J. Soc. Ouest Afr. Chim. (2000) 009, 27 - 41

MESURE DES PRESSIONS PARTIELLES DES CONSTITUANTS GAZEUX RESULTANT DE LA DECOMPOSITION DE SiH_4 OU DE Si_2H_6.

B. AKA* et A. TROKOUREY **

-* *Département des Sciences et Technologie / Ecole Normale Supérieure - Abidjan 22 BP 1561 Abidjan 22*

-** *Laboratoire de Chimie Physique / Université de-Cocody-Abidjan, 22 BP 582 Abidjan 22*

(Reçu le 08 décembre 1999 - Révisé le 02 février 2000)

Summary: The proportion of the main gaseous constituents resulting from the decomposition of SiH4 or Si2H6 have been determined. The method is based upon the difference of the boiling temperatures of these components which are at atmospheric pressure: T(H2) = -253 °C, T(SiH4) = -112 °C, T(Si2H6) = -14 °C.

After the reaction time, the reactor is carried out at liquid nitrogen temperature (T -196 °C), then the pressure as a function of temperature, P = f(T) can be measured until room temperature. So, the partial pressures of H2, SiH4 and Si2H6 have been deduced by using calibration curves previously established. The values have been verified by measuring the total pressure at real time and the amount of silicon deposited into the windows of the reactor. For this method which is limited to higher pressures than 0.1 Torr, the precision of so-obtained values has been estimated to be in the order of 10 % .

Key-Words : Silane, Partial pressure, Boiling temperature, Liquid nitrogen, CVD: Chemical Vapor Deposition, Cooling trap.

I - INTRODUCTION

Le Silicium (Si) suscitera longtemps encore un intérêt pour la Recherche, car il constitue le matériau de base dans la technologie des composants électroniques et photovoltaïques.

Les gaz monosilane (SiH_4) et disilane (Si_2H_6) constituent les principales matières premières dans l'élaboration du silicium en couches minces.

Parmi les techniques utilisées pour décomposer SiH_4 ou Si_2H_6, on peut citer la méthode classique de pyrolyse (> 600 °C) ou dépôt chimique en phase vapeur CVD (Chemical Vapor Deposition)[1-5], la décharge luminescente (glow discharge)[6-8] et plus récemment les techniques de photolyse ou CVD photoassistées (Photo-CVD)[9-16].

Dans chacune de ces méthodes, la décomposition de SiH_4 entraîne l'apparition du gaz H_2 et des dérivés supérieurs de SiH_4, principalement Si_2H_6, Si_3H_8, Si_4H_{10} respectivement en quantité décroissante; de même, la décomposition de Si_2H_6 entraîne l'apparition du gaz H_2 et des gaz SiH_4, $Si3H_8$, Si_4H10 respectivement en quantité décroissante. Dans un cas comme dans l'autre, les parois du réacteur sont toujours recouvertes de dépôt de silicium. L'optimisation des paramètres des différentes méthodes nécessite, entre autres, le contrôle de l'évolution de chacune des espèces chimiques au cours de la réaction.

Dans ce but, des techniques telles que la spectrométrie de masse [6,10,12], la chromatographie en phase vapeur [1,6,13], les méthodes spectroscopiques[8,16,17], l'ellipsométrie[18,19] ont été associées aux processus réactionnels. Toutefois, les techniques dynamiques en temps réel seraient les mieux appropriées.

Dans ce travail, nous avons développé une méthode s'approchant le plus possible de cette condition, avec pour avantage d'être peu onéreuse en ne nécessitant pas d'équipements complexes.

II - METHODOLOGIE

Le principe de la détermination de la composition du gaz se présente comme suit :

Le mélange gazeux est composé en toute rigueur de H_2, SiH_4, Si_2H_6 et des dérivés supérieurs de SiH_4 (Si_3H_8, Si_4H10,...). Cependant, conformément aux expériences menées selon les différentes méthodes citées ci-dessus, la formation de ces dérivés supérieurs est infime[1-6,9,10,15] : leur présence a donc été négligée dans ce travail.

