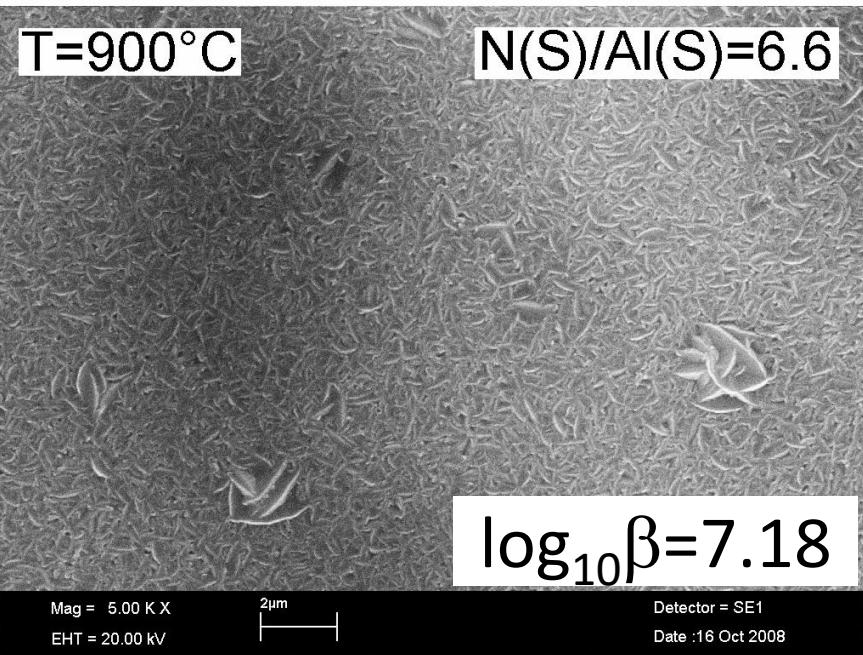


Growth rate is nearly constant..., but supersaturation varies in a large range

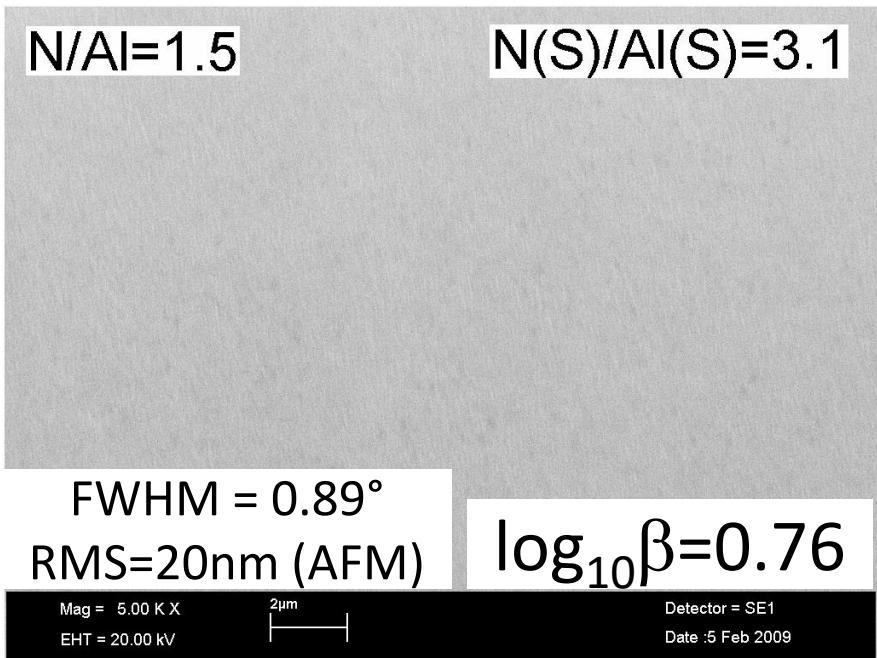
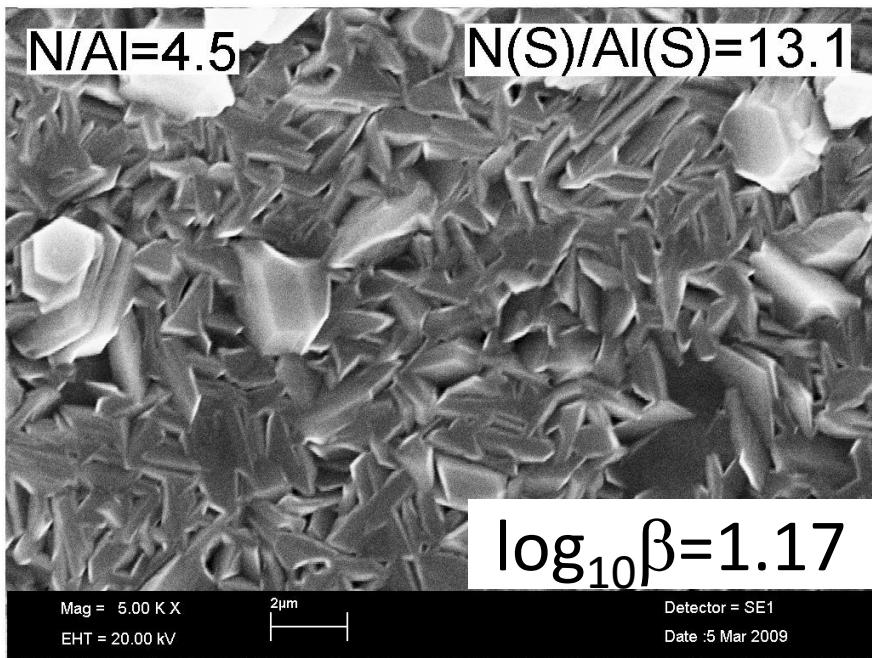
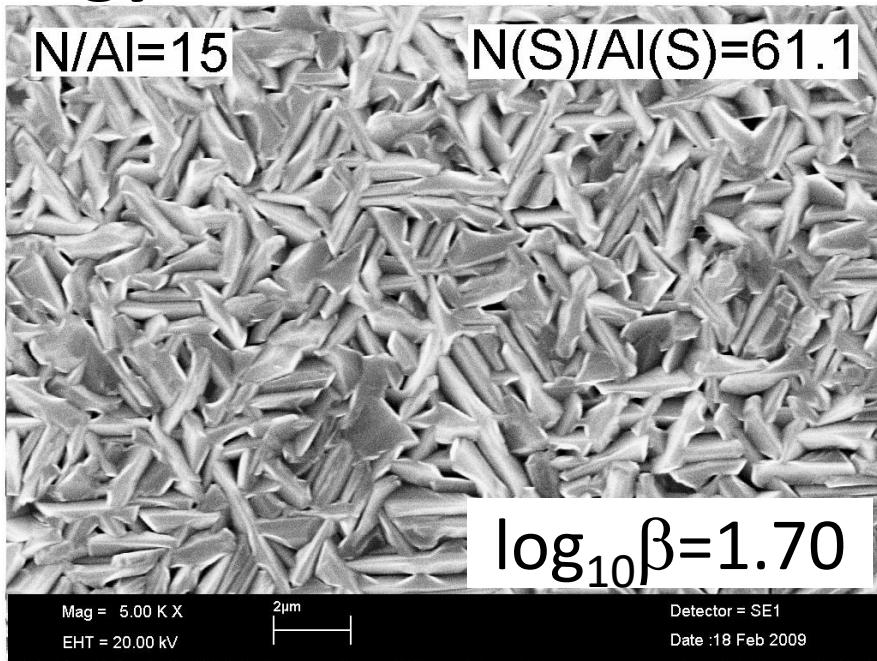
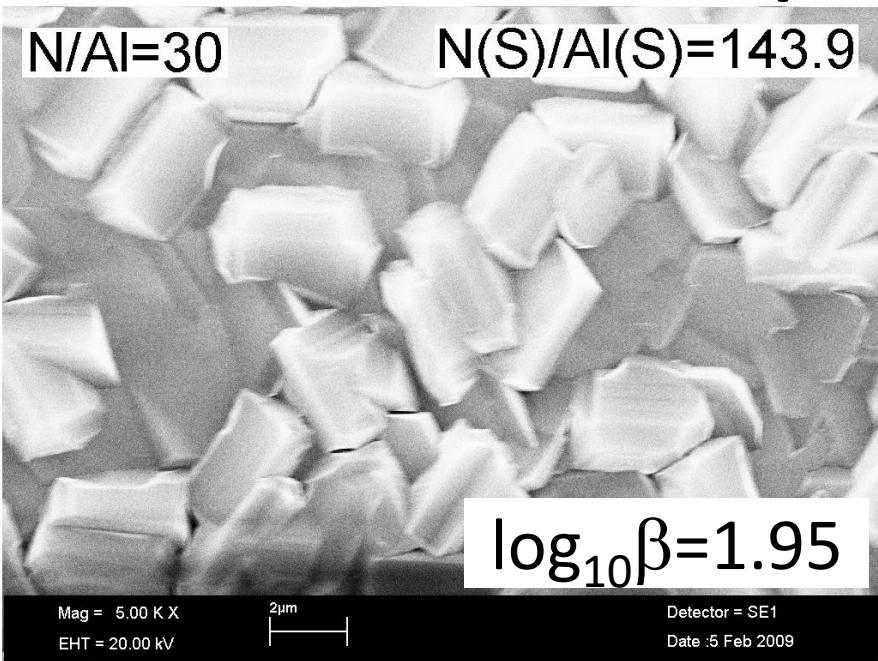
Surface morphology vs local conditions



