

## Calcul des concentrations de molécules et de radicaux lors de déposition de couches minces a-Si:H par procédés PECVD

O. Babahani\* et F. Khelfaoui

*Laboratoire LRPPS, Faculté des Sciences et de la Technologie et Sciences de la Matière,  
Université Kasdi Merbah Ouargla, Ouargla 30000, Algérie.*

\*Email : [babahaniok@hotmail.com](mailto:babahaniok@hotmail.com)

**RÉSUMÉ :** La modélisation fluide de la déposition d'une couche mince a-Si:H procédé PECVD est une des méthodes les plus utilisées pour étudier la croissance des couches minces. Dans la technique PECVD les électrons sont responsables de la dissociation et de la décomposition du gaz introduit dans le réacteur. Les radicaux résultants interviennent pour former le film voulu. Dans ce travail, on s'intéresse au calcul des concentrations de différentes molécules et radicaux neutres  $Si_xH_y$ , lors de l'introduction d'un mélange gazeux  $SiH_4/H_2$  dans un réacteur PECVD. On se limite à la résolution de l'équation de diffusion indépendante du temps, entre les deux électrodes, par la méthode des différences finies. Les résultats sont comparés aux résultats d'autres auteurs.

**MOTS-CLÉS :** PECVD, réaction chimique, Transfert de masse, Fluide.

### 1. Introduction

Les couches minces sont utilisées dans divers domaines industriels comme dans la fabrication des cellules solaires et des écrans plats. Les techniques d'élaboration des couches minces ont connu lors de ces dernières décennies un développement considérable. Le matériau qui a fait un immense succès pour la réalisation des couches minces est le silicium. Il possède des propriétés électriques et des structures mécaniques très convenables. Il est sensible à des différentes formes de rayonnement (lumière UV, ou visible), à la température et aux champs magnétiques élevés [1].

Les dépôts chimiques en phase vapeur ou CVD (Chemical Vapor Deposition) sont des méthodes qui permettent de former des couches minces solides non volatiles sur un substrat, par des réactions chimiques avec des gaz. Le dépôt PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) est une des méthodes CVD. Elle permet de réaliser des films à basses températures (inférieures à 400°C). Dans cette méthode, la décomposition du gaz réactif est favorisée par l'utilisation d'un plasma. Le plasma peut être généré soit par radiofréquence (RF), soit par résonance cyclotronique électronique (ECR). La technique PECVD (ECR) fait partie des techniques les plus utilisées dans le domaine de la microélectronique [1].

L'étude des procédés CVD est très complexe car plusieurs phénomènes (diffusion, physisorption, chimisorption, thermodynamique, réactions chimiques et interactions particules surface) interviennent lors des dépositions CVD.

L. Layeillon et al. ont calculé les concentrations de six espèces produits de décomposition du mélange gazeux  $SiH_4/H_2$  [2]. Strunin et al. ont proposé un modèle de décomposition de silane dans un plasma d'argon radio-fréquence [3]. Les concentrations des produits de décomposition de  $SiH_4$ , ainsi que des produits de synthèse (plus silanes), sont calculés. Le modèle a illustré le rôle des atomes d'argon métastable dans la formation de  $SiH_3$ , des radicaux et des silanes supérieur.

Y. E. Gorbachev et al. [4], [5], [6] ont élaboré un modèle qui se base sur les réactions chimiques et les différents processus dans un réacteur PECVD. Le modèle prend en compte la formation d'oligomères de  $Si_nH_m$  ( $n \leq 5$ ). Il présente une simulation de croissance des films. Y. E. Gorbachev et al. ont trouvé que  $Si_2H_5$  et  $Si_3H_7$  influencent fortement la croissance du film [5].

Dans un travail antérieur [1], nous avons utilisé le modèle fluide pour calculer les vitesses du fluide et les concentrations de six molécules et radicaux d'un mélange  $SiH_4/H_2$ . La géométrie considérée du réacteur et les conditions utilisées sont celles des travaux de Layeillon et al. [2].

Dans ce travail nous calculons les concentrations en volume de huit espèces présentes dans un mélange  $\text{SiH}_4/\text{H}_2$ . Les concentrations en volume devraient influencer les concentrations près de la surface qui interviennent dans le processus de croissance des couches minces. Nous insistons sur l'étude du comportement fluide du gaz réactif et les transformations chimiques dans le volume du réacteur. L'équation de base est l'équation de diffusion.