La différence des points de liquéfaction des constituants du mélange gazeux est mise à profit pour la mesure des pressions partielles. Il faut

rappeler que les valeurs des températures de liquéfaction sous une atmosphère de ces gaz sont:

$T(H_2) = -253$ °C , $T(SiH_4) = -112$ °C , $T(Si_2H_6) = -14$ °C , $T(Si_3H_8) = +56$ °C .

La figure 1 est le diagramme d'équilibre Pression-Température de liquéfaction de SiH_4 et de Si_2H_6 [20].

Comme les expériences sont réalisées à des pressions inférieures à 100 Torrs, il est évident que les points de liquéfaction de ces gaz seront encore plus bas que leur valeur à la pression atmosphérique.

L'opération consiste, au bout d'une durée de réaction donnée, à plonger immédiatement le réacteur dans de l'azote liquide (T - 196 °C).

Dans ces conditions, le silane et ses dérivés sont à l'état condensé et la pression lue à - 196 °C est celle de H_2 comme cela est illustré sur la figure 2.

Aux températures supérieures, le relevé de la pression en fonction de la température (P = f(T)) permet d'accéder aux pressions partielles de SiH_4 et de Si_2H_6.

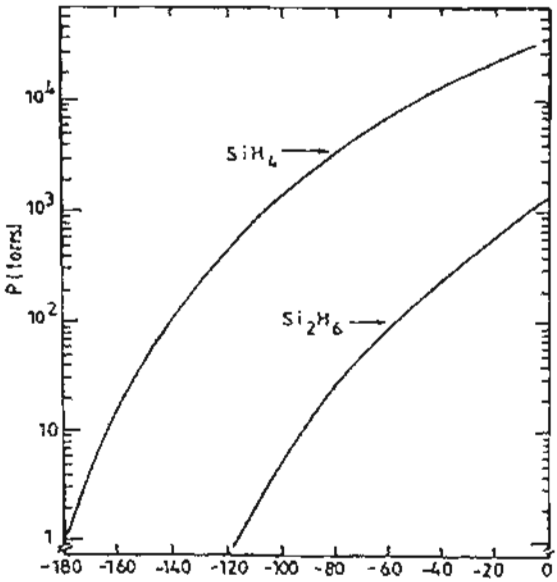

Figure 1 :
Diagramme d'équilibre Liquide - Vapeur de SiH4 et Si2H6

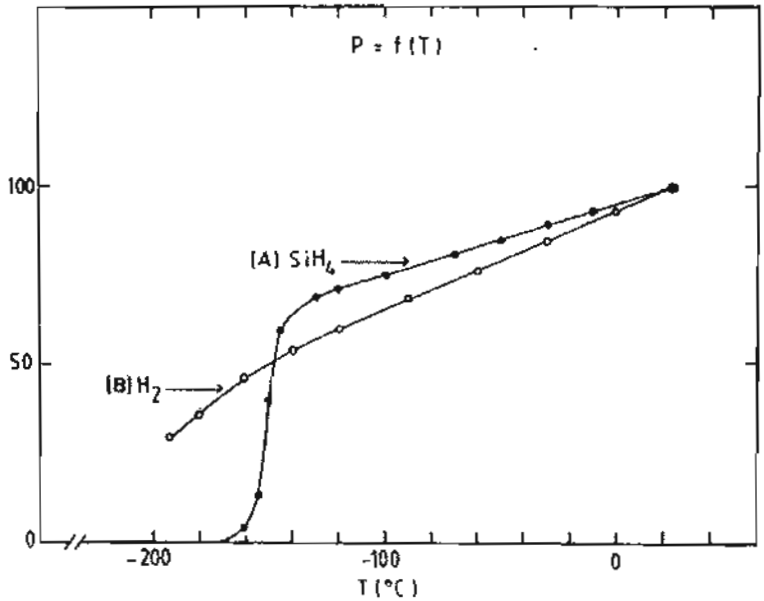

Figure 2 : *Courbes d'étalonnage Pression-Température de SiH4 (courbe A) et de H2 (courbe B)*

III - CONDITIONS EXPERIMENTALES

Pour la mise en évidence de cette méthode, nous avons utilisé la photolyse pour dissocier les molécules de SiH_4, par une lampe à vapeur de mercure à la longueur d'onde de 254 nm : cette technique étant connue sous le nom de Hg-photo-CVD [9-13].

