



Extension du procédé de dépôt de silicium par CVD en lit fluidisé à des conditions opératoires peu conventionnelles: dépôts sur poudres poreuses et/ou sous pression réduite

J.R. Rodriguez Ruvalcaba, B. Caussat*, M. Hémati et J.P. Couderc

Laboratoire de Génie Chimique, UMR-CNRS 5503, E.N.S.I.G.C., 18 chemin de la Loge, 31078, Toulouse cedex, France

Received 18 February 1998; received in revised form 24 April 1998; accepted 11 December 1998

Abstract

The applications field of the fluidized bed chemical vapor deposition process has recently been extended towards an important industrial sector: the elaboration of supported catalysts. This necessitates non-conventionnal operating conditions, because depositions take place on porous powders, and under reduced pressure. With the aim to analyze the possible modifications induced by these new working conditions, some experiments, and then simulations have been done, using a well-known deposit, that of silicon from silane and disilane. The detailed analysis of results demonstrates the good applicability of this process to this kind of elaborations.

Résumé

Le procédé de CVD en lit fluidisé voit depuis peu son champ d'applications s'étendre vers un secteur industriel important: la fabrication de catalyseurs supportés. Celle-ci nécessite des conditions de fonctionnement non conventionnelles, puisque les dépôts ont lieu sur supports poreux et sous pression réduite. Dans le but d'analyser les éventuelles modifications induites par ces conditions de travail inédites, des expériences, puis des simulations ont été effectuées, en utilisant un dépôt bien connu par ailleurs, celui de silicium à partir de silane et de disilane. L'analyse détaillée des résultats obtenus prouve la bonne applicabilité de ce procédé pour ce type d'élaborations. © 1999 Published by Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Keywords: CVD; Fluidization; Reduced pressure; Porous powders; Silicon; Silane

1. Introduction

Le procédé de CVD en lit fluidisé constitue une technique efficace, et de ce fait en plein essor, pour modifier l'état de surface des poudres. Ses principales applications concernent actuellement soit la protection des poudres contre l'oxydation, la corrosion, ou les hautes températures [1,2], soit la fabrication de silicium ultrapur, à usage micro-électronique [3–5].

C'est certainement grâce à ses nombreux avantages que, depuis quelques années, ce procédé connaît une expansion nouvelle, vers un type tout à fait inédit d'applications, l'élaboration de catalyseurs supportés [6,7], en vue de remplacer avantageusement la voie classique par imprégnation, peu performante par manque de reproductibilité, et de mise en oeuvre délicate [6].

Dans ce cas, les dépôts sont réalisés sur des supports poreux, présentant une très forte surface spécifique, et s'organisent sous forme d'amas nanométriques discontinus de matière catalytique, répartis sur toute la surface active des poudres. Les précurseurs du dépôt sont des composés organométalliques complexes, le plus souvent solides à température et pression ambiantes. C'est pour aider à la sublimation du précurseur, et aussi afin de favoriser la pénétration des réactifs gazeux à l'intérieur des pores que l'opération de CVD en lit fluidisé a généralement lieu sous pression réduite. Ces dépôts mettent en jeu des mécanismes chimiques compliqués, faisant intervenir des produits intermédiaires gazeux le plus souvent nombreux et mal connus.

De ce fait, toutes les études menées se sont pour l'instant focalisées sur des problèmes de nature fondamentale, comme justement l'analyse des espèces chimiques en jeu, ou l'étude de l'adhérence et de la dispersion des dépôts, qui conditionnent leur efficacité catalytique.

*Corresponding author. Tel.: +33-0562-252300; fax: +33-0562-252318; e-mail: brigitte.caussat@ensigct.fr

Les problèmes liés au fonctionnement du procédé, voire même à sa faisabilité, pour ces conditions opératoires peu conventionnelles, n'ont pour l'instant pas été réellement abordés. Pourtant, il faut savoir que le comportement d'un lit fluidisé sous vide est très mal connu, puisque très peu d'études ont été réalisées sur ce sujet [8,9]. De plus, on ne sait a priori pas de tout comment va s'organiser un dépôt CVD donné sur une particule poreuse, et quelle va être l'influence de la pression sur l'organisation de ce dépôt.