## 2. Le réacteur PECVD

Ce travail consiste à calculer les concentrations dans le volume de réacteur PECVD à parois froides lors de la déposition d'une couche mince (a-Si:H) dans un réacteur à plasma.

Le réacteur PECVD contient un substrat mis dans une chambre à vide. Avec une décharge RF de 13.56 MHz, on peut avoir la déposition d'une couche mince sur le substrat. La source à gaz utilisée est un mélange gazeux de silane dilué dans de l'hydrogène. La décharge dans le gaz produit un plasma contenant des électrons, des radicaux tel que (H, SiH, SiH<sub>2</sub>, SiH<sub>3</sub>, Si<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), des molécules comme H<sub>2</sub>, SiH<sub>4</sub> et Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ainsi que d'autres anions et cations.

## 3. Modélisation mathématique

On s'intéresse au comportement fluide du plasma. Ce fluide obéit aux équations de continuité, de conservation de quantité de mouvement et de transfert de masse [1]. On résout l'équation de diffusion pour chaque radical ou molécule.

La densité électronique du plasma est  $n_e = 3 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$ . La température et la pression totale du gaz introduit restent constantes. On considère le cas stationnaire (indépendant du temps) ; on se place au centre du réacteur où les problèmes de bords relatifs à l'entrée et la sortie du gaz sont sans signification. La vitesse du fluide et la concentration de chaque espèce sont fonctions de la seule variable  $x$  entre les deux électrodes.

### 3.1. Équation de diffusion

A cause de la symétrie, les variations des concentrations suivant les axes  $y$  et  $z$  sont négligeables. La vitesse du fluide est parallèle aux électrodes est fonction de la seule variable  $x$ . Dans ces conditions et au centre du réacteur, une vitesse du fluide nulle n'affecte pas l'équation différentielle de diffusion et la généralité du traitement du problème. L'équation de diffusion prend l'expression suivante :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( D_k \frac{C_k}{\partial x} \right) + R_k = 0$$

Où  $D_k$ ,  $R_k$  et  $C_k$ , sont respectivement la diffusivité, le taux de production (ou de consommation) en volume et la concentration de chaque radical ou molécule. On se limite à l'étude de huit molécules et radicaux ( $k=1$  pour SiH<sub>4</sub>,  $k=2$  pour SiH<sub>3</sub>,  $k=3$  pour SiH<sub>2</sub>,  $k=4$  pour H,  $k=5$  pour H<sub>2</sub>,  $k=6$  pour Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>,  $k=7$  pour SiH,  $k=8$  pour Si<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). La présence des électrons est nécessaire pour les réactions de dissociations des molécules Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, SiH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>.

### 3.2. Les coefficients de diffusion des espèces dans le fluide

Le coefficient de diffusion binaire des particules  $i$  et  $j$  est calculé par la formule [3], [7] :

$$D_{ij} = \frac{3}{16} \frac{(4\pi k_B T / 2m_{ij})^{1/2}}{N \pi \sigma_{ij}^2 \Omega_D(T^*)} \text{ où } N = P / K_B T$$

$m_{ij}$ : est la masse réduite  $m_{ij} = m_i m_j / (m_i + m_j)$ ,  $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j) / 2$  est le diamètre de collision binaire et  $T^* = T / \epsilon_{ij}$  avec  $\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}$  ;  $\sigma_i$ ,  $\epsilon_i$  sont les paramètres de Lennard Jones ;

$$\Omega_D(T^*) = \frac{A}{T^{*B}} + \frac{C}{e^{D T^*}} + \frac{E}{e^{F T^*}} + \frac{G}{e^{H T^*}}$$

où :  $A = 1.06036$ ,  $B = 0.15610$ ,  $C = 0.19300$ ,  $D = 0.47635$ ,  $E = 1.03587$ ,  $F = 1.52996$ ,  $G = 1.76474$ ,  $H = 3.89411$ .

$$D_{ij} = (n - n_j) / \sum_{k=1, k \neq i}^{N_k} \frac{n_k}{D_{ki}} \text{ (en cm}^2/\text{s)}$$

$n$  : la densité totale du mélange.

### 3.3. Réactions chimiques en phase gazeuse

Nous avons considéré sept réactions entre les électrons et les molécules  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{H}_2$  et  $\text{Si}_2\text{H}_6$ . Les réactions chimiques neutres-neutres (molécules et radicaux) en phase gazeuse considérées sont au nombre de 14 réactions. Les références [3], [4] et [5] montrent les principales réactions électron-particule et neutre-neutre. Les constantes d'équilibre sont calculées pour une température  $T$  et une pression totale  $P$ .