Le réacteur est un tube cylindrique en quartz de longueur 10 cm et de diamètre 3 cm. Il est muni à l'intérieur d'un thermocouple type Chromel-Alumel, permettant de suivre la température dans la gamme de -200 à 1000 °C.

Il est éclairé par une lampe à vapeur de mercure PHILIPS-TUV à faible pression placée à 3 cm du réacteur et dont l'éclairement énergétique est 5 mW /cm^2. Un manomètre à capacitance associé, type «MKS

Baratron», permet la mesure des pressions dans la plage de 10^{-5} à 10^{+4} Torrs. Un vide de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} Torr est nécessaire avant le remplissage du tube réacteur afin d'éviter la formation d'oxydes de silicium.

Dès que le temps de réaction pré-établi est atteint, le tube est immédiatement baigné dans de l'azote liquide. Une fois que la température s'est stabilisée, on note la pression qui est celle de H_2. Puis, le gaz H_2 étant évacué hors du réacteur, on réchauffe ce dernier tout en relevant simultanément la température et la pression due initialement à SiH_4 puis au mélange SiH_4 et Si_2H_6 (Figures 3-A & 3-B). Enfin, on évacue tous les gaz et on nettoie le tube.

Cette opération est répétée pour différents temps de réaction et à la même pression initiale de silane afin d'obtenir la courbe cinétique.

Pour accéder aux pressions réelles de H_2, SiH_4 et Si_2H_6, il est nécessaire d'établir au préalable des courbes d'étalonnage.

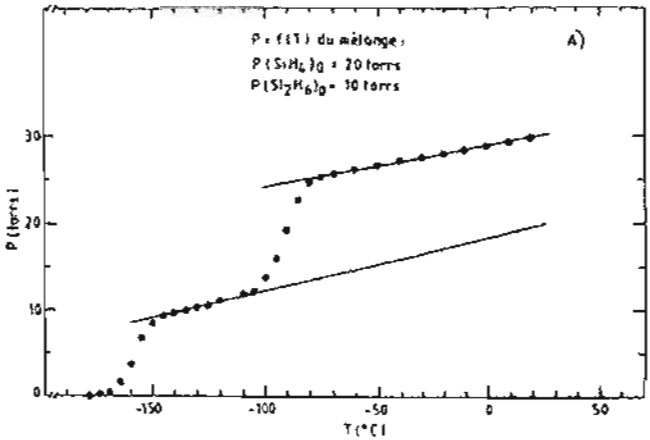

Figure 3 A

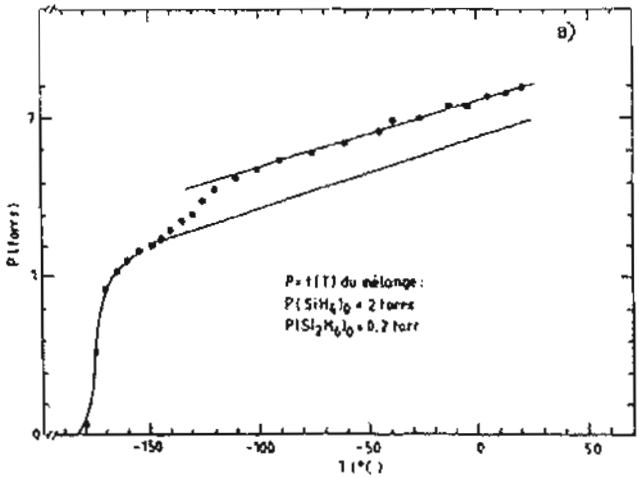

Figure 3 Courbes d'étalonnage Pression-Température de mélange constitué de

Figure 3 B :

Figure 3 : *Courbes d'étalonnage Pression-Température de mélange constitué de SiH4 et Si2H6*

IV - RESULTATS ET INTERPRETATION

IV- 1. Courbes d'étalonnage P = f (T)

Les courbes d'étalonnage de pression des gaz en fonction de la température P = f (T) ont été établies.