C'est pour commencer à répondre à ces diverses questions que nous avons en premier lieu réalisé une étude expérimentale de l'hydrodynamique des lits fluidisés sous vide et sous haute température [10,11], qui a prouvé que l'utilisation de la fluidisation comme mode de mise en contact gaz-solide à pression réduite, dans la gamme de température des dépôts CVD, est possible, et ne pose aucun problème de mise en oeuvre particulier.

Une fois ce point capital acquis, quelques expériences préliminaires de CVD ont été réalisées, sur poudres poreuses à pression atmosphérique, puis sous pression réduite, en utilisant des réactifs à la chimie infiniment plus simple et mieux connue que celle des composés organométalliques: le silane SiH_4 et le disilane Si_2H_6 . Ces deux réactifs conduisent au dépôt de silicium, maintenant bien connu pour avoir été amplement étudié par ailleurs [5,12], tant sur le plan expérimental que théorique.

Il est important de rappeler que deux problèmes majeurs se posent lors de sa mise en oeuvre conventionnelle, c'est à dire à pression ambiante, et sur poudres denses : d'une part, des fines poussières parasites se forment sur toutes les parois situées en aval du lit fluidisé, en des proportions allant de 1 à 30% du silicium injecté, suivant les conditions de travail; d'autre part, des gradients thermiques pouvant excéder 100°C entre le haut et le bas du lit, apparaissent dès l'injection du réactif. Ils ont été attribués [5,12] à une défluidisation partielle de la couche, due à un accroissement de la cohésivité des poudres, par création de ponts interparticules du fait du dépôt, qui peut aller jusqu'à la prise en masse, pour des vitesses de dépôt élevées. Sur le plan théorique, différents logiciels de simulation du réacteur

de dépôt ont été mis au point [5,13], le plus performant étant celui basé sur le modèle de Kato et Wen [14]. Ces logiciels permettent non seulement de prévoir quantitativement les résultats d'une expérience, mais aussi de comprendre plus précisément les mécanismes en jeu lors du dépôt. Ainsi, il a été prouvé que lorsque le réactif disilane est utilisé à la place du monosilane, des quantités nettement plus importantes de produits secondaires apparaissent en phase gazeuse, dont le radical silylène SiH_2 , espèce extrêmement instable, et de ce fait, très réactive sur les surfaces solides.

L'objectif de l'étude rapportée ici est d'analyser les éventuelles modifications occasionnées par l'emploi de poudres poreuses, puis par une diminution de pression, par rapport au procédé conventionnel. Cet article décrit les premiers résultats obtenus.

2. L'installation expérimentale

Une représentation schématique de l'installation expérimentale est fournie sur la Fig. 1. La colonne, de 5.38 cm de diamètre interne, et de 1 m de hauteur, en acier inoxydable, est munie à sa base d'un distributeur à plaque perforée, de porosité égale à 1.2%. Le réacteur est chauffé au moyen d'un four électrique, réglé à partir des indications fournies par un thermocouple noyé dans la paroi externe de la colonne, à 20 cm au-dessus du distributeur. Par ailleurs, sept thermocouples, numérotés de T1 à T7, sont disposés axialement le long du réacteur, respectivement à 2, 12, 22, 30, 37, 43 et 73 cm au-dessus du distributeur. La pression est mesurée en sommet de colonne à l'aide d'un manomètre à mercure. En sortie de réacteur, a été placé un catharomètre, qui mesure, uniquement pour les essais à pression atmosphérique, le pourcentage d'hydrogène présent dans les effluents de sortie. Un groupe de pompage constitué de deux pompes à vide en série a été placé après les filtres. Les indications fournies par le catharomètre et les divers thermocouples sont enregistrées en temps réel au moyen d'un micro-ordinateur. Le silane, le disilane et l'azote de dilution,