Nous avons calculé les taux de production ou de consommation pour chaque radical. Pour les radicaux  $\text{SiH}_3$ , le taux de production  $R_{\text{SiH}_3}$  se calcule des différentes réactions chimiques faisant intervenir le  $\text{SiH}_3$  ; il est :

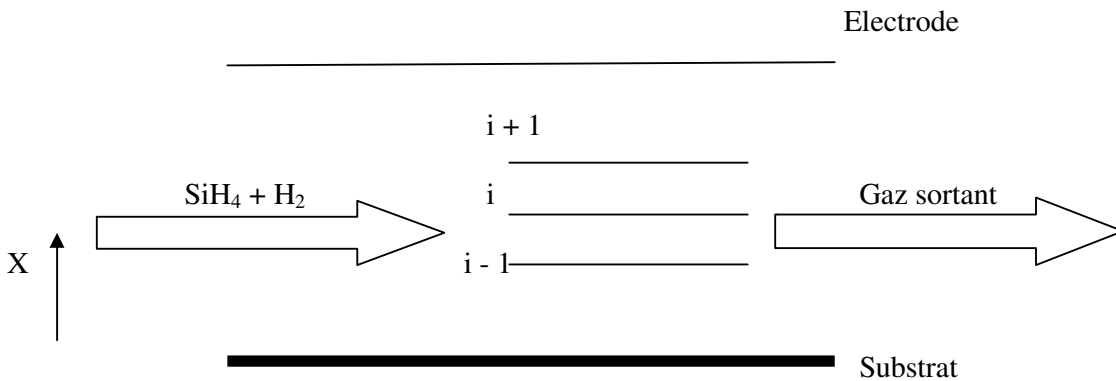
$$R_{\text{SiH}_3} = k_1 [\text{SiH}_4] + k_5 [\text{Si}_2\text{H}_6] + k_8 [\text{H}] [\text{SiH}_4] - 2 k_{10} [\text{SiH}_3]^2 + k_{11} [\text{Si}_2\text{H}_5] [\text{SiH}_4] - k_{12} [\text{SiH}_3] [\text{H}] - k_{13} [\text{Si}_2\text{H}_6] [\text{SiH}_3] + k_{16} [\text{Si}_2\text{H}_6] [\text{H}] + k_{17} [\text{SiH}] [\text{H}_2] - k_{18} [\text{SiH}_2] [\text{SiH}_3] - 2 k_{20} [\text{SiH}_3]^2.$$

Où  $[Y_k]$  est la concentration de l'espèce  $Y_k$  et les  $k_i$  sont les constantes de réactions chimiques.

Les taux de productions et de consommations des autres espèces se calculent de la même manière.

### 4. Modélisation numérique

Le réacteur PECVD peut être modélisé par une juxtaposition de mailles élémentaires identiques de dimension  $dh$ . Le pas élémentaire suivant la dimension ( $x$ ) est  $dh$ . Le gaz entrant est un composé de ( $\text{H}_2$ ,  $\text{SiH}_4$ ) ; Le gaz sortant est composé de ( $\text{H}_2$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ).

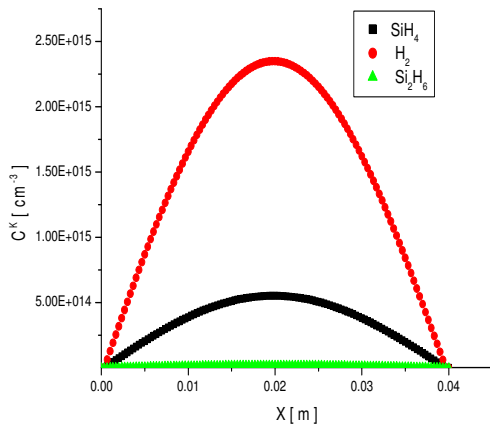


La méthode **des équations aux différences finies** peut être appliquée [1], [2]. On est amené à résoudre le système d'équations matricielles  $A.X=B$  ; la matrice  $A$  est tridiagonale. Pour la résolution des équations, nous avons utilisé la méthode itérative de Gauss-Seidel. Le langage de programmation est le Fortran 77.