La figure 2 montre celles de SiH_4 et de H_2 réalisées indépendamment :

La courbe d'étalonnage de SiH_4 à l'état «pur» a consisté à refroidir 100 Torrs de ce gaz à la température de l'azote liquide (T ≈ 196 °C) et à suivre par la suite la remontée de la pression en fonction de la température jusqu'à 25 °C, température ambiante du laboratoire (courbe A). La courbe d'étalonnage de H_2 à l'état «pur» (courbe B) a été obtenue par le même procédé ; cette dernière présente une allure quasi linéaire :

Nous avons vérifié sur plusieurs essais que la pression lue à la température de -196 °C était sensiblement en relation directe avec la pression réelle à la température ambiante :

$$\frac{P(H_2,-196°C)_{lue}}{P(H_2,-196°C)_{étalonnage}} \approx \frac{P(H_2,25°C)_{réelle}}{P(H_2,25°C)_{étalonnage}}$$

On déduit de cette manière la pression réelle d'hydrogène formé au cours de la réaction à 25 °C.

On présente par ailleurs sur les figures 3-A et 3-B les courbes d'étalonnage P = f (T) de mélange de titre connu de SiH_4 et Si_2H_6.

La courbe 3-A est celle d'un mélange constitué de 10 Torrs de Si_2H6 et 20 Torrs de SiH_4 ; on distingue deux paliers dus à la différence des points de vaporisation de SiH_4 et Si_2H_6 conformément à la figure 1. L'extrapolation des 2 paliers jusqu'à 25 °C permet de retrouver les valeurs des pressions initiales de SiH_4 et Si_2H_6. Lorsque la pression partielle de Si_2H_6 devient faible, l'écart entre les deux paliers est de plus en plus restreint et difficilement appréciable. Cette situation est illustrée sur la courbe d'étalonnage 3-B relative à un mélange de 0,2 Torr de Si_2H_6 et 2 Torrs de SiH_4.

La séparation des 2 composantes devient quasi-impossible lorsque la pression de Si_2H_6 est inférieure à 0,1 Torr, ce qui correspond à la limite d'exploitation de nos résultats par cette méthode.

IV - 2 Courbes de mesures P = f (T)

La figure 4 présente la variation de la pression, lors du réchauffement du réacteur, d'un mélange gazeux issu de la photolyse de 10 Torrs de SiH_4; les différentes courbes de la figure 4 sont réalisées indépendamment et pour différents temps d'irradiation.

On constate sur cette même figure qu'en dessous de -182 °C, la pression est nulle puisque l'hydrogène (H_2), dont la mesure de pression a été effectuée à -196 °C, a déjà été évacué du réacteur et qu'aux températures supérieures, la courbe P(T) est analogue à celle d'un mélange de SiH_4 et Si_2H_6 de faible pourcentage en Si_2H_6, conformément à la courbe d'étalonnage de la figure 3-B. De manière analogue, on déduit les pressions partielles de SiH_4 non décomposé et Si_2H_6 formé au cours de la réaction à 25 °C. Les valeurs ainsi déterminées sont représentées sur la courbe cinétique, Pression = f (temps), de la figure 5-A.