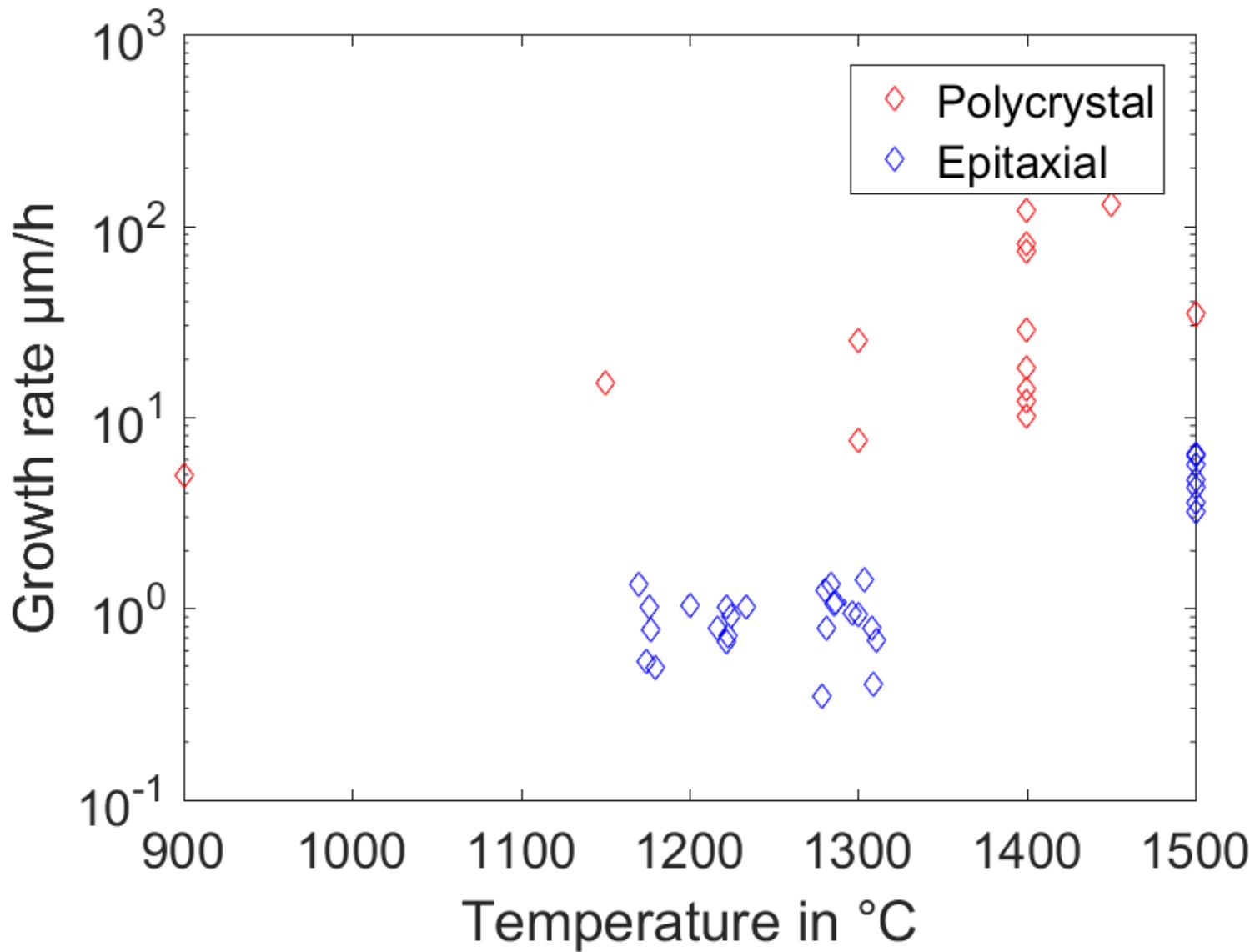
Surface morphology N/Al=4.5



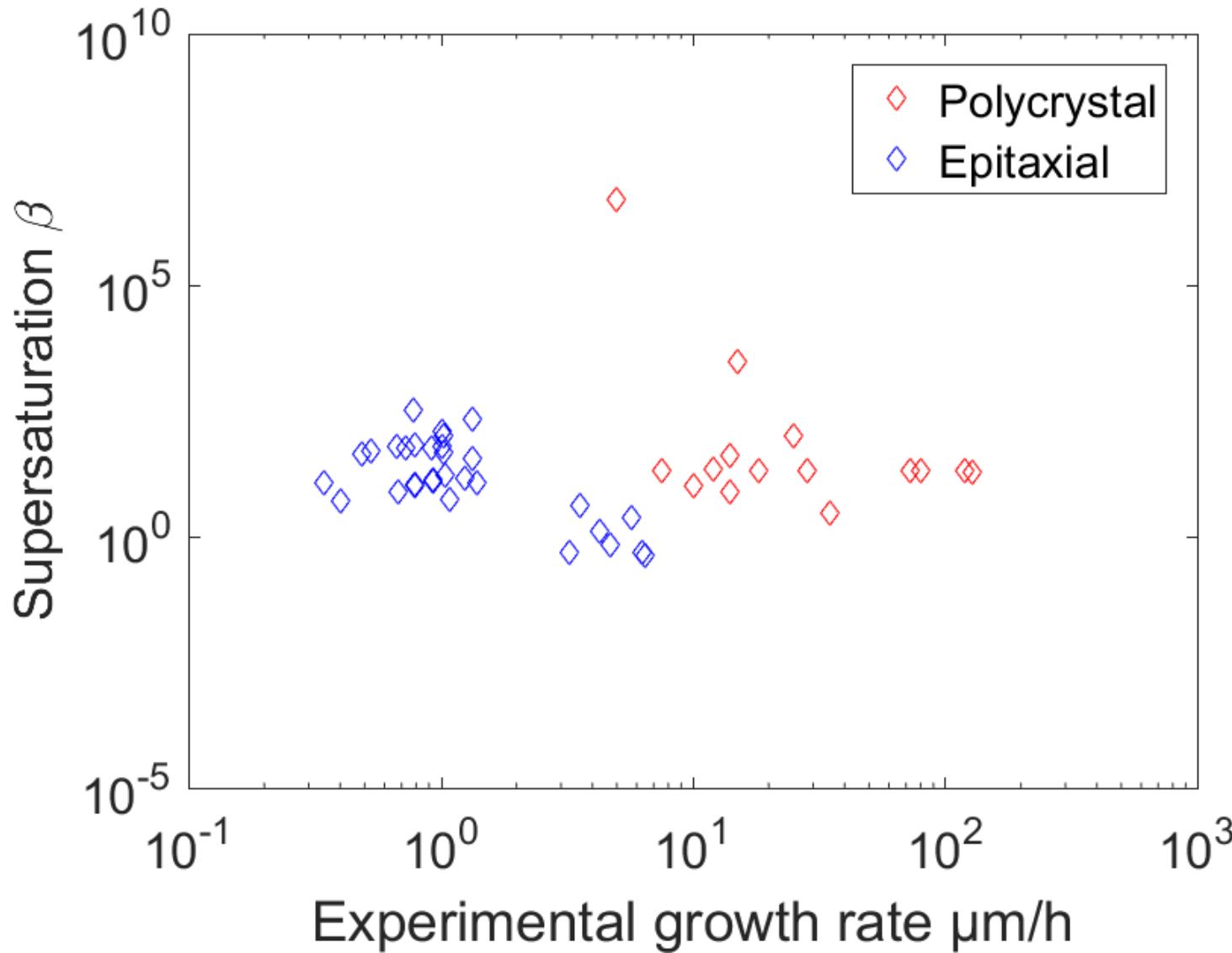
Surface morphology at T=1400°C



Domaine d'épitaxie sur saphir et SiC

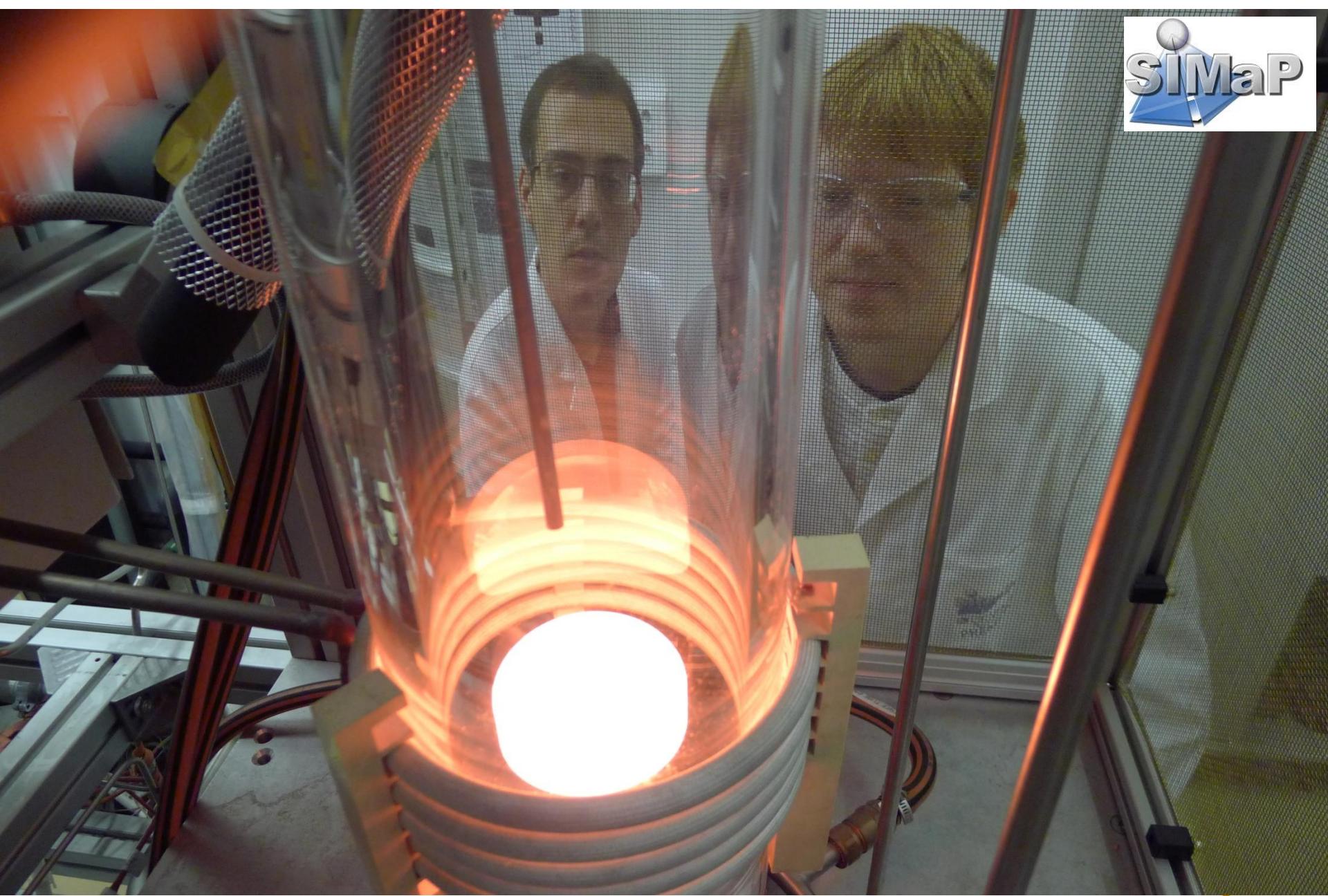


Domaine d'épitaxie sur saphir et SiC



| Property | Value |
|-------------------------------|---|
| Material | Polycrystalline AlN, grain size ~<10 um |
| Shape | |
| Diameter | 150.00 +/- 0.20 mm |
| Thickness | 635 +/- 15 um |
| Warp | Spec: <30 um, Typical: <15 um |
| Bow | Spec: <15 um, Typical: <10 um |
| TTV | Spec: <10 um, Typical: <5 um |
| Notch | SEMI M1-1109; 1.00 mm deep, 90 deg angle, 0.9 mm minimum radius |
| Edge Bevel | SEMI M1-1109; rounded profile |
| Surface | |
| Ra Surface Roughness | <50 nm |
| P-V Surface Roughness | <500 nm |
| Surface morphology | Grain structure visible |
| Bulk characteristics | |
| Thermal expansion | $4.6 \times 10^{-6} / {}^\circ\text{C}$ |
| Thermal conductivity | > 80 W/m-K |
| Electrical Resistivity | > $1E14$ ohm-cm at 20°C |
| Mohs hardness | ~7 |
| Melting point | > $2,400^\circ\text{C}$ |
| Attributes | |
| Serial number | Laser scribed to SEMI M12-0709 OCR compatible with CheckSum |





Procédés ALD : Atomic Layer Deposition

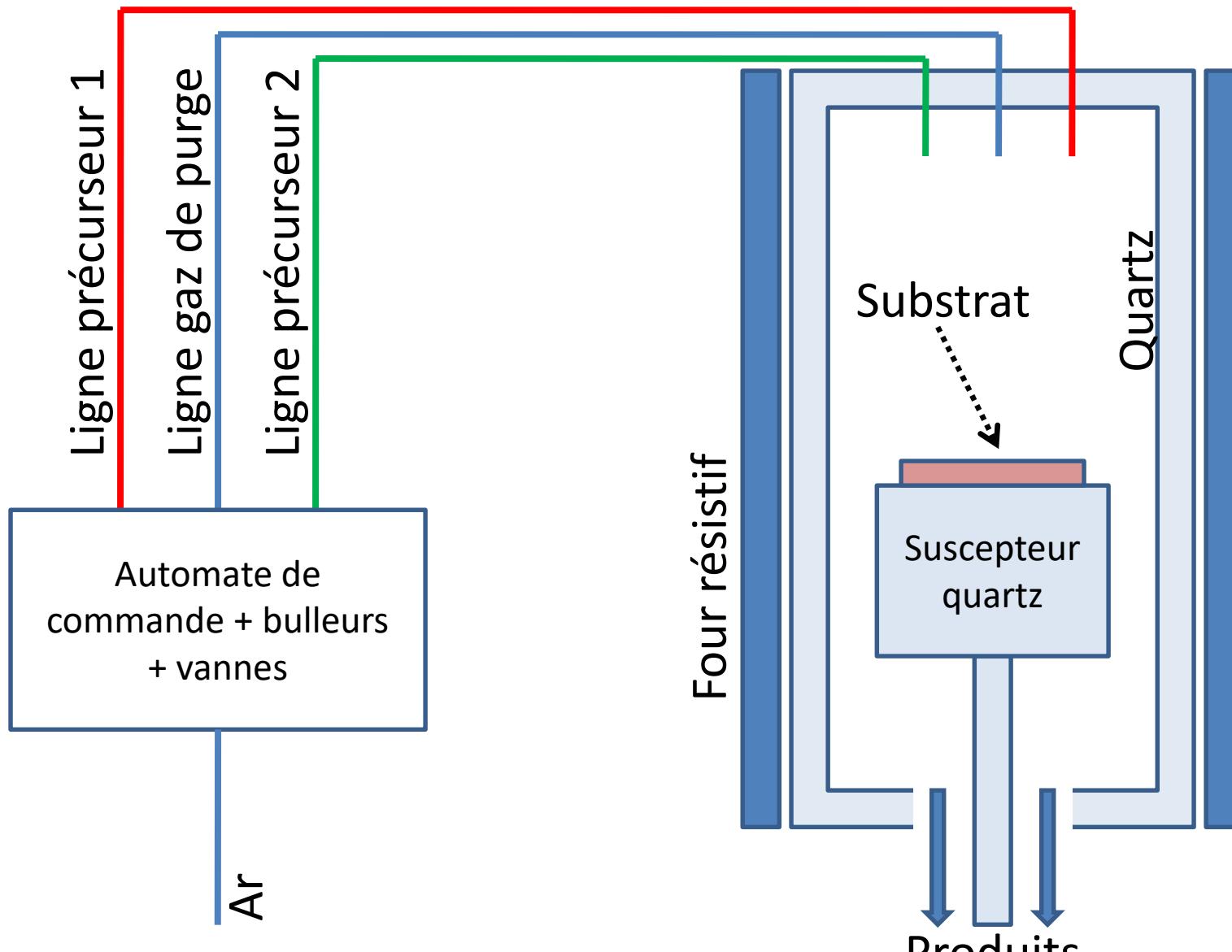
Le procédé ALD est relativement récent et a pour but de palier aux défauts de la PVD : conformité moyenne sur substrats patternés et couches amorphes.

L'ALD est un procédé se déroulant à plutôt basses températures (100-500°C), compatible comme la PVD avec les contraintes de la microélectronique. Cette basse température permet d'envisager de traiter des wafers sans les recuire ou de faire des dépôts sur des polymères.

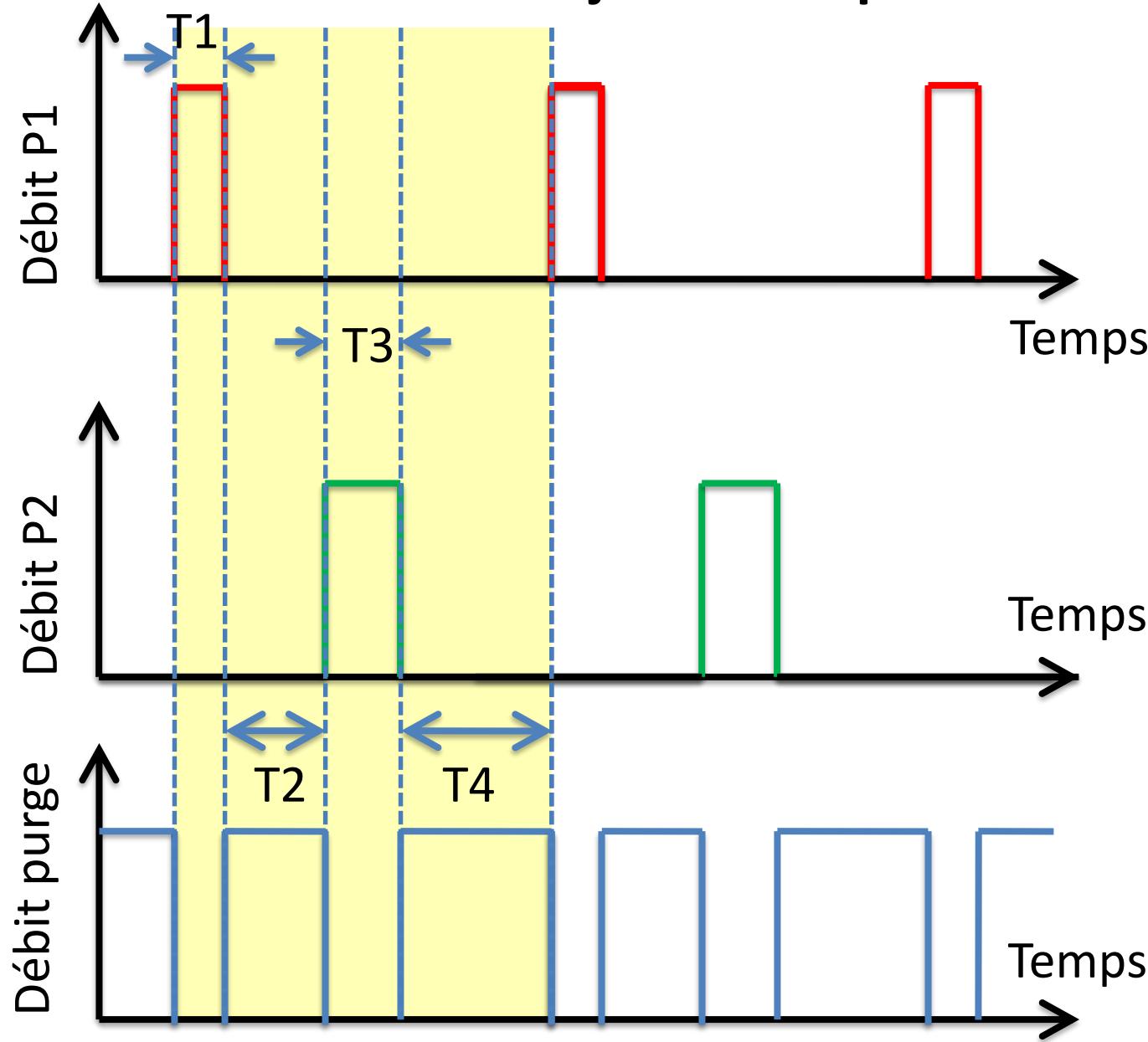
L'idée est de faire de la CVD couche atomique par couche atomique, en ne faisant les réactions chimiques que une par une, sur un cycle généralement composé de 4 temps. Ce procédé étant très long, les applications visées sont plutôt les couches minces (quelques nm à 1 µm) de type barrière de diffusion, couche d'accroche pour électrolyse du cuivre, revêtements catalytiques ultra-minces.