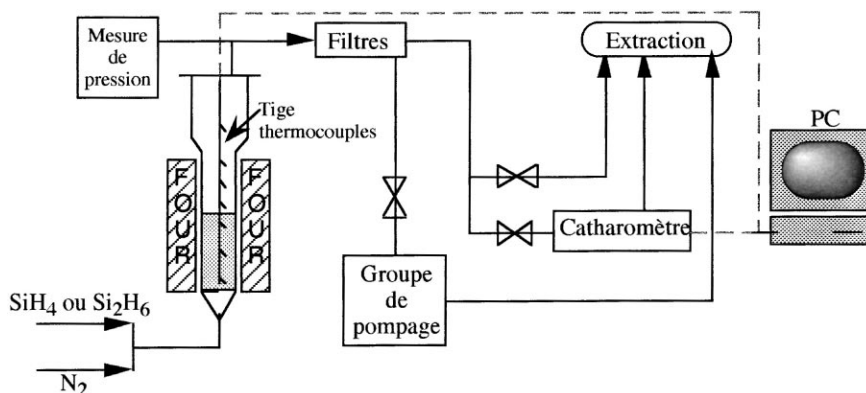


Fig. 1. Schéma simplifié de l'installation expérimentale.

Table 1
Caractéristiques des poudres employées

| Type de poudres | Matériau | Diamètre moyen (μm) | Facteur de forme | Masse volumique apparente (kg/m^3) | Surface spécifique (m^2/kg) | Rayon moyen des pores (\AA) | Volume moyen des pores (m^3/kg) |
|-----------------|----------|----------------------------------|------------------|--|---|--|---|
| P1 | Alumine | 100 | 0.655 | 3900 | 15 | – | – |
| P2 | Alumine | 81 | 0.387 | 2150 | 162 000 | 21 | 2.08×10^{-4} |

tous de qualité électronique, sont délivrés au moyen de rotamètres à bille.

Des détails plus précis sur l'installation et sur le protocole opératoire employés peuvent être trouvés par ailleurs [5,12]. Signalons simplement que la surface spécifique des poudres poreuses S_{sp} , et le rayon moyen des pores r_p ont été mesurés avant et après dépôt, par porosimétrie à l'azote. De même, la poudre a soigneusement été pesée, avant et après dépôt, ce qui a permis de calculer, pour chaque essai, un taux de conversion en réactif X_d , une vitesse de dépôt, R_d , ainsi qu'une épaisseur théorique E_p , calculée en supposant que le dépôt s'organise de façon uniforme, sur toute la surface des poudres.

Deux types de poudres ont été employés lors de cette étude, l'un dense et l'autre microporeux. Leurs caractéristiques sont fournies dans la Table 1.

3. Résultats expérimentaux

Les conditions opératoires testées lors de cette étude, et les résultats expérimentaux correspondants sont rassemblés dans les Tables 2 et 3.

Table 2
Conditions opératoires testées

| Exp. | Type de poudres | P (kPa) | \bar{T} ($^{\circ}\text{C}$) | Gaz réactif | y_0 (%) | U_0/U_{mf} | q_t (CNTPL h^{-1}) | Durée dépôt (min) | H_0 (m) | M_0 (kg) |
|-----------------|-----------------|-----------|----------------------------------|-------------------------|-----------|---------------------|--------------------------------|-------------------|-----------|------------|
| SP1 | P2 | 101.3 | 522 | SiH_4 | 10.2 | 17.4 | 230.3 | 23 | 0.22 | 0.45 |
| S5 ^a | P1 | 101.3 | 518 | SiH_4 | 8.5 | 4.9 | 227.4 | 30 | 0.3 | 1.3 |
| DP1 | P2 | 101.3 | 444 | Si_2H_6 | 13.2 | 16.4 | 251.2 | 21 | 0.22 | 0.45 |
| DP2 | P2 | 101.3 | 439 | Si_2H_6 | 13.1 | 16.4 | 252.3 | 21 | 0.22 | 0.45 |
| VS1 | P1 | 51.3 | 566 | SiH_4 | 12.0 | 5.9 | 100.7 | 16 | 0.30 | 1.30 |
| VS2 | P1 | 13.3 | 642 | SiH_4 | 20.5 | 9.8 | 55.1 | 21 | 0.22 | 1.00 |
| VSP1 | P2 | 13.3 | 522 | SiH_4 | 12.0 | 15.4 | 42.7 | 207 | 0.22 | 0.45 |

^a Expérience fournie à titre comparatif.