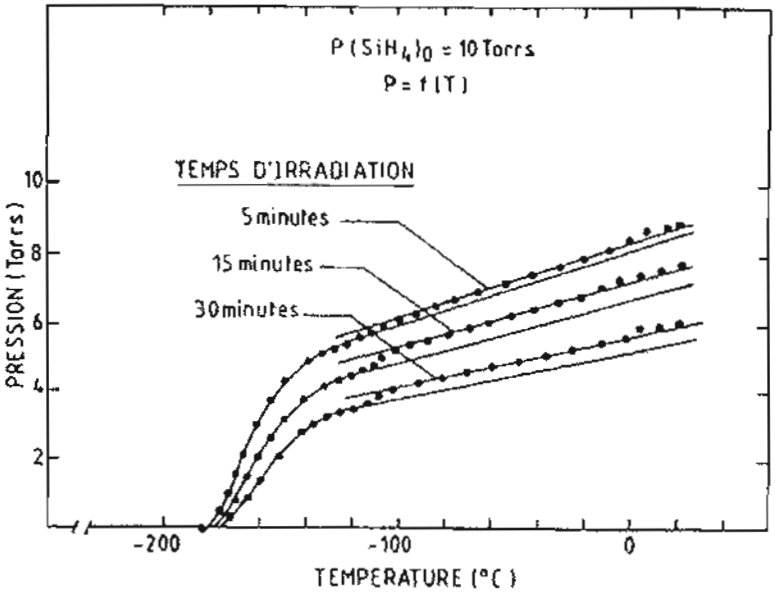

Figure 4 : *Courbes P = f(T) suite à l'irradiation de 10 Torrs de SiH4*

IV - 3 Composition du mélange gazeux

Nous présentons les courbes cinétiques c'est-à-dire l'évolution de la composition du mélange gazeux en fonction du temps. La figure 5-A est la courbe obtenue pour une pression initiale de silane, $P(SiH_4)0$ égale à 10 Torrs; on observe l'allure de la consommation du réactif SiH_4 et de la formation des produits gazeux H_2 et Si_2H_6, sur une durée d'une heure.

L'analyse a été répétée pour $P(SiH_4)0$ = 50 Torrs.

Sur la courbe cinétique ainsi obtenue (figure 5-B), on note une modification dans les proportions des constituants du mélange gazeux : pour une heure d'irradiation à $P(SiH_4)0$ = 10 Torrs, 45 % de silane est décomposé contre seulement 18 % à 50 Torrs. On note pour la même durée une quantité relativement importante d'hydrogène formé à

$P(SiH_4)0$ = 10 Torrs, 69 % contre 22 % à 50 Torrs. Toutefois, la formation du disilane reste faible, aussi bien à $P(SiH_4)0$ = 10 Torrs qu'à 50 Torrs :

$$\frac{P(Si_2H_6)}{P(SiH_4)_0} \approx 5\%$$

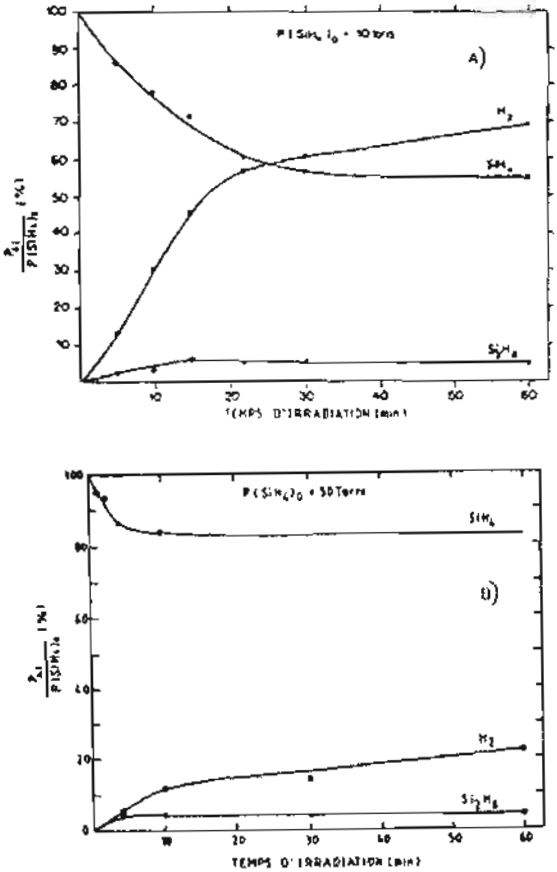

Figure 5 : *Composition chimique du mélange gazeux en fonction du temps d'irradiation*

Des mesures supplémentaires concernant l'évolution de la pression totale au cours de la réaction et la quantité de silicium déposé ont été nécessaires pour vérifier la validité des mesures.