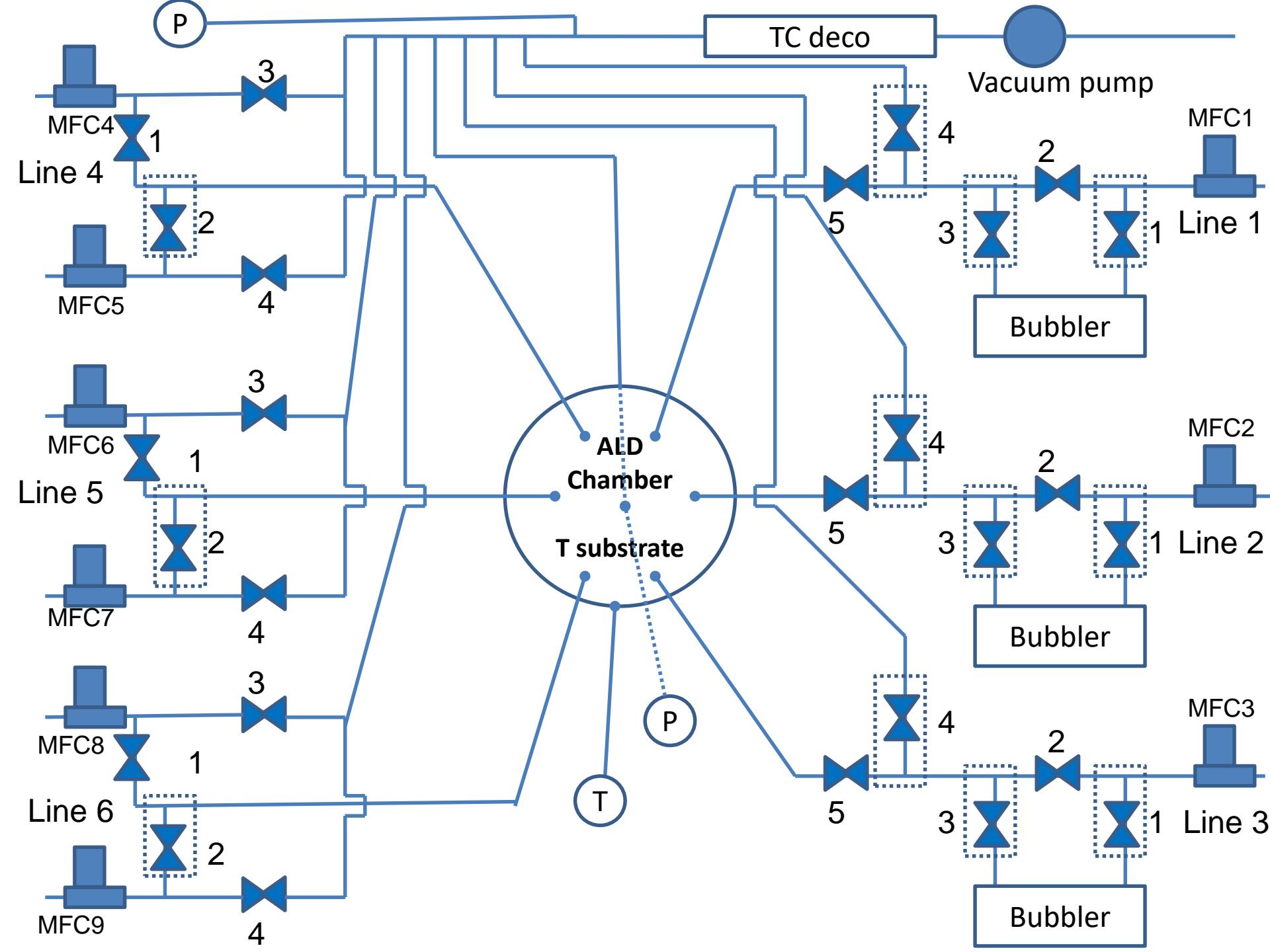
La basse température de l'ALD demande l'utilisations de réactifs instables : les organométalliques. La recherche de bons précurseurs de tous types de métaux est actuellement un sujet de recherche très actif.

Procédés ALD : injection séquentielle

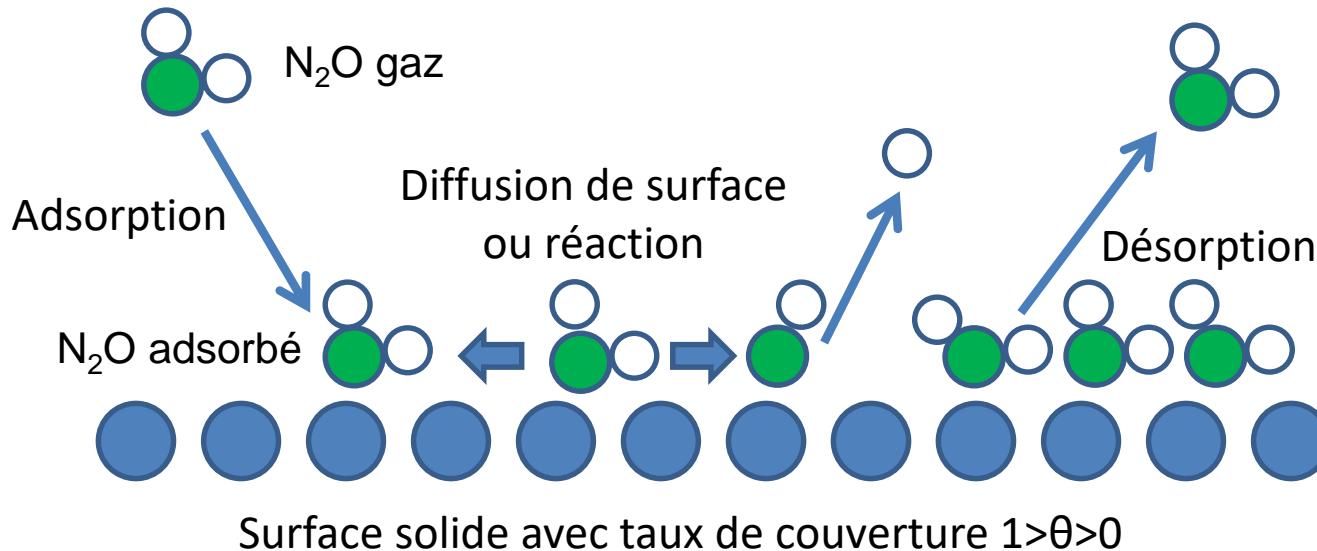


Procédés ALD : injection séquentielle





Flux d'adsorption/désorption depuis une surface



$$v_{ad} = k_{ad} P(1 - \theta) \quad v_{des} = k_{des} \theta$$

Entre 0 et 30 kJ/mole

$$v_{ad} = \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \sqrt{\frac{1}{2\pi M_i RT}} P(1 - \theta)$$

$$v_{des} = A_{des} \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \Gamma \theta$$

mol/(m² paroi S)

mol/(m² paroi S) s⁻¹

mol/(m²)

?

Energie d'activation désorption entre 0 et 30 kJ/mole... constante pré-exponentielle non explicitée, mais assimilable à une fréquence.

Flux d'adsorption/désorption depuis une surface

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales :

$$k_{ad}P(1-\theta) = k_{des}\theta$$

Soit en sortant le terme θ , on obtient la couverture de surface à l'équilibre :

$$\theta = \frac{k_{ad}P}{k_{ad}P + k_{des}} \quad \text{Modèle de Langmuir}$$

En introduisant : $b = k_{ad} / k_{des}$

$$\theta = \frac{bP}{bP + 1}$$

Si P est très petit : $\theta \rightarrow bP$ Si P est très grand : $\theta \rightarrow 1$

A plusieurs gaz :

$$\theta_i = \frac{b_i P_i}{1 + \sum_j b_j P_j}$$

Calcul des vitesses d'adsorption sous pression partielle de précurseurs

A t=0 on injecte un précurseur avec une pression partielle P connue. Calculons le temps de saturation de la surface d'un substrat à recouvrir. On stipulera que la vitesse de désorption est très lente devant la vitesse d'adsorption et que la surface est vierge à t=0.

$$v_{ad} = \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \sqrt{\frac{1}{2\pi M_i RT}} P(1-\theta) \quad v_{des} \approx 0$$

$$\Gamma \frac{d\theta}{dt} = v_{ad} = k_{ad} P(1-\theta) \quad \text{avec } k_{ad} = \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \sqrt{\frac{1}{2\pi M_i RT}}$$

$$\int_0^{\theta(t)} \frac{d\theta}{1-\theta} = \frac{k_{ad} P}{\Gamma} \int_0^t dt \Rightarrow -\ln(1-\theta) = \frac{k_{ad} P}{\Gamma} t$$

$$\theta = 1 - \exp\left(-\frac{k_{ad} P}{\Gamma} t\right)$$

Calcul des vitesses d'adsorption sous pression partielle de précurseurs

Si adsorption et désorption se déroulent en même temps :

$$v_{ad} = k_{ad} P (1 - \theta) \quad v_{des} = k_{des} \theta$$

$$\Gamma \frac{d\theta}{dt} = -v_{des} + v_{ad}$$

$$\Gamma \frac{d\theta}{dt} = -k_{des} \theta + k_{ad} P (1 - \theta) \Rightarrow \frac{\Gamma}{(k_{des} + k_{ad} P)} \frac{d\theta}{dt} + \theta = \frac{k_{ad} P}{(k_{des} + k_{ad} P)}$$

On résout sans second membre:

$$\frac{\Gamma}{(k_{des} + k_{ad} P)} \frac{d\theta}{dt} + \theta = 0 \Rightarrow \frac{d\theta}{\theta} = -\frac{(k_{des} + k_{ad} P)}{\Gamma} dt$$

$$\Leftrightarrow \theta = K \exp\left(-\frac{(k_{des} + k_{ad} P)}{\Gamma} t\right) + \frac{k_{ad} P}{(k_{des} + k_{ad} P)}$$

Calcul des vitesses d'adsorption sous pression partielle de précurseurs

$$\Leftrightarrow \theta = K \exp\left(-\frac{(k_{des} + k_{ad}P)}{\Gamma} t\right) + \frac{k_{ad}P}{(k_{des} + k_{ad}P)}$$

$$CL : t = 0, \theta = 0$$

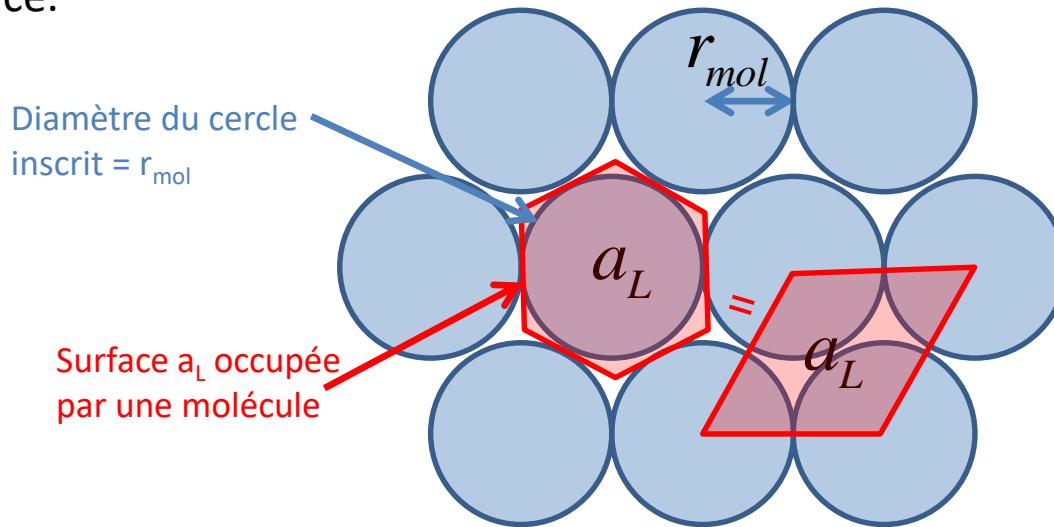
$$\Leftrightarrow 0 = K + \frac{k_{ad}P}{(k_{des} + k_{ad}P)} \rightarrow K = -\frac{k_{ad}P}{(k_{des} + k_{ad}P)}$$

$$\Rightarrow \theta = \frac{k_{ad}P}{(k_{des} + k_{ad}P)} \left(1 - \exp\left(-\frac{(k_{des} + k_{ad}P)}{\Gamma} t\right) \right)$$

Problème : Γ n'est généralement qu'estimé, il est donc très difficile de faire coller cette courbe sur des points expérimentaux pour remonter aux énergies d'activation de collage/désorption des espèces.

Encombrement stérique du précurseur

Γ est estimable par construction géométrique : il varie entre le nombre de sites du substrat (petit précurseur) et le nombre de molécules de précurseurs (gros précurseur avec plusieurs ligands que l'on peut « caser » en arrangement hexagonal compact sur une surface.



$$a_L = 2\sqrt{3}r_{mol}^2$$

$$\Gamma = 1/(a_L \cdot N_a)$$

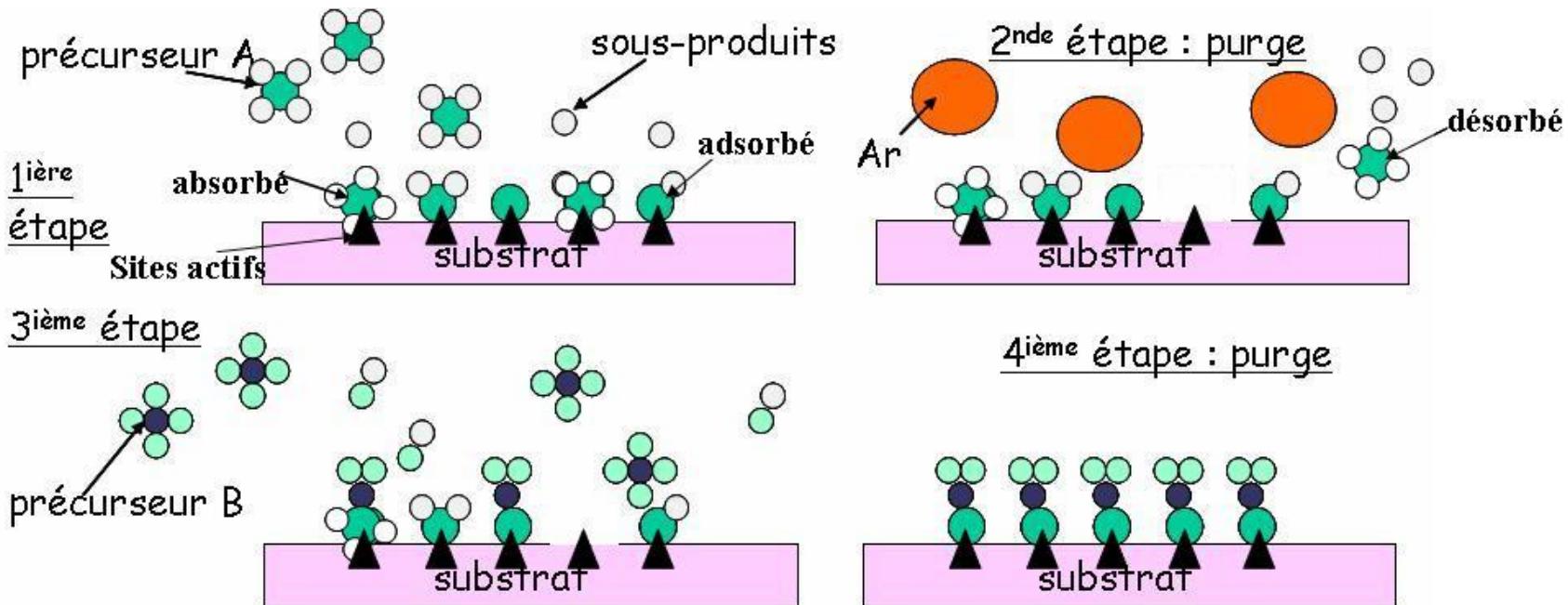
En première approximation, le rayon de la molécule peut-être approximé par $\sigma_{mol}/2$ de la théorie d'Enskog ou le rayon de Van Der Waals de la molécule. Valeurs typiques :

$$\sigma_{H_2O} = 2.641 \text{\AA} \rightarrow \Gamma_{max} = 2.75 \cdot 10^{-5} \text{ mol / m}^2$$

$$\sigma_{AlCl_3} = 5.127 \text{\AA} \rightarrow \Gamma_{max} = 7.29 \cdot 10^{-6} \text{ mol / m}^2$$

$$\sigma_{Ta(N(CH_3)_2)_5} = 8.363 \text{\AA} \rightarrow \Gamma_{max} = 2.74 \cdot 10^{-6} \text{ mol / m}^2$$

Procédés ALD : Hypothèses réactionnelles



-Pendant le pulse de précurseur : pas d'absorption, pas de formation de sites actifs vis-à-vis du précurseur, pas de gravure par le précurseur, temps de contact non limitant.