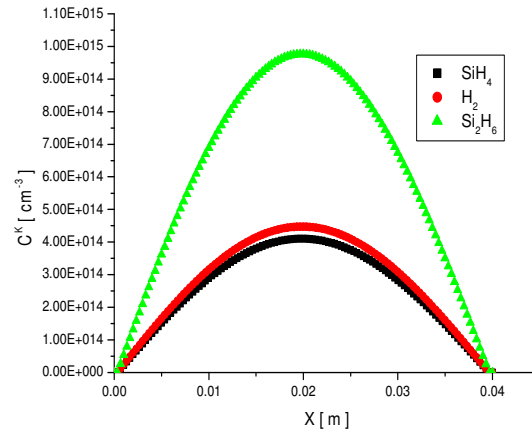
### 5. Résultats et discussion

On se propose le calcul des concentrations, pour un mélange gazeux entrant de  $\text{SiH}_4/\text{H}_2$ , à une température  $T = 520 \text{ K}$ , une pression  $P = 100 \text{ mTorr}$  et une densité électronique  $n_e = 3 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$ . La distance entre les électrodes est  $4 \text{ cm}$ .

Les figures 1 et 2 présentent les concentrations des molécules  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{H}_2$  et  $\text{Si}_2\text{H}_6$  entre les deux électrodes pour deux concentrations du mélange gazeux de 78% et 20% de  $\text{SiH}_4$  respectivement.

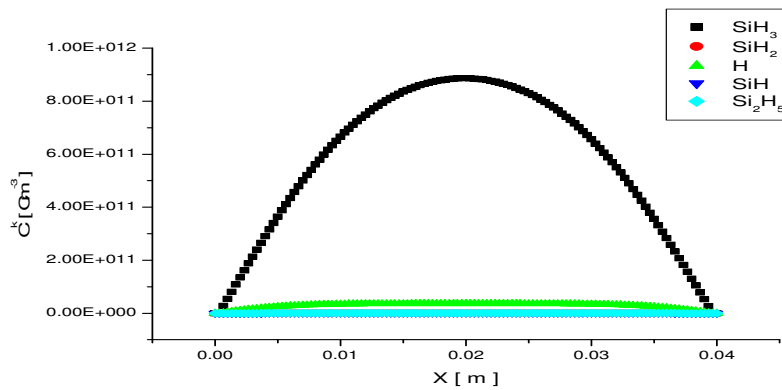


**Figure 1 : Concentration des molécules pour une concentration de SiH<sub>4</sub> de 78%**



**Figure 2 : Concentration des molécules pour une concentration de SiH<sub>4</sub> de 20%**

La figure 3 présente les concentrations des radicaux SiH<sub>3</sub>, SiH<sub>2</sub>, SiH, H et Si<sub>2</sub>H<sub>5</sub> pour les mêmes conditions de température, de pression et de densité électronique et pour une concentration du mélange de 30% de SiH<sub>4</sub>.



**Figure 3 : Concentration des radicaux pour 30% de SiH<sub>4</sub>**

La figure 3 montre que les concentrations des radicaux SiH<sub>3</sub> sont les plus importantes dans le plasma ; ce sont ces radicaux qui contribuent le plus à la croissance de la couche mince.

Le tableau 1 montre que les concentrations des radicaux SiH<sub>3</sub> augmentent pour un mélange dilué en SiH<sub>4</sub> mais diminuent pour un mélange non dilué pour P=0.1 Torr, T=520°K. Ce comportement est probablement lié au comportement couplé et non linéaire des réactions chimiques.

**Tableau 1 : Concentrations de SiH<sub>3</sub> au centre du réacteur en fonction du taux de SiH<sub>4</sub>**

Taux SiH <sub>4</sub> %	06	10	20	30	78
C <sub>SiH<sub>3</sub></sub> (*10 <sup>11</sup> cm <sup>-3</sup> )	5.99	6.61	7.85	8.86	0.61

Le tableau 2 montre que la variation des concentrations des radicaux SiH<sub>3</sub> avec la pression n'est pas monotone ; elle est importante pour P=0.2 Torr. Ce comportement est lié aussi au comportement couplé et non linéaire des réactions chimiques.