Table 3
Résultats expérimentaux

| Exp. | m_{Si} (g) | y_{H_2} (%) | X_d (%) | X_{H_2} (%) | R_d (g/min) | E_p (\AA) | S_{sp} (m^2/kg) | r_p (\AA) |
|-----------------|---------------------|----------------------|-----------|----------------------|---------------|------------------------|--|------------------------|
| Sp1 | 11.2 | 18.4 | – | 99.2 | 0.49 | 0.7 | 128 860 | 20 |
| S5 ^a | 5.8 | 8.6 | 51.4 | 53.4 | 0.19 | 2500 | – | – |
| DP1 | 45.7 | 29.1 | – | 91.5 | 2.18 | 2.9 | 121 180 | 18 |
| DP2 | 38.3 | 28.6 | – | 89.5 | 1.82 | 2.4 | 132 520 | 18 |
| VS1 | 3.8 | – | 94.0 | – | 0.238 | 1628 | – | – |
| VS2 | 5 | – | 100 | – | 0.240 | 2782 | – | – |
| VSP1 | 21.6 | – | – | – | 0.100 | 1.3 | 117 000 | 17.5 |

^a Expérience fournie à titre comparatif.

Précisons que la température \bar{T} correspond à la valeur moyenne fournie par le thermocouple situé dans le lit fluidisé, en position la plus élevée au dessus du distributeur.

La hauteur du lit fixe H_0 a été volontairement choisie inférieure à celles testées lors d'études précédentes [5], puisqu'il a été prouvé par ailleurs [12] que le fait de la réduire améliore la qualité intrinsèque de la fluidisation, par limitation de la zone de pistonage en sommet de couche, et de ce fait, atténuée légèrement les perturbations thermiques du lit.

Nous allons analyser en détail au cours des prochains paragraphes, l'influence de l'emploi de poudres poreuses, puis de la baisse de pression, sur les résultats du dépôt.

3.1. Commentaires généraux

Signalons avant tout que les résultats issus de la masse de silicium déposé n'ont pu être exploités pour les poudres poreuses, du fait d'une oxydation brutale ou d'une réhumidification de ces particules, après dépôt. C'est pour cela que pour ces essais, le taux de conversion, tout comme la vitesse de dépôt, et son épaisseur ont été calculés à partir du pourcentage d'hydrogène présent dans les effluents de sortie.

De façon générale, nous pouvons noter l'importance systématique de la conversion en réactif, alors que les températures sélectionnées sont relativement faibles, pour la plupart inférieures à 530°C.

De façon plus précise, si l'on compare les essais SP1 et S5, dont les conditions opératoires sont relativement proches (voir Table 2), on constate que le fait d'utiliser un support poreux provoque une hausse très importante de la conversion en réactif, ainsi que de la vitesse de dépôt. Ces évolutions sont directement liées au fait que la surface disponible pour le dépôt est bien plus grande pour les poudres poreuses, ce qui se traduit d'ailleurs concrètement par une forte baisse de l'épaisseur déposée.

Quant à l'influence de la pression, si l'on considère les essais SP1 et VSP1, on observe qu'une baisse de pression induit une diminution de la vitesse de dépôt. Celle-ci est directement due à la baisse du débit de matière injectée, qui doit certainement aussi se traduire, le cas échéant, par une hausse de la conversion en réactif.

Notons enfin l'absence totale de fines poussières, pour l'ensemble de ces essais. Ce résultat est lié au fait que la conversion en réactif est dans tous les cas très élevée; en effet, la formation de fines a été attribuée [5] à la décomposition du réactif non converti dans le lit, sur les parois plus froides au sommet du réacteur.

3.2. Résultats de porosimétrie

Outre les résultats rassemblés dans le Table 3, nous fournissons sur la Fig. 2 la distribution du rayon des pores avant et après dépôt, pour l'essai SP1. Nous pouvons ainsi constater que globalement, l'entrée des pores n'est pas colmatée par le dépôt de silicium, même à pression atmosphérique, même pour les essais réalisés à partir de disilane, réactif pour lequel des espèces radicalaires extrêmement réactives contribuent de façon importante au dépôt [5,12]. Il semble donc bien que pour les conditions de travail retenues, les réactifs, même très instables, diffusent à l'in-

térieur des pores, avant de réagir sur toute la surface des poudres.

De plus, les résultats obtenus prouvent que le fait d'abaisser la pression opératoire ne contribue qu'à améliorer cette excellente répartition. Ceci s'explique par le fait que la diffusion du réactif est facilitée, et la quantité totale de matière injectée, est réduite, par une baisse de pression.