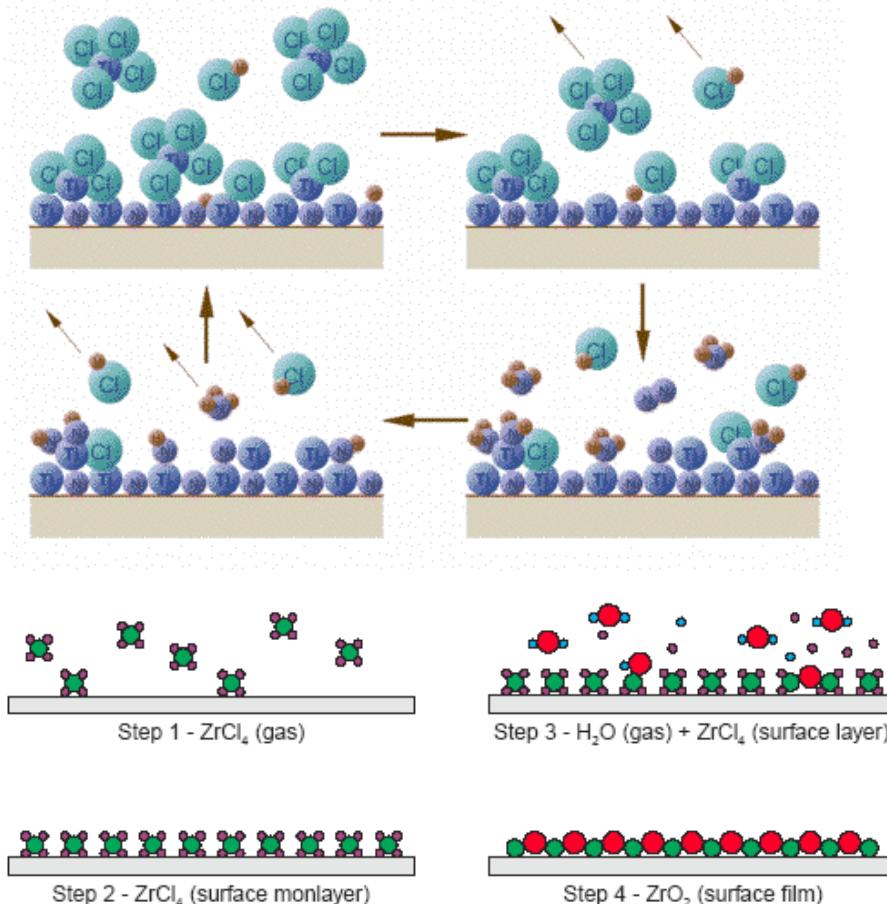
-Pendant la purge : tout le précurseur restant + les résidus sont chassés de la chambre de réaction, pas de volumes morts, pas de passage préférentiel du gaz, pas d'entrainement de la couche adsorbée.

-Pendant le pulse du second réactif : réaction totale avec la monocouche déjà déposée, réduction ou oxydation suffisamment efficace, pas de pollution (incorporation) dans la couche formée.

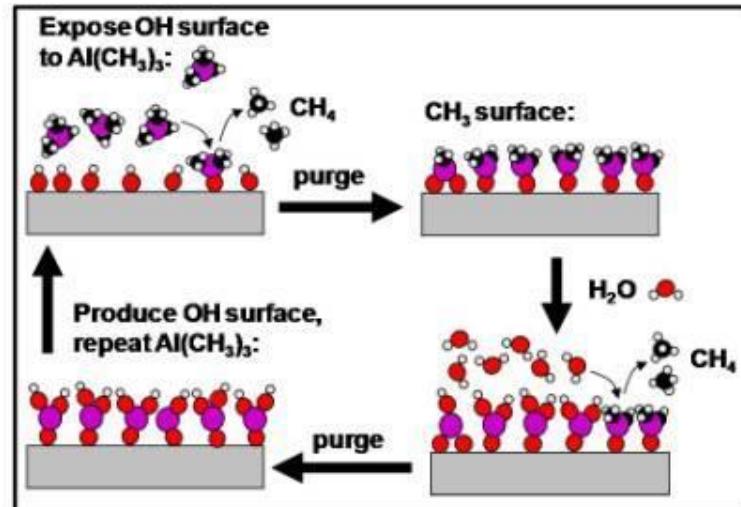
-Pendant la dernière purge : élimination de tout composés réactifs, pas de problèmes d'écoulement, pas de désorption.

Quelques exemples emblématiques et historiques

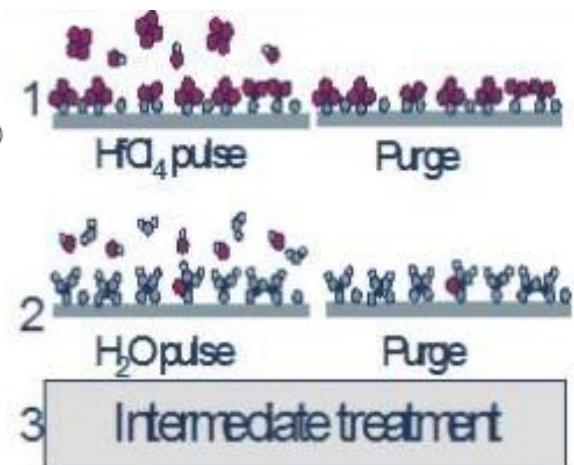
TiN ALD Mechanism



Atomic Layer Deposition (ALD) utilizes sequential precursor gas pulses to deposit a film one layer at a time. As illustrated in the figure above, the first precursor gas is introduced into the process chamber and produces a monolayer of gas on the wafer surface. A second precursor of gas is then introduced into the chamber reacting with the first precursor to produce a monolayer of film on the wafer surface. Since each pair of gas pulses (one cycle) produces exactly one monolayer of film the thickness of the resulting film may be precisely controlled by the number of deposition cycles.

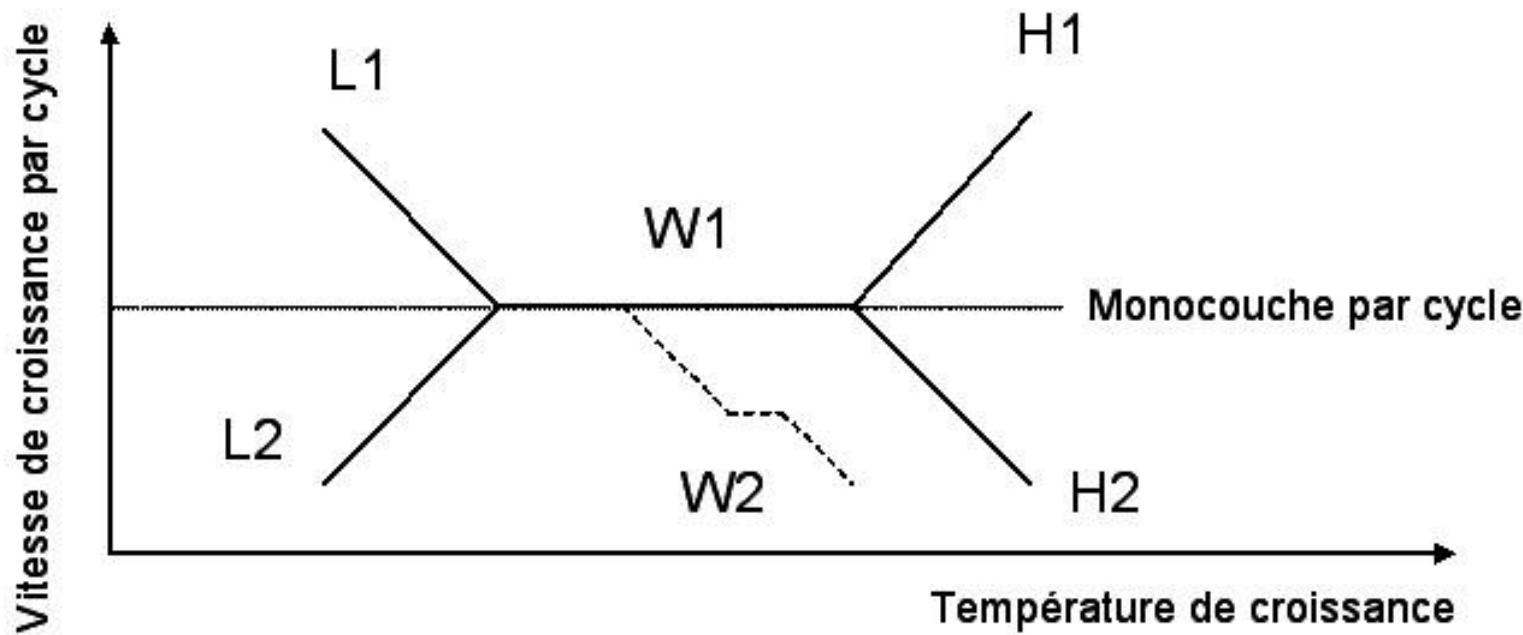


Atomic Layer Deposition is a binary set of self-limiting surface deposition reactions. One "ALD Cycle" produces one molecular monolayer of Al_2O_3 or other material of interest.



Les régimes de croissance en ALD

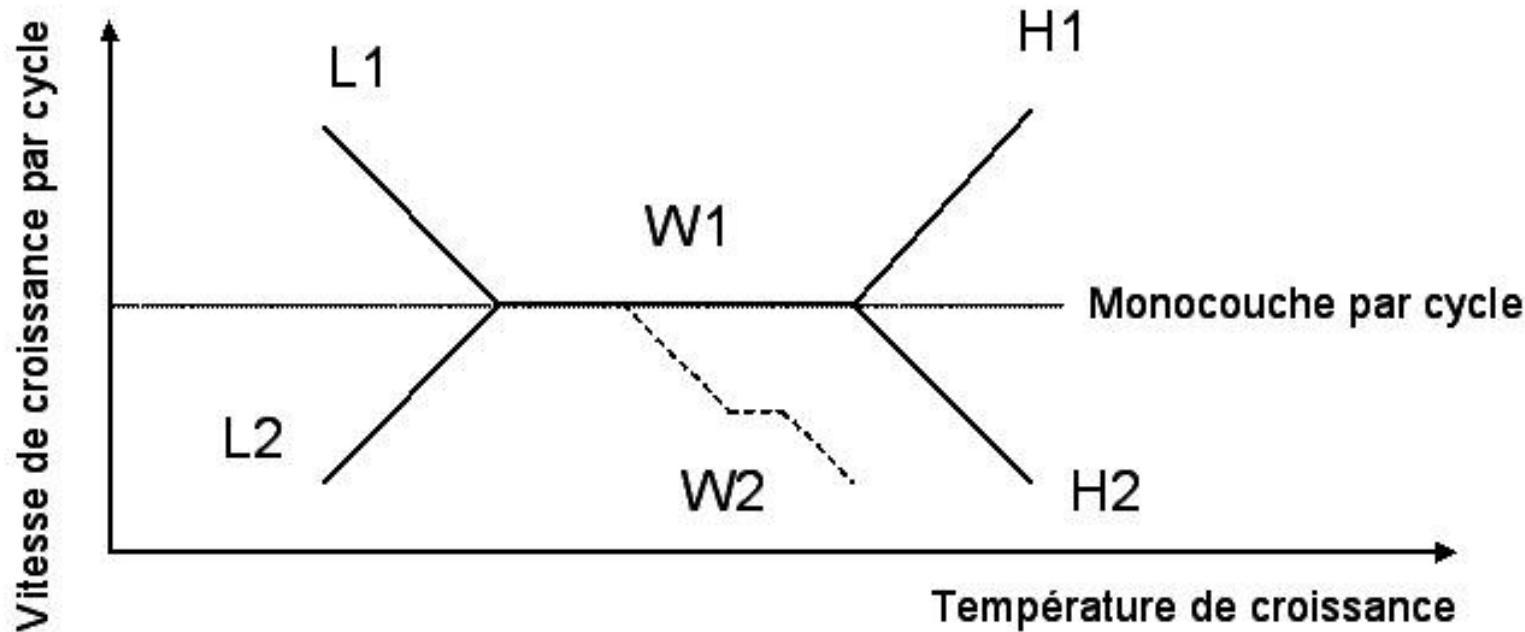
L'ALD dépose théoriquement une monocouche de l'espèce visée par cycle complet. Expérimentalement, on s'aperçoit que le procédé est plus compliqué, notamment la zone de dépôt où la vitesse de croissance par cycle ne dépend pas de la température est relativement étroit. On appelle ceci la « fenêtre ALD ».



La fenêtre ALD est la zone W1 de la figure. Son étendu est généralement de quelques dizaines de degrés à une centaine de degrés... et parfois on ne l'observe jamais. La première étape pour l'étude du procédé ALD est donc de trouver cette fenêtre.