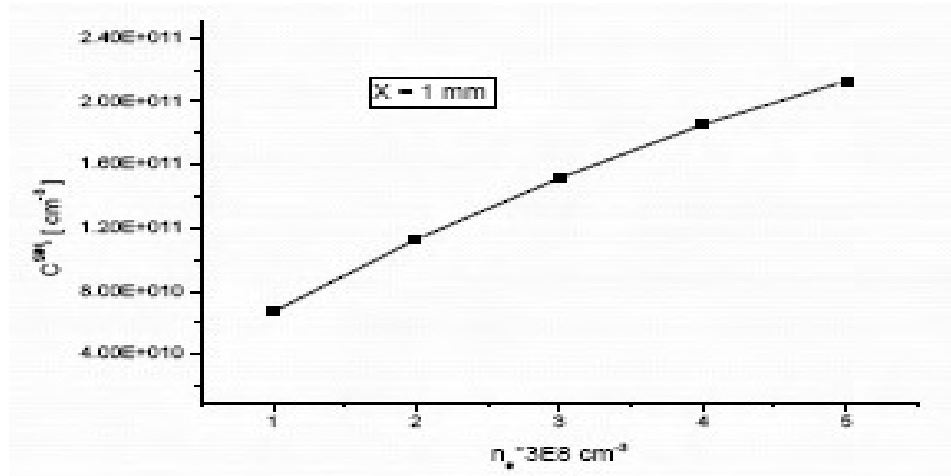
**Tableau 2 : Concentrations de SiH<sub>3</sub> au centre du réacteur en fonction de la pression total pour une pression P=0.1 Torr et un taux de 06% de SiH<sub>4</sub>**

P (Torr)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
C <sub>SiH<sub>3</sub></sub> (*10 <sup>11</sup> cm <sup>-3</sup> )	5.99	8.21	0.61	0.53	0.49

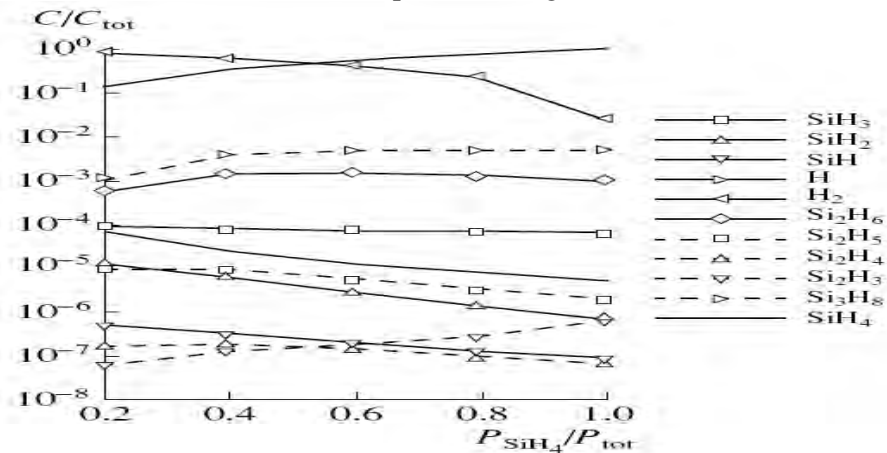
Le tableau 3 montre la variation des concentrations des radicaux SiH<sub>3</sub> en fonction de la densité des électrons. L'augmentation est pratiquement linéaire (figure 4) : le nombre de collisions électron-molécule (SiH<sub>4</sub> ou Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) est proportionnel à la densité des électrons.

**Tableau 3 : Concentrations de SiH<sub>3</sub> à x=1mm du substrat en fonction de la pression total pour une pression P=0.1 Torr et un taux de 06% de SiH<sub>4</sub>**

n <sub>e</sub> (*3*10 <sup>8</sup> cm <sup>-3</sup> )	1	2	3	4	5
C <sub>SiH<sub>3</sub></sub> (*10 <sup>11</sup> cm <sup>-3</sup> )	0.67	1.13	1.51	1.85	2.13

**Figure 4 Concentrations de SiH<sub>3</sub> près du substrat x=1mm en fonction de la densité électronique pour une pression P=0.1 Torr et un taux 6% de SiH<sub>4</sub>**

Les figures 5 et 6 montrent les variations de concentrations des différents radicaux et molécules en fonction du taux de SiH<sub>4</sub> dans le gaz. La figure 5 est celle des travaux de Y. E. Gorbachev et al. (2006) [4], la figure 6 présente notre calcul pour un modèle fluide du milieu. Il y a un grand accord entre les résultats des deux modèles pour SiH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>. Les résultats des autres espèces sont comparable sauf pour le radical Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Les différences sont dues aux modèles de calcul et aux conditions aux limites. Elles sont dues aussi à l'existence d'atomes d'Argon et d'autres types de radicaux et molécules prises en considération dans les travaux de Gorbachev et al. Le nombre de réactions chimiques considérées dans [4] est très supérieur à vingt et une réactions.