4°) Evolution de la pression totale

La figure 6 présente l'évolution de la pression totale dans le réacteur au cours de l'irradiation pour des pressions initiales en silane de 10 et 50 Torrs. D'une part, la pression totale a été déduite des figures 5-A et 5-B en faisant la somme des pressions partielles mesurées, [P (SiH_4) non décomposé + P (H_2) + P (Si_2H_6)].

D'autre part, les expériences ont été reprises en relevant en temps réel, uniquement la pression totale en fonction du temps. On remarque que la réaction a lieu avec une augmentation de la pression totale, quelque soit la pression initiale de SiH_4 ($\Delta P = P_{totale} - P_{(SiH_4)_0} > 0$

La figure 6 montre que la somme des pressions partielles est en bon accord avec la pression totale lue directement au cours de la réaction; cela confirme l'hypothèse d'une formation négligeable du produit Si_3H_8 et à fortiori Si_4H_{10}. De ce fait, une erreur maximale de l'ordre de 10 % a été estimée sur les valeurs réelles des pressions partielles.

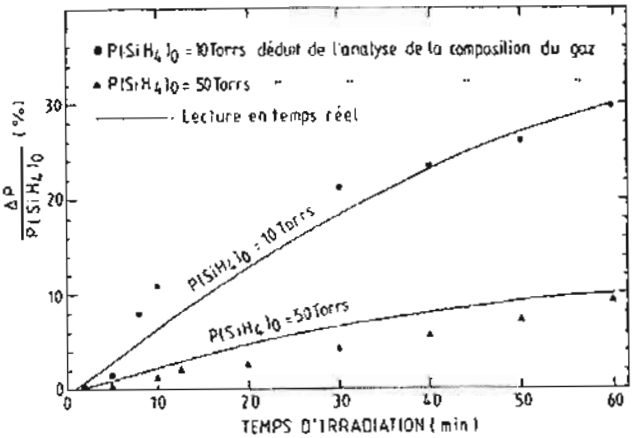

Figure 6 : *Evolution de la pression totale en fonction du temps d'irradiation*

$$P = P_{totale} - P_{(SiH_4)_0}$$

IV - 5. Dosage du silicium déposé

Dans le but de vérifier le bilan ou conservation de masse lors de la conversion du silane, la quantité totale de silicium déposé sur les parois du réacteur a été dosée par la méthode spectrométrique d'absorption atomique [21].

Pour ce faire, il a été nécessaire de préparer la solution à doser en dissolvant le silicium déposé, qui se présente sous forme hydrogéné, dans de la soude caustique titrée à environ 30 %. La solution qui est alors analysée au spectrophotomètre est le silicate de sodium, générée selon la réaction chimique suivante :

$$SiH_x + 2NaOH + H_2O \longrightarrow Na_2SiO_3 + \left(\frac{4+x}{2}\right)H_2$$

Les concentrations de silicium obtenues par cette méthode de dosage sont données avec une erreur de l'ordre de 10 %.

L'évolution de la quantité de silicium déposé en fonction du temps d'irradiation est représentée sur la figure 7 pour une pression initiale de silane égale à 10 Torrs.

Au moyen de la même méthode, la quantité de silicium déposée après une heure de réaction a été dosée et ce, pour plusieurs pressions initiales de SiH_4 ; ces mesures sont représentées sur la figure 8. On remarque que la concentration relative [Si] déposé/$[SiH_4]_0$ est plus élevée aux pressions faibles (courbe A) ; cependant, il n'en est pas de même pour la quantité absolue de silicium déposé vu la faible quantité de silane ($[SiH_4]_0$) engagée (courbe B) ; ceci étant justifié par le fait que la diffusion des espèces chimiques vers les parois du réacteur est beaucoup plus favorisée aux pressions faibles.