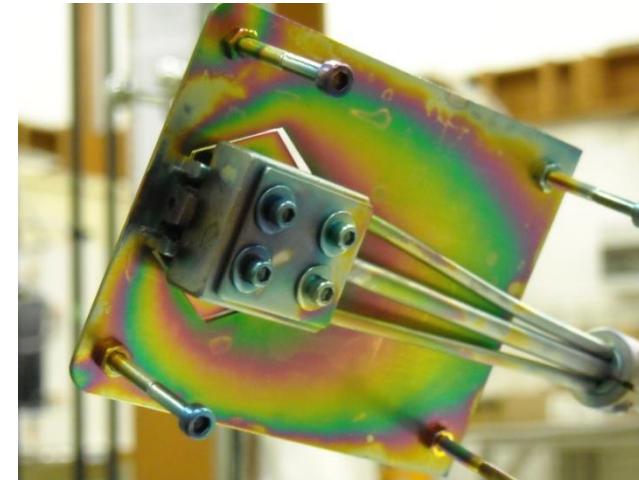
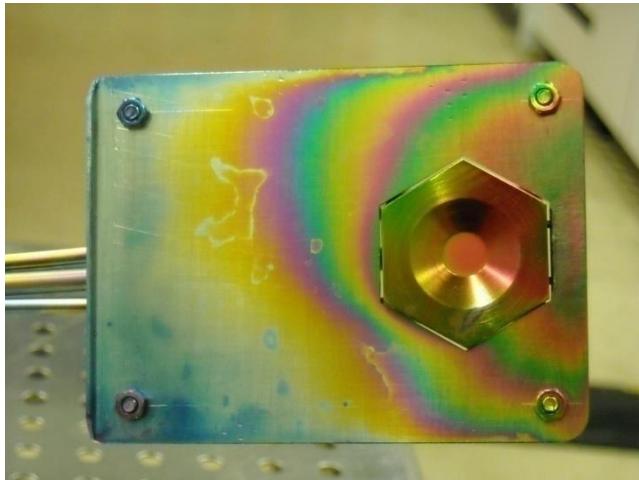
Les régimes de croissance en ALD

En fonction des précurseurs, plusieurs scenarios sont rencontrés :

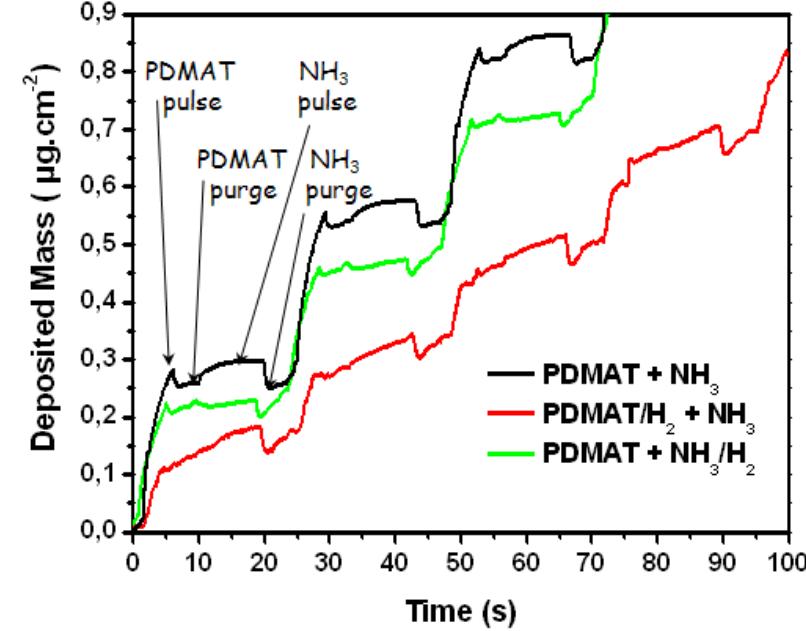
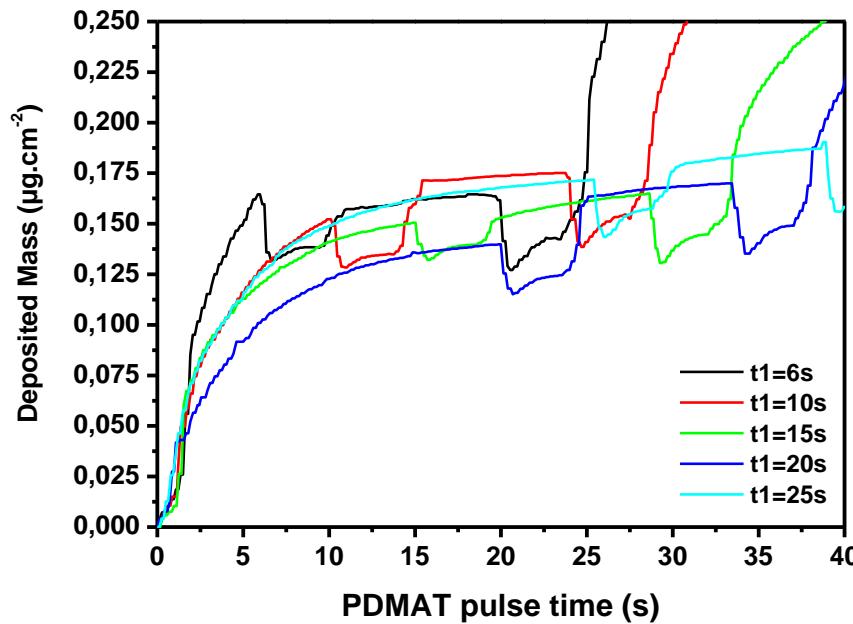


- L1 correspond à la condensation du précurseur intact sur le substrat, et L2 à son absence de réactivité chimique aux basses températures.
- W2 correspondrait à une fenêtre ALD où la vitesse de croissance est inférieure à 1 monocouche par cycle. C'est ce qui est couramment observé expérimentalement (encombrement stérique des précurseurs gênant la croissance).
- H1 correspond à de la CVD du précurseur qui réagit avec lui-même sur le substrat
- H2 correspond soit avec une sublimation du dépôt, soit à une CVD en amont du substrat qui appauvrit le gaz en précurseurs.

Détermination des vitesses de croissance en ALD

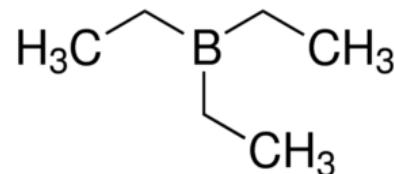
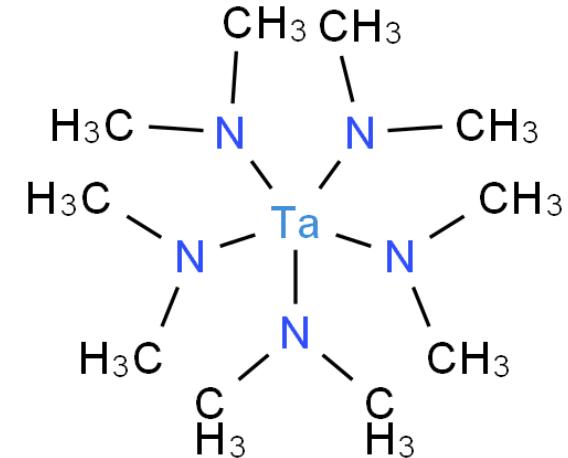
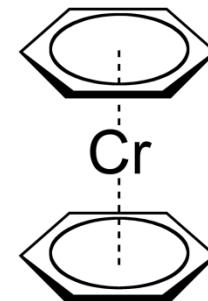
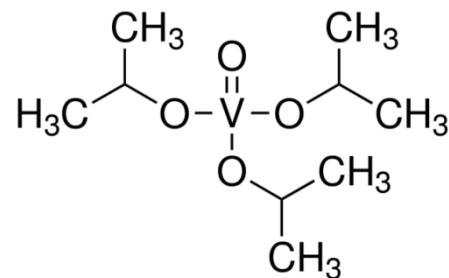
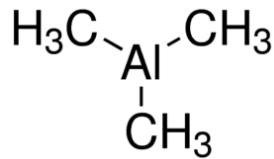
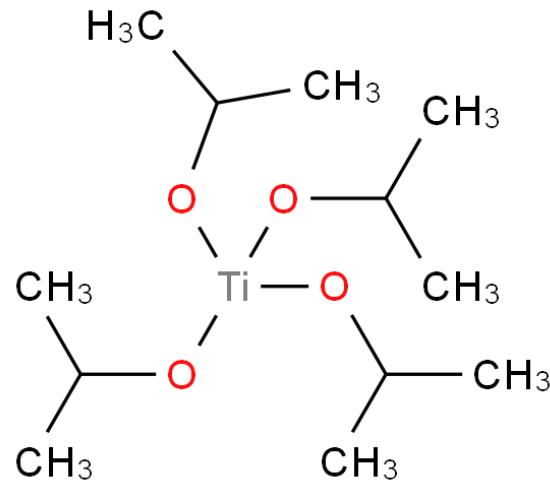


Aspect général de la mesure d'une microbalance



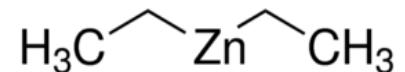
Les précurseurs

Les précurseurs utilisés en ALD sont généralement des organométalliques très toxiques, couplés à des molécules simples (H_2O , H_2S , NH_3 , N_2O). Exemple de quelques couples utilisés en ALD :



Un bon précurseur doit avoir les propriétés suivantes :

- Il doit être stable à la température d'évaporation
- Il doit avoir une pression de vapeur saturante convenable
- Il doit être suffisamment instable pour régir à température modérée...
- Il doit être le moins cancérigène possible...