Des investigations plus pointues sont en cours pour savoir si le dépôt s'est organisé de façon continue ou sous forme d'amas nanométriques de matière.

3.3. Organisation thermique de la couche fluidisée

Pour l'ensemble des expériences menées sur poudres poreuses, les profils de température enregistrés à différents niveaux de la couche n'ont été que très peu modifiés par l'injection de réactif, contrairement à ce qui a été observé, pour des conditions opératoires équivalentes, sur poudres denses [5,12]. Même si les conditions opératoires diffèrent sensiblement, on peut comparer les profils thermiques obtenus lors des essais VS1 et VSP1, respectivement présentés sur les Figs. 3 and 4. Cette insensibilité des poudres poreuses eut être attribuée au fait que le dépôt a essentiellement lieu à l'intérieur des pores, et que la faible épaisseur déposée lors de ces essais ne perturbe que très peu l'état de surface extrême des particules, contrairement à ce qui se produit pour les poudres denses.

Par ailleurs, le fait d'abaisser la pression n'a aucune influence sur l'organisation thermique du lit pour les poudres denses P1, comme le prouve la Fig. 3, pour l'essai VS1: on retrouve, comme c'est le cas à pression atmosphérique, des perturbations importantes des températures de la couche de poudres, qui apparaissent dès l'injection du réactif, puis s'atténuent sensiblement à la fin du dépôt, mais ne disparaissent pas, même trente minutes après l'arrêt du réactif.

Par contre, pour les poudres poreuses P2, le fait d'abaisser la pression atténue encore l'influence de l'injection du

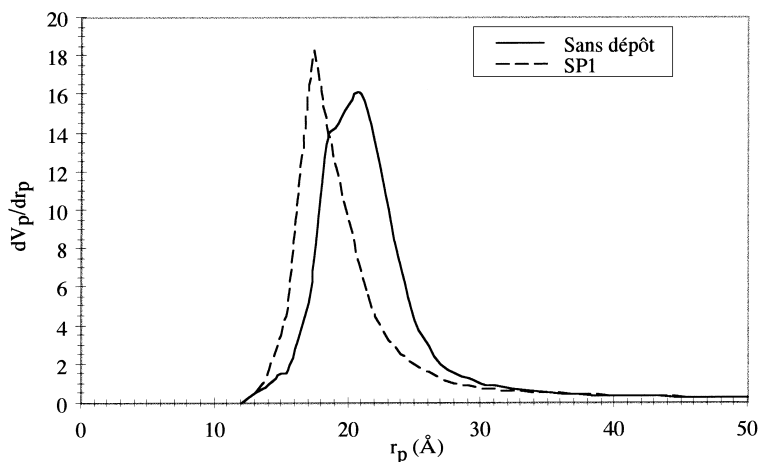


Fig. 2. Distribution du rayon des pores avant et après dépôt pour l'essai SP1.

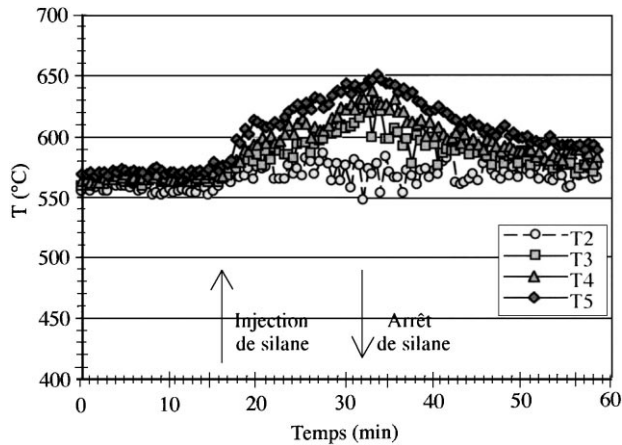


Fig. 3. Profil de température enregistré au cours de l'essai VS1.

réactif, comme on peut le voir sur la Fig. 4, pour l'essai VSP1. Ce résultat est une nouvelle fois tout à fait logique, puisqu'une baisse de pression diminue la quantité de matière injectée, et donc l'éventuel risque de perturbation qui lui est associé.