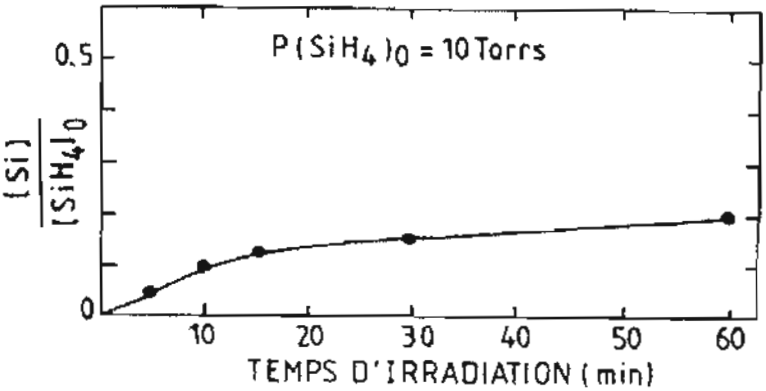

Figure 7 : *Quantité de silicium déposé en fonction du temps d'irradiation pour* $P_{(SiH_4)_0} = 10 Torrs$

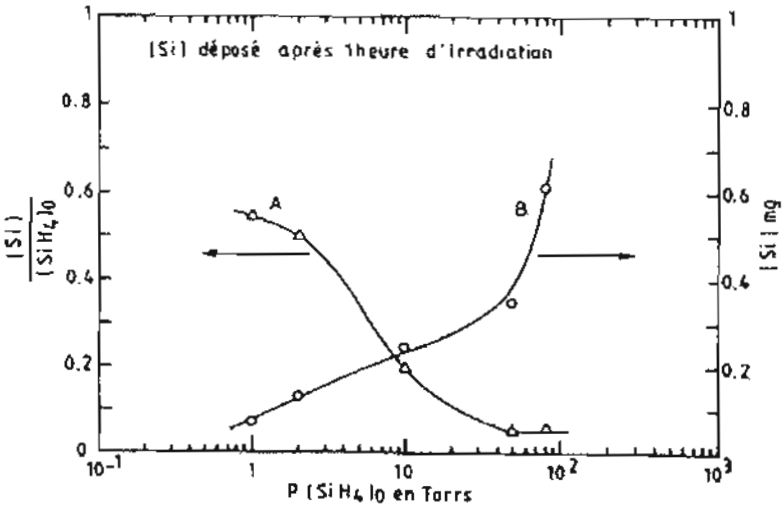

Figure 8 : *Quantité de silicium déposé pendant une heure d'irradiation en fonction de la pression initiale de SiH4*

6°) Vérification de la conservation de matière

Les mesures précédentes ont été corroborées par un calcul de bilan ou conservation de masse vis-à-vis de l'élément atomique Silicium (Si) ; en effet, le nombre d'atomes Si de SiH_4 initialement engagé doit correspondre à la somme de ceux du dépôt et de ceux contenus dans SiH_4 non décomposé et Si_2H_6 formé :

$$n_{(SiH4)_0} = n_{(SiH4)} = 2n_{(SiH4)_0} + n_{(Si)}$$

n étant le nombre de moles de l'espèce considérée.

Dans la plupart des expériences, ce bilan de conservation de la matière est satisfait avec une précision de l'ordre de 10 %, la même que celle liée au dosage spectrométrique.

V - CONCLUSION

La méthode développée dans ce travail permet de déterminer les proportions des constituants d'un mélange gazeux à condition qu'au préalable, ces constituants aient été formellement identifiés et que leurs points de liquéfaction soient suffisamment distincts.

C'est ce que nous avons appliqué au cas de la photodissociation du monosilane SiH_4 dont les principaux produits gazeux formés sont H_2 et Si_2H_6.