Exemple de réalisation : dépôts ultra-conformes de TaN dans des TSV



1 μm

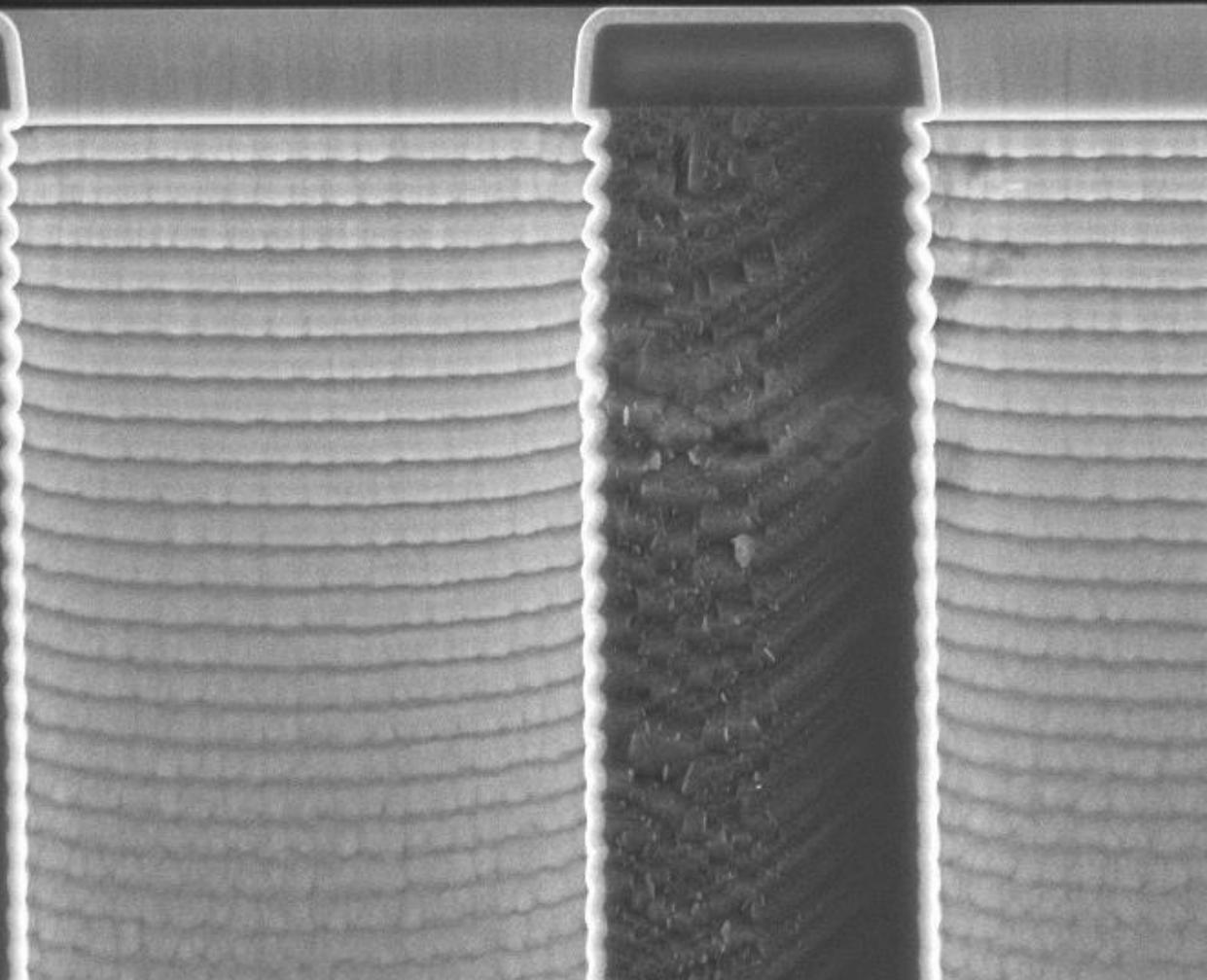
Mag = 10.00 K X
EHT = 5.00 kV

Signal A = InLens
WD = 4.0 mm

Signal B = InLens
Mixing = Off
Signal = 1.000

Date : 8 Sep 2009
Time : 9:45:14

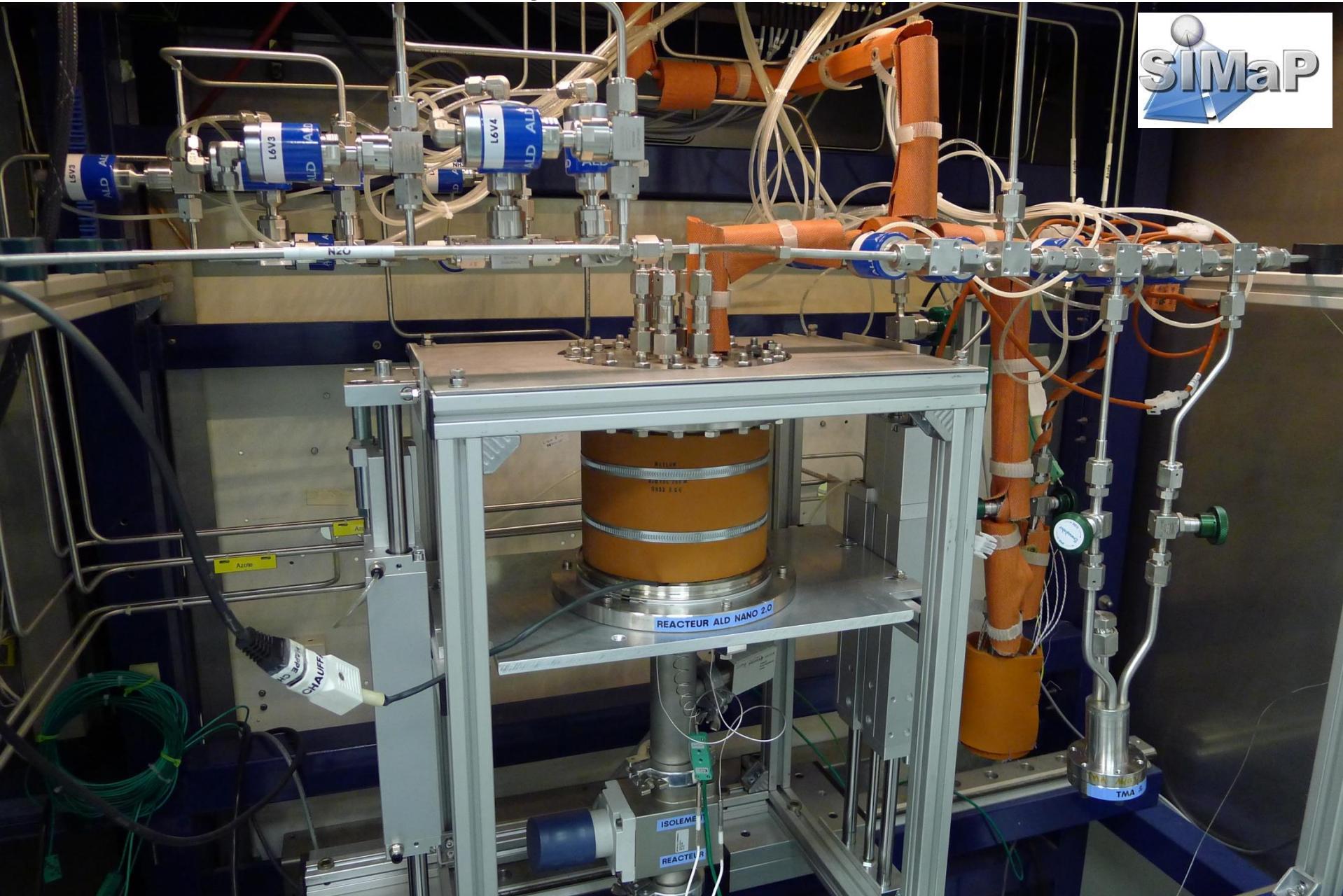
INPG
CMTC



Exemple d'un dépôt d'AlN sur silicium



Exemple de réacteur ALD

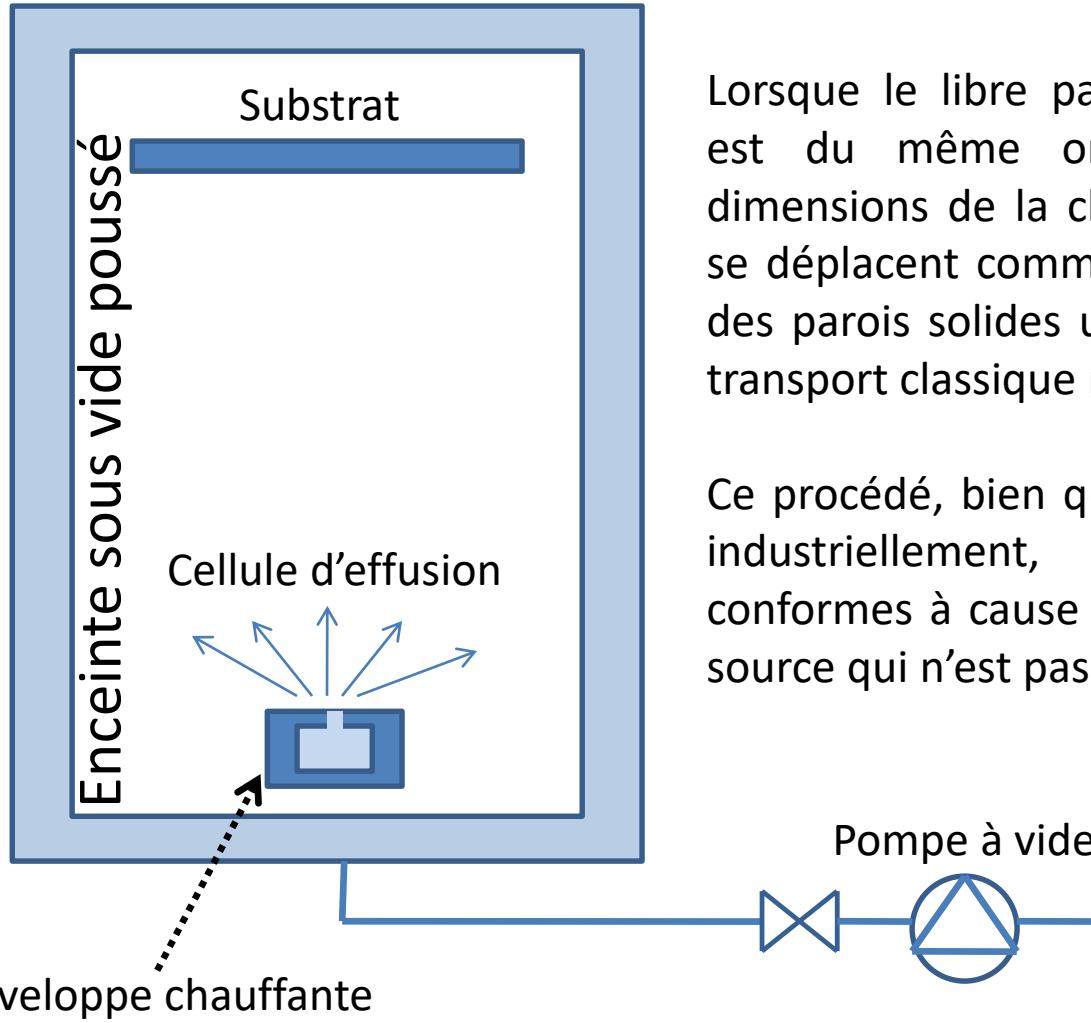


Réacteur ALD-CVD sous synchrotron (Moon 2011-2015)



Procédés PVD : Physical Vapor Deposition

Sublimation d'un matériau dans un creuset chaud et dépôt sur une surface froide à très basse pression (vide secondaire $<10^{-6}$ mBar).



Lorsque le libre parcours moyen des molécules est du même ordre de grandeur que les dimensions de la chambre de dépôt, les atomes se déplacent comme la lumière, par impact avec des parois solides uniquement. Les équations de transport classique n'ont plus de sens ici.

Ce procédé, bien que simple et largement utilisé industriellement, induit des dépôts peu conformes à cause de l'émissivité angulaire de la source qui n'est pas constante.

Cellule d'effusion

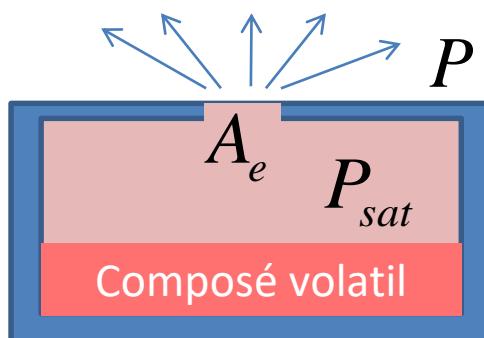
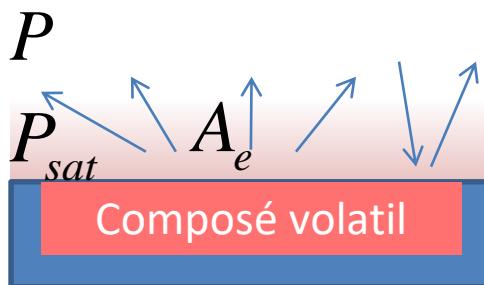
Lorsqu'une surface liquide ou solide est portée à haute température, ses atomes peuvent quitter la surface et le flux d'évaporation suit la loi de Hertz-Knudsen.

$$\text{Atomes.s}^{-1} \quad \varphi = A_e \frac{P - P_{sat}}{\sqrt{2\pi m_i k_b T}}$$

$$\text{Moles.s}^{-1} \quad \varphi = A_e \frac{P - P_{sat}}{\sqrt{2\pi M_i R T}}$$

Masse d'un atome kg

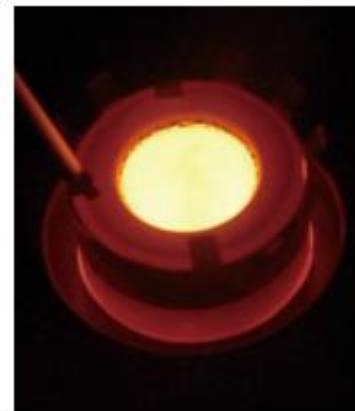
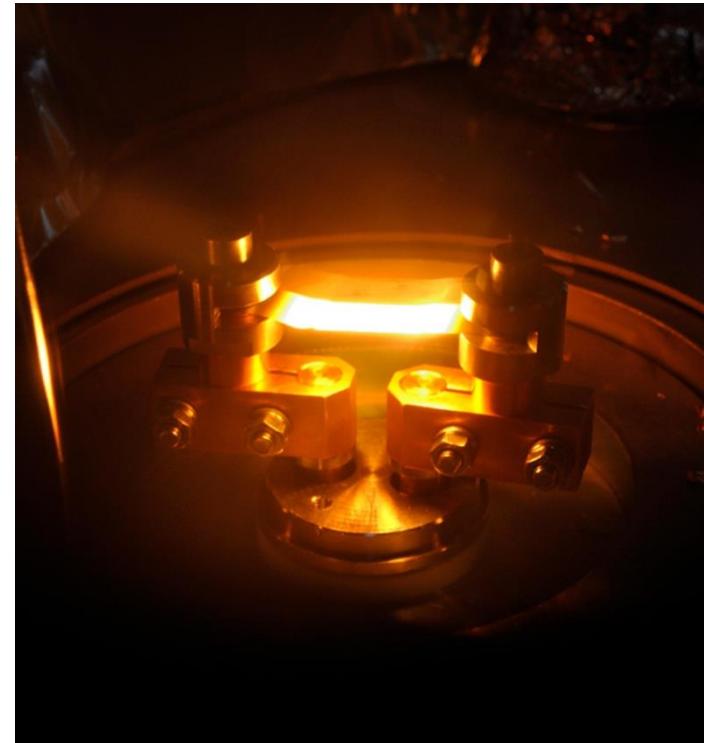
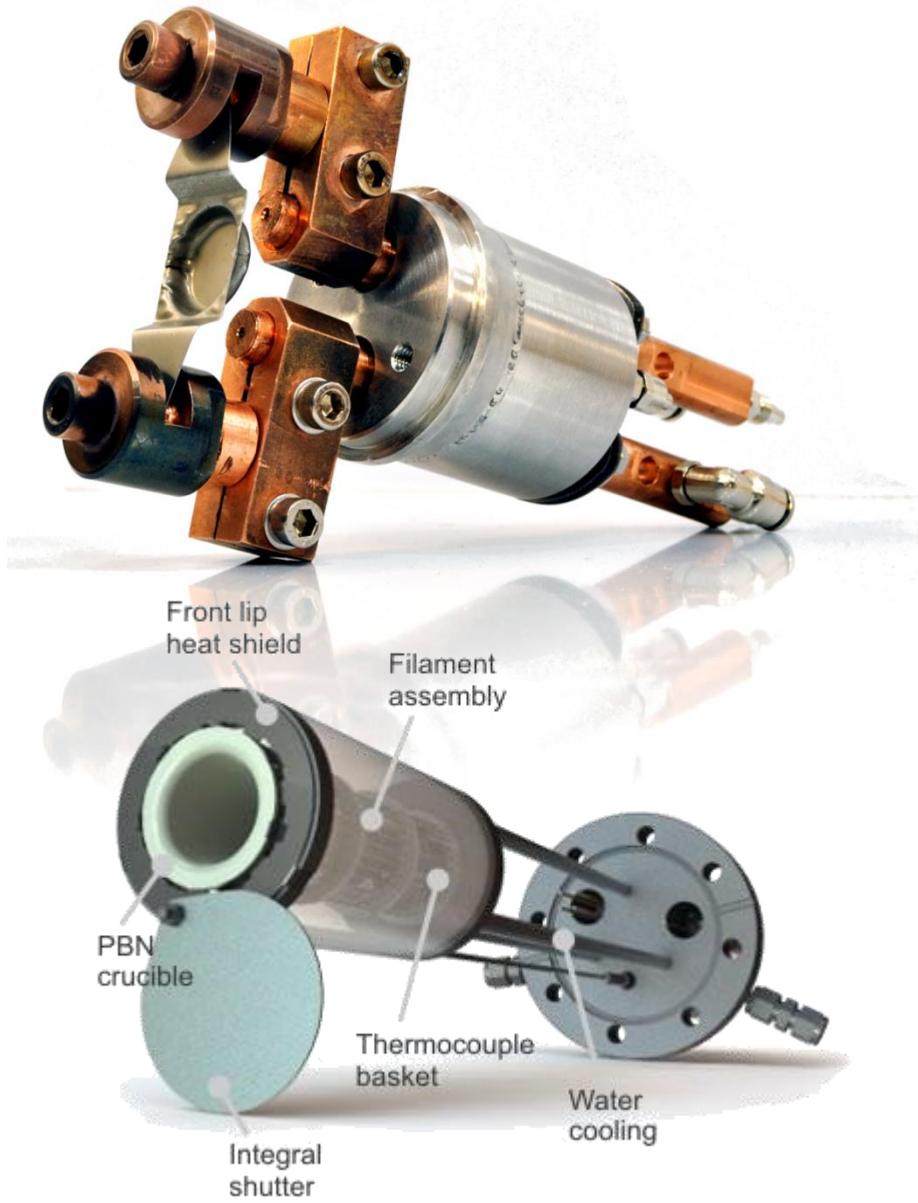
Masse molaire kg/mole



On constate qu'en réalité, le flux réel est à peu près 10 fois moins important, à cause de l'état de surface de la source.

La solution est d'aménager une source dont seul un orifice laisse passer le flux évaporé, tout atome entrant étant piégé : c'est la cellule d'effusion. Elle permet de calculer le flux d'évaporation indépendamment de l'état de surface de la source.