C'est donc bien le seul fait que les poudres soient poreuses qui paraît atténuer notablement les perturbations thermiques, au moins pour les conditions opératoires retenues.

4. Simulation des dépôts

Afin de mieux comprendre les mécanismes en jeu lors de ces dépôts non conventionnels, un logiciel basé sur le modèle de Kato et Wen [14], modifié pour prendre en compte l'accroissement du nombre de moles gazeuses dû au dépôt [5,13], a été utilisé. Précisons cependant que seuls les essais réalisés à pression atmosphérique ont été simulés, puisque le modèle, comme les lois cinétiques, ne sont a priori pas valables sous pression réduite.

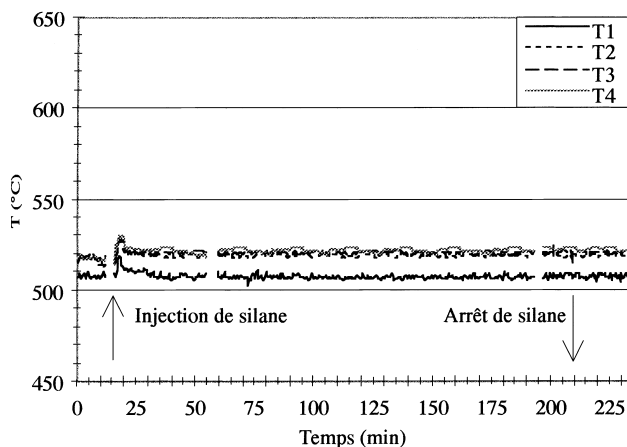


Fig. 4. Profil de température enregistré au cours de l'essai VSP1.

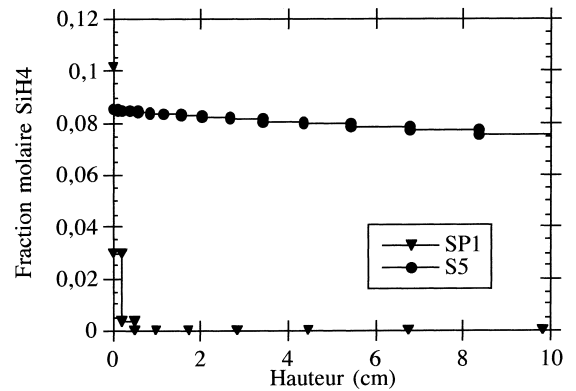


Fig. 5. Evolution de la fraction molaire en silane en fonction de la cote au-dessus du distributeur, pour les essais S5 et SP1.

Nous avons tracé sur la Fig. 5 l'évolution de la fraction molaire en silane dans la phase bulle, en fonction de la hauteur au-dessus du distributeur, pour les essais S5 et SP1. Seuls les dix premiers centimètres ont été représentés, pour une meilleure lisibilité. On constate ainsi que sur poudres poreuses, même pour les faibles températures testées, le dépôt n'a lieu que sur quelques millimètres près du distributeur. Au-delà, le réactif a quasi-totalement disparu, à l'inverse de ce qui se produit sur poudres denses.

Cette brutale consommation est une nouvelle fois liée à l'énorme surface spécifique des poudres poreuses. Ce résultat suggère que, dans certains cas, il pourra être intéressant de réaliser une injection répartie du réactif à différents niveaux du lit, pour accroître la quantité de matière convertie. Mais, ce comportement peut remettre en cause la validité même de la représentation du lit effectuée par le modèle; en effet, celui-ci représente la couche comme une série de compartiments, de hauteur égale au diamètre des bulles au niveau correspondant. Dans le cas qui nous occupe, la hauteur du premier compartiment simulé peut devenir plus importante que la hauteur sur laquelle l'ensemble du dépôt a lieu, ce qui peut conduire à des résultats au mieux imprécis, au pire erronés.

5. Conclusion

Cette étude préliminaire démontre avant tout la faisabilité et la relative facilité de mise en oeuvre d'un dépôt CVD en lit fluidisé sur support poreux et sous pression réduite. Ces bons résultats laissent augurer du meilleur avenir quant à l'emploi du procédé de CVD en lit fluidisé, pour élaborer des catalyseurs supportés, matériaux à l'enjeu industriel très important.