**Figure 5 : Concentrations des particules en fonction de pourcentage de SiH<sub>4</sub> d'après Y. E. Gorbachev et al. [4].**

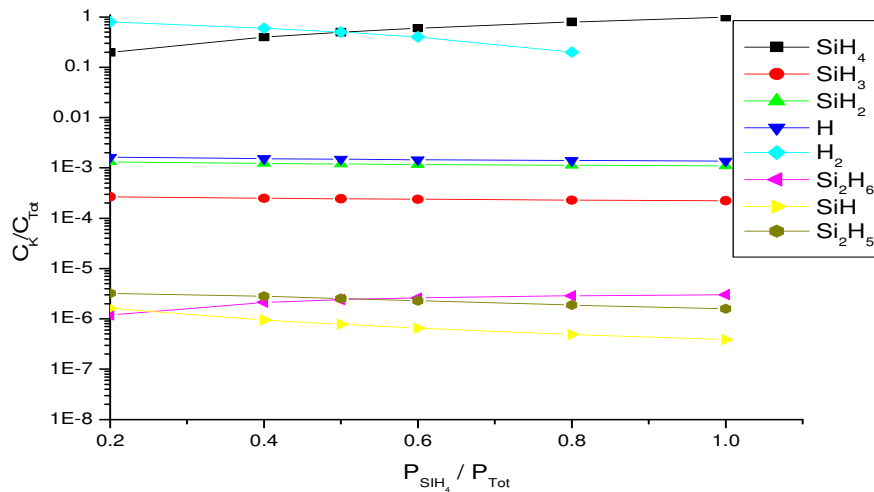


Figure 6 : Notre calcul du modèle fluide des concentrations des particules en fonction de pourcentage de  $SiH_4$ .

## 6. Conclusions

La résolution de l'équation de diffusion a permis de calculer les concentrations en volume de différents radicaux et molécules présents lors de déposition de couches minces a-Si:H par PECVD du mélange  $SiH_4/H_2$ . Les résultats sont comparables à ceux trouvés dans la littérature. Les concentrations calculées devraient permettre la compréhension des phénomènes et un calcul plus exact des grandeurs relatifs au processus de croissance des couches minces. Les fréquences de collisions des radicaux avec les surfaces sont proportionnelles aux concentrations.

## Références

- [1] O. Babahani ; 'Contribution à l'étude des plasmas lors de déposition sur couches minces par procédés CVD' ; Mémoire de magister ; Université de Ouargla, (2004).
- [2] L. Layeillon, P. Duverneuil, J.P. Couderc et B. Despax ; 'Analysis and modelling of plasma enhanced CVD reactors, Part I: two dimensional treatment of a-Si:H deposition' ; Plasma Sources Sci. Technol., Vol. **3**, pp 61-71, (1994).
- [3]. V. I. Strunin, A. A. Lyakhov, G. Zh. Khuda, Ī.bergenov, and V. V. Shkurkin ' Numerical Simulation of Silane Decomposition in an RF Plasma', *Technical Physics*, Vol. **47**, No. 6, pp. 760–766 (2002).
- [4]. Y. E. Gorbachev, M. A. Zetevakhin, V. V. Krzhizhanovskaya et V. A. Shveïgert; 'Special Features of the Growth of Hydrogenated Amorphous Silicon in PECVD Reactors' ; Journal of Technical Physics, Vol. **45**, N° 8, pp. 1032–1041, (2000).
- [5] Y. E. Gorbachev ; 'Effect of Oligomers on the Growth of Amorphous Silicon Films in a PECVD Reactor' ; *Technical Physics*, Vol. **51**, N° 6, pp 733-739, (2006).
- [6]. Y. E. Gorbachev, M. A. Zetevakhin et I. D. Kaganovich; 'Simulation of the growth of hydrogenated amorphous silicon films from an RF discharge plasma' ; Journal of Technical Physics, Vol. **41**, 1247, (1996).
- [7] J. Perrin, O. Leroy et M. C. Bordag ; 'Cross-Sections, Rate Constants and Transport Coefficients in Silane Plasma Chemistry' ; *Contrib. Plasma Phys.* Vol. **36** N° 1, pp 3-49 (1996).