Cellule d'effusion : illustrations



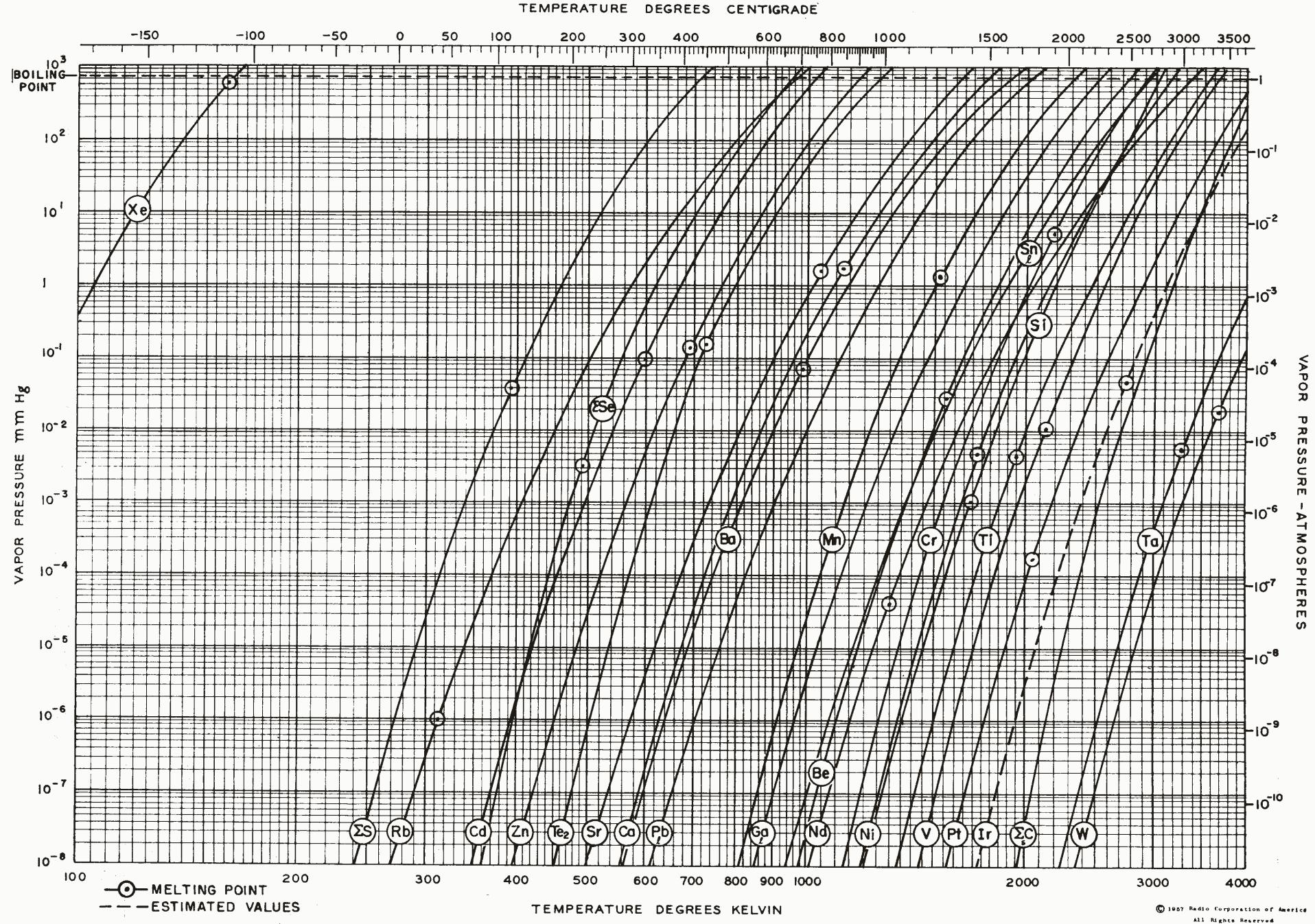


Figure A1(b). Vapor pressure curves for the more common elements (cont.). After Honig (Ref. 5:14). (Courtesy RCA Laboratories.)

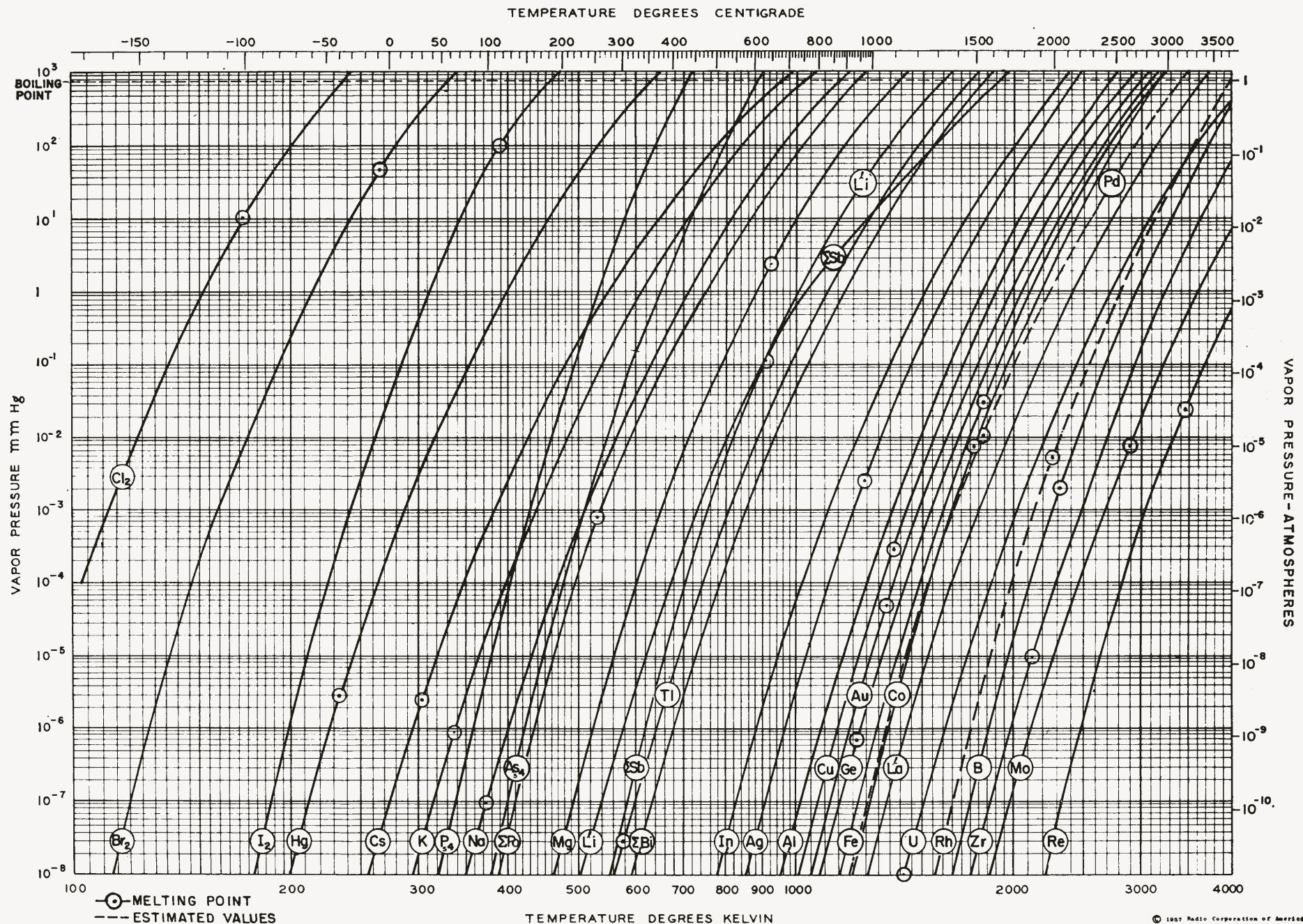
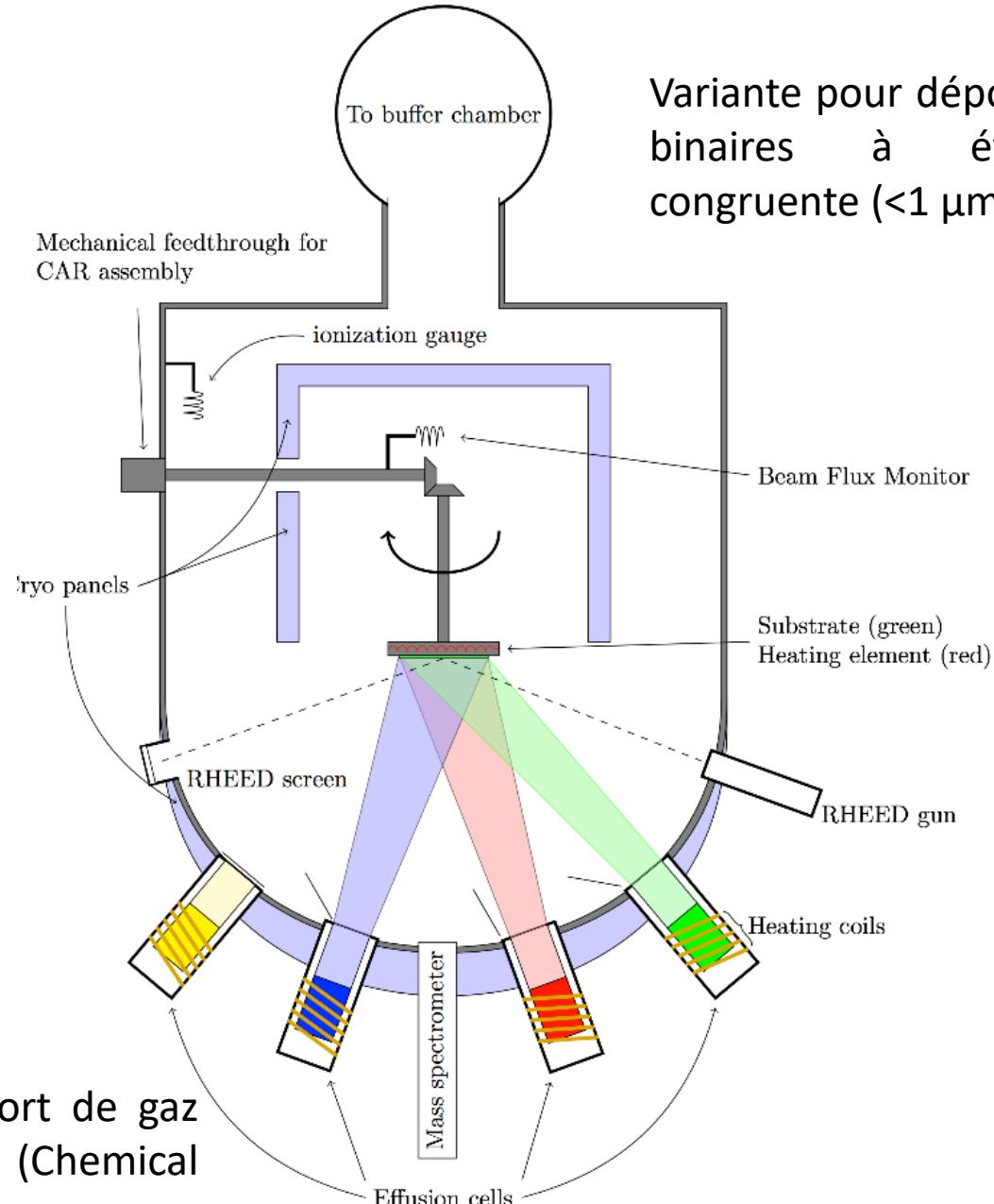


Figure A1(a). Vapor pressure curves for the more common elements. After Honig (Ref. 5:14). (Courtesy RCA Laboratories.)

Procédés PVD : MBE Molecular Beam Epitaxy

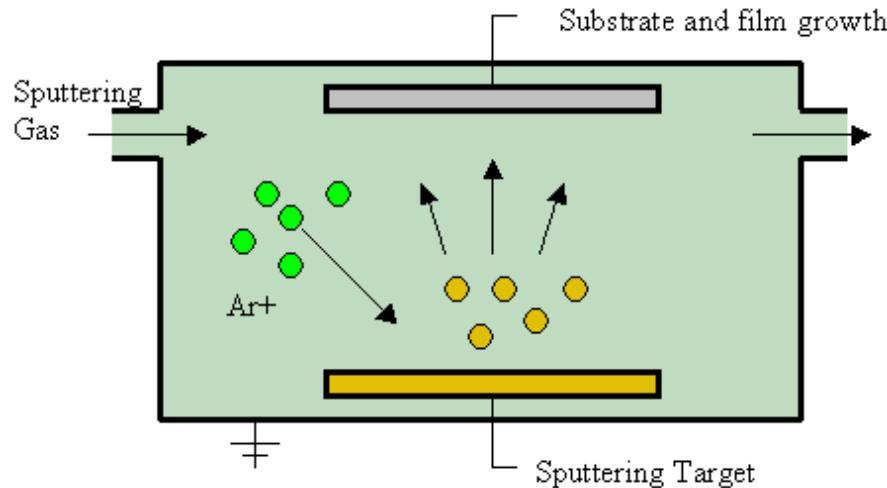


Variante pour déposer des composés binaires à évaporation non congruente ($<1 \mu\text{m/h}$, 10^{-8} mBar).

Reflection high-energy electron diffraction

La variante avec apport de gaz réactifs s'appelle CBE (Chemical Beam Epitaxy)

Sputtering (pulvérisation cathodique)



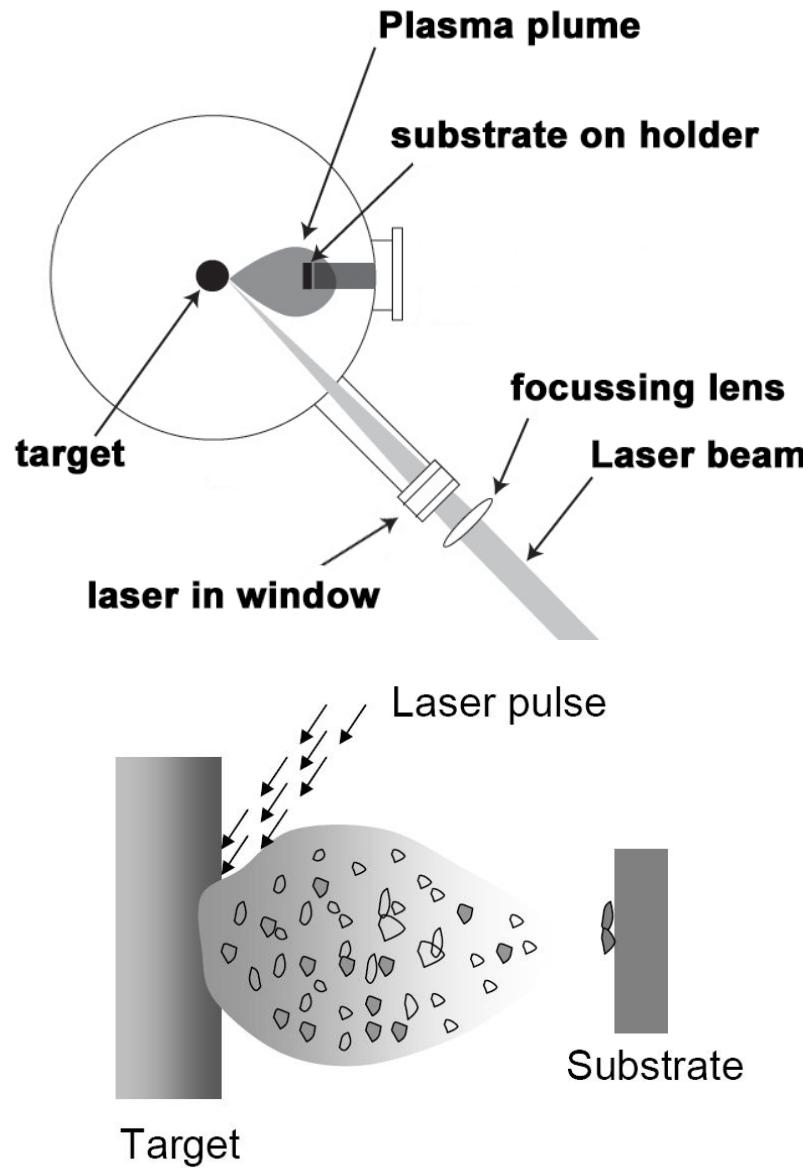
Pulvérisation d'une cible avec des ions fortement accélérés. Les atomes neutres de la cible diffusent vers le substrat.