Plus précisément, cette étude prouve que le fait d'employer des poudres poreuses modifie beaucoup plus les caractéristiques du procédé, par rapport au comportement habituel, que la diminution de pression totale, au moins pour les conditions opératoires testées. Ces modifications sont

essentiellement dues à l'énorme surface spécifique, qui entre alors en jeu.

Elle met d'autre part en exergue la nécessité de développer une modélisation adaptée à ces conditions non conventionnelles, où seule la zone près du distributeur est active. Il paraît tout aussi important d'établir des lois cinétiques éprouvées sous pression réduite.

Des travaux sont en cours pour largement compléter et affiner les résultats obtenus, notamment en étudiant l'influence des paramètres opératoires, dont la pression, sur l'organisation et même la microstructure des dépôts. Ces deux paramètres vont en effet directement conditionner les propriétés d'usage des matériaux ainsi élaborés.

6. Notations

| | |
|-----------|--|
| E_p | épaisseur du dépôt, calculée à partir de la masse de silicium déposé, en supposant un dépôt uniforme (Å) |
| H_0 | hauteur du lit fixe (m) |
| M_0 | masse initiale de poudre (kg) |
| m_{Si} | masse de silicium déposé sur les poudres (g) |
| P | pression au sommet du lit (kPa) |
| q_t | débit total de gaz injecté (l/h CNTP) |
| R_d | vitesse de dépôt (g/min) |
| r_p | rayon moyen des pores après dépôt (Å) |
| S_{sp} | surface spécifique des poudres après dépôt (m ² /kg) |
| \bar{T} | température moyenne de la couche pendant dépôt (°C) |
| U_0 | vitesse superficielle d'entrée du gaz (m/s) |
| U_{mf} | vitesse superficielle au minimum de fluidisation (m/s) |
| V_p | volume des pores après dépôt (Å ³) |

| | |
|-----------|--|
| X_d | taux de conversion en réactif, calculé à partir de m_{Si} (%) |
| X_{H_2} | taux de conversion en réactif, calculé à partir de y_{H_2} (%) |
| y_0 | fraction molaire d'entrée en réactif (%) |
| y_{H_2} | fraction molaire en hydrogène dans les gaz de sortie (%) |

References

- [1] A. Sanjurjo, B.J. Wood, K.H. Lau, G.T. Tong, D.K. Choi, M.C.H. Mc Kube, H.K. Song, *Surf. Coatings Technol.* 49 (1991) 103.
- [2] S. Kinkel, G.N. Angelopoulos, D.C. Papamantellos, W. Dahl, *Steel Res.* 66(7) (1995) 318.
- [3] N. Rohatgi, Silicon production in a fluidized bed reactor: Final report, Jet Propulsion Laboratory D.E.O., 1986, p. 1012.
- [4] T. Kojima, O. Morisawa, *Int. Chem. Eng.* 32(4) (1992) 767.
- [5] B. Caussat, M. Hémati, J.P. Couderc, *Chem. Eng. Sci.* 50(22) (1995) 3615.
- [6] P. Serp, R. Feurer, R. Morancho, P. Kalck, *J. Catal.* 157(2) (1995) 294.
- [7] S. Koehler, M. Reiche, C. Frobel, M. Baerns, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 91 (1995) 1009.
- [8] K. Kusakabe, T. Kuriyama, S. Morookam, *Powder Technol.* 58 (1989) 125.
- [9] M.F. Llop, F. Madrid, J. Arnaldos, J. Casal, *Chem. Eng. Sci.* 51(23) (1996) 5149.
- [10] R. Rodriguez, B. Caussat, M. Hémati, J.P. Couderc, in: M. Olazar et M.J. San José (Ed.), *Proceedings of the Second European Conference on fluidization, Bilbao, 1997*, p. 445.
- [11] J.R. Rodriguez Ruvalcaba, B. Caussat, M. Hémati, J.P. Couderc, *Can. J. Chem. Eng.*, à paraître.
- [12] J.R. Rodriguez Ruvalcaba, Thèse I.N.P., Toulouse (1997).
- [13] B. Caussat, M. Hémati, J.P. Couderc, *Chem. Eng. J.* 58 (1995) 223.
- [14] K. Kato et C.Y. Wen, *Chem. Eng. Sci.* 24 (1996) 1351.