Les mesures de pression partielle ont été corroborées aussi bien par le contrôle de la pression totale en temps réel que par le dosage de la quantité de silicium déposé; ceci ayant permis d'estimer une erreur maximale de 10 % sur les valeurs des pressions partielles obtenues par cette méthode, limitée à des pressions supérieures à 0,1 Torr.

Cette technique, facile à mettre en úuvre, ralentit dès la fin du processus, les réactions ultérieures éventuelles, à cause de l'effet de trempe dû au bain dans de l'azote liquide.

A défaut d'équipements complexes et onéreux, elle peut devenir intéressante dans les techniques d'analyse où l'on cherche à se rapprocher des conditions dynamiques en temps réel.

REMERCIEMENTS

Ces travaux ont été effectués au Laboratoire de Physique & Applications des Semiconducteurs (PHASE) du Centre de Recherches Nucléaires de Strasbourg / France .

Nous tenons à remercier Monsieur Paul SIFFERT, le Directeur du Laboratoire, Monsieur Claude FUCHS, Chercheur et l'ensemble du Personnel pour leur disponibilité et les équipements mis à notre disposition pour mener à bien les différentes expériences.

BIBLIOGRAPHIE

[1] - PURNELL J. H. AND WALSH R., Proc. Roy. Soc. (1966)A, 543

[2] - BOWREY M. AND PURNELL J.H, *Proc. Roy. Soc.* (1971) A,321, 341

[3] - NEUDORFL P., JODHAN A. and STRAUSZ O. P, *J. Phys. Chem.* (1980) 84,3, 339

[4] - DICKSON C R. ,*Appl. Phys.* Lett. (1986) 49, 16, 1022

[5] YUUKI A., MATSUI Y. and TACHIBANA K., *Jpn. J. Appl. Phys.* (1987) 26,5, 747

[6] - SCOTT B. A. , BRODSKY M. H. , GREEN D. C. , KIRBY P. B. , PLECENIK R. M. and SIMONYI E. E., *Appl. Phys. Lett.* (1980) 37,8, 725

[7] - ROBERTSON R. and GALLAGHER A., *J. Appl. Phys.* (1986) 59,10, 3402

[8] - KAMPAS F. J. and GRIFFITH R W., *Solar cells* (1980) 2, 385

[9] - NIKI H. and MAINS G. J., *J. Phys. Chem.* (1964) 68,2, 304

[10] - POLLOCK T. L. , SANDHU H. S. , JODHAN A. and STRAUSZ O. P., *J. Am. Chem. Soc* (1973). 95,4, 1017

[11] - AKA B., « *Thèse de l'Université de Strabourg 1* « (Avril 1989) CRN/CPR 89-02, N° d'ordre 607

[12] - AUSTIN E R. and LAMPE F. W. , *J. Phys. Chem.* (1976) 80,26, 2811

[13] - TACHIBANA K., HARIMA H., YUKI A , MORITA W. and URANO Y, *J. Phys. D : Appl. Phys.* (1987) 20, 28

[14] - GIANINONI I. and MUSCI M., *J. Non-Cryst. Solids* (1985) 77&78, 743

[15] - PERKINS G. G. A. , AUSTIN E. R. and LAMPE F. W., *J. Am. Chem. Soc.* (1979) 101,5, 1109

[16] - DEUTSCH T. F., *J. Chem. Phys.* (1979) 70,03, 1187

[17] - STEINWANDEL J. and HOESCHELE, *J. Chem. Phys. Lett.* (1985) 116,1, 25

[18] - PERRIN J. And DREVILLON B., *Acta Electronica* (1981/1982) 24,3, 239

[19] - COLLINS R. W. and CAVESE J. M., *J. Appl. Phys.* (1987) 61, 1869

[20] - *Encyclopédie des gaz, L'AIR LIQUIDE* (1989)

[21] - PINTA M. «*Spectrométrie d'absorption atomique*» (1971) Tome 1 & 2, Edition, Masson, Paris.