Lorsque la cible à vaporiser est un métal, toute source de plasma permettant de ioniser le milieu gazeux convient (plasma continu ou alternatif).

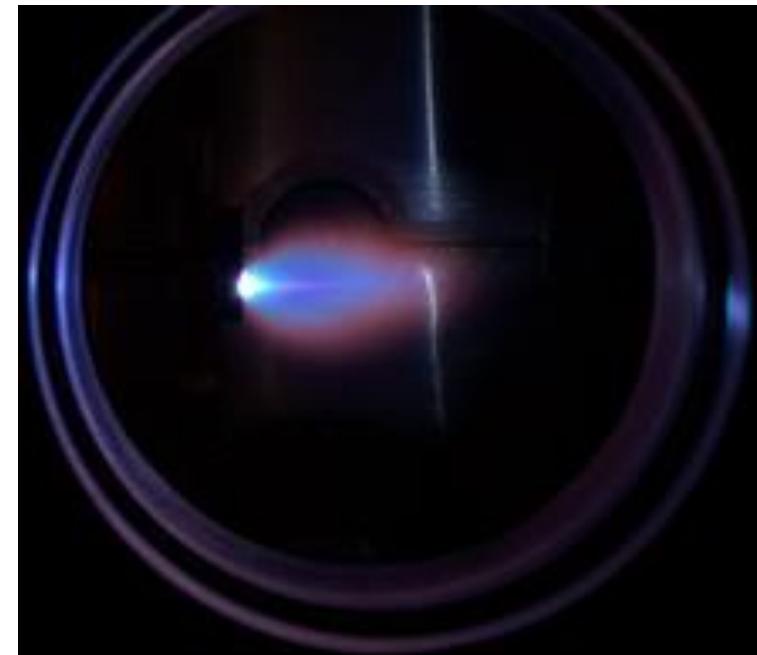
Lorsque la cible à pulvériser est un oxyde, utilisation obligatoire d'un plasma alternatif radiofréquence (>10 MHz) pour éviter toute accumulation de charges contre la cible. Le substrat lui-même peut réémettre des ions en conséquence (phénomène de resputtering).



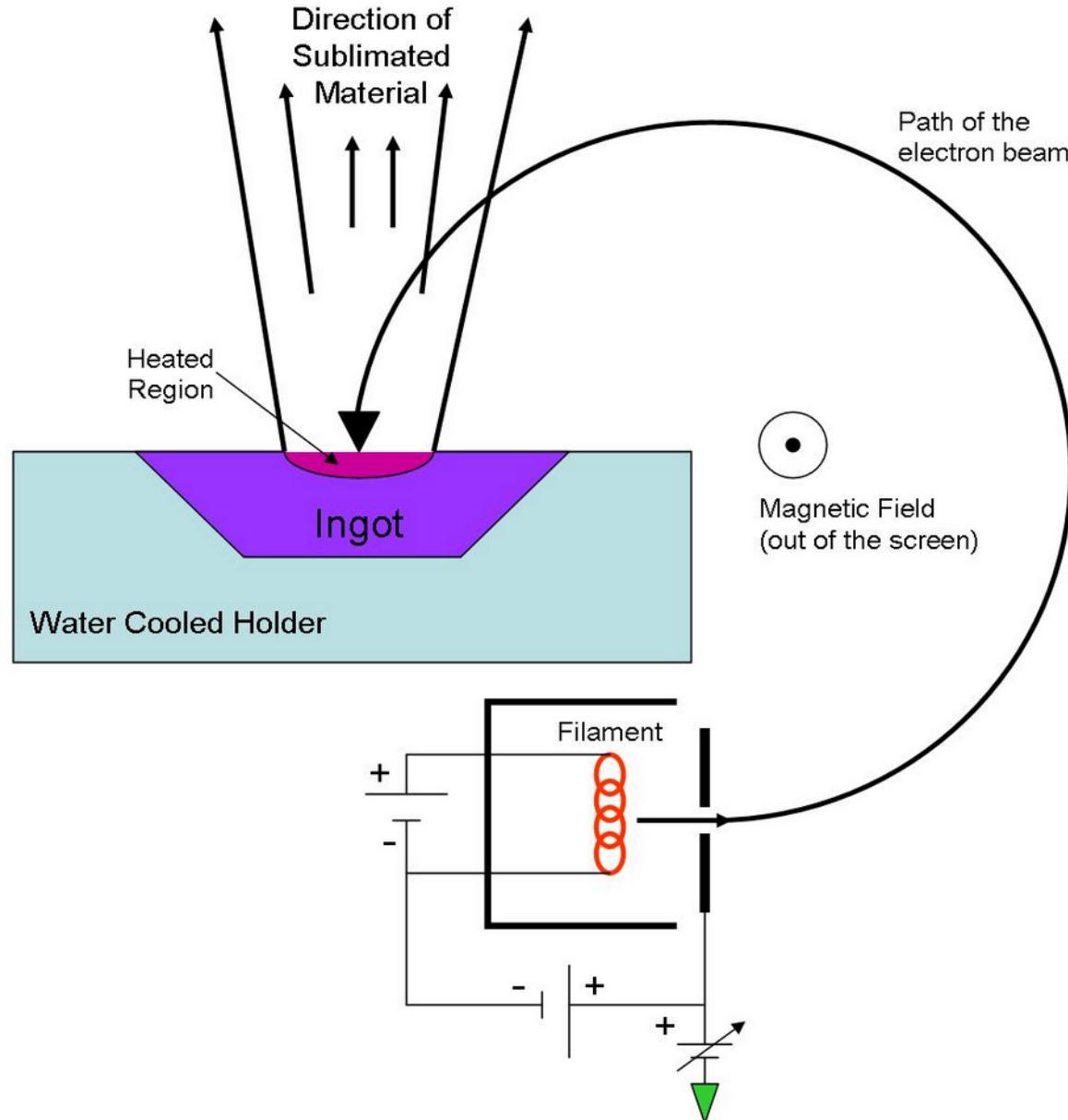
Pulsed laser deposition (pulvérisation laser)



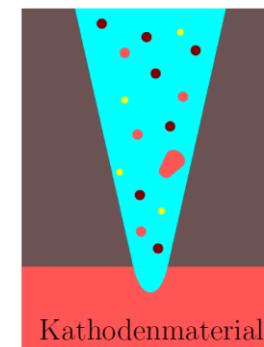
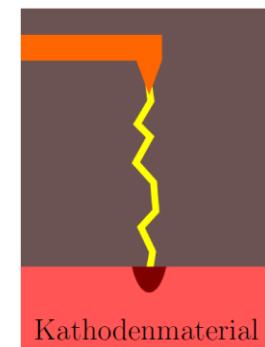
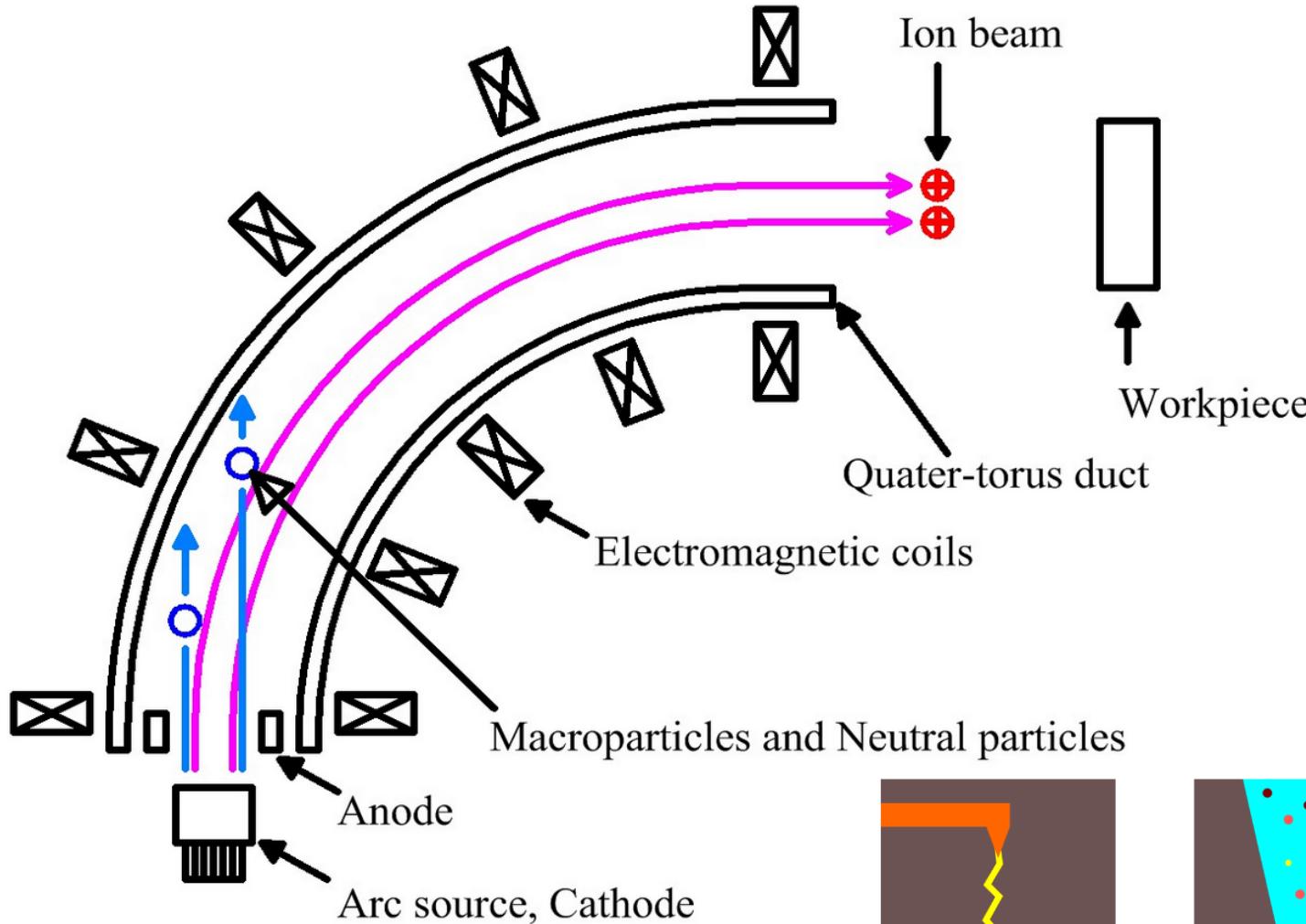
Pulvérisation d'une cible par un laser pulsé sous ultra-vide. Les atomes vaporisés se déplacent vers le substrat de manière balistique, de même que des débris de cible plus ou moins gros et fondus...



Electron beam physical vapor deposition (EBPVD)



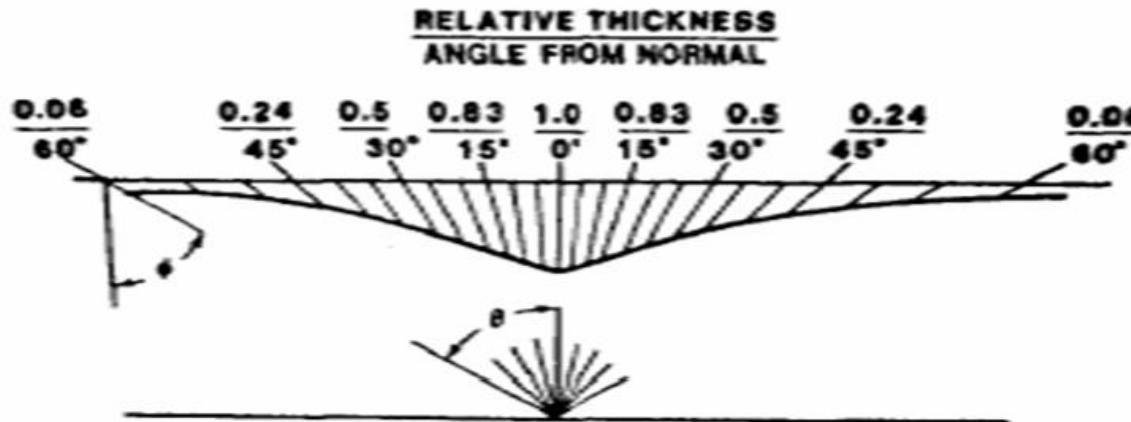
Cathodic arc deposition (Arc-PVD)



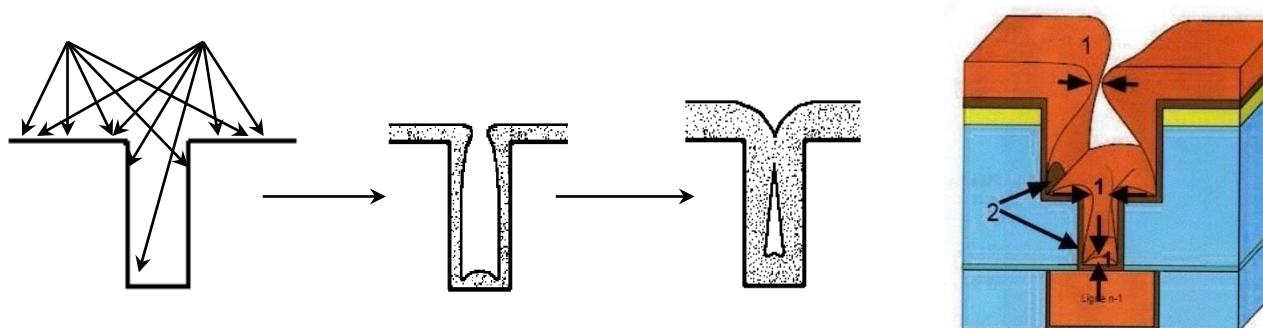
- Ion
- Atom
- Elektron
- Droplet

Emissivité angulaire

Du point de vue du substrat, la source est vue comme un point, mais son émissivité dépend de l'angle d'incidence entre un point sur substrat et la source. En terme d'épaisseur relative de dépôt attendu, on obtient à peu près ça :



Cela peut être corrigé en faisant bouger la source ou le substrat au cours du dépôt. Tant que la surface est plane, un dépôt homogène peut être visé. Dès que la surface devient structurée, un autre problème se pose : l'accès de toute zone de la surface au bombardement par la source. Le dépôt est alors homogène mais non-conforme.



Bilan sur les procédés physiques

La PVD est actuellement la méthode industrielle de référence pour obtenir des dépôts métalliques minces (quelques nm à 1 µm). Le problème est que le substrat est généralement à basse température (par nécessité), ce qui peut entraîner une mauvaise adhérence du dépôt. Celui-ci sera de plus amorphe à cause de la faible distance de diffusion des adatomes qui conduira à une croissance 3D essentiellement.

L'idée est donc de remplacer cette technique par la CVD, qui se faisant à plus haute température et en régime continu, permet à priori une couverture efficace des surfaces y compris sur des géométries complexes. Nous verrons par la suite que le procédé ALD est encore plus adapté à remplacer la PVD.

