

Partie C – Protection par couches minces de composés du silicium

Dans les synthétiseurs analogiques, les circuits imprimés constituent le cœur électronique de l'instrument et doivent être protégés contre l'humidité, la poussière et l'oxydation afin de garantir leur stabilité et leur longévité. Pour cela, on utilise souvent des couches de protection minces déposées à la surface, comme du dioxyde de silicium SiO_2 ou du nitrure de silicium Si_3N_4 . On se propose d'étudier deux aspects de la chimie de chacun de ces composés.

I – Thermodynamique et cinétique de formation du nitrure de silicium

Q33. Écrire l'équation-bilan de formation du nitrure de silicium à partir de silicium et de diazote, en prenant un coefficient stœchiométrique égal à 1 pour Si_3N_4 . Montrer que cette réaction est quantitative à 298 K.

Q34. En introduisant les réactifs en proportions stœchiométriques dans un réacteur calorifugé sous 1 bar, déterminer la température finale. Conclure.

Dans les conditions expérimentales réelles, le silicium n'est jamais parfaitement pur : les poudres industriellement disponibles sont constituées d'un mélange de composés (voir formulaire en fin d'énoncé). On propose ici d'étudier la cinétique de formation du nitrure de silicium à partir de cette poudre. On place un échantillon contenant une masse $W^0 = 834$ g de poudre de silicium dans un réacteur isotherme. Après chauffage de la poudre à la température souhaitée sous une atmosphère inerte d'argon, on fait circuler dans le four du diazote extrêmement pur (99,999 %). Afin de suivre l'avancement de la réaction, on mesure la masse W de l'échantillon au cours du temps (mesure thermogravimétrique) et on note $\Delta W = W - W^0$ la variation de masse par rapport à l'instant initial (on supposera que le gaz n'introduit aucun changement significatif de masse). On définit le taux de nitruration par

$$\alpha = \frac{\Delta W_{\text{Si}}}{W_{\text{Si}}^0},$$

avec W_{Si}^0 la masse initiale de Si dans l'échantillon, et ΔW_{Si} la masse de Si consommée au cours de la réaction.

Q35. Montrer que

$$\alpha = \beta \frac{\Delta W}{W^0},$$

avec β un facteur numérique à identifier.

La figure 11 présente les résultats obtenus pour une gamme de température comprise entre 1300 et 1500 °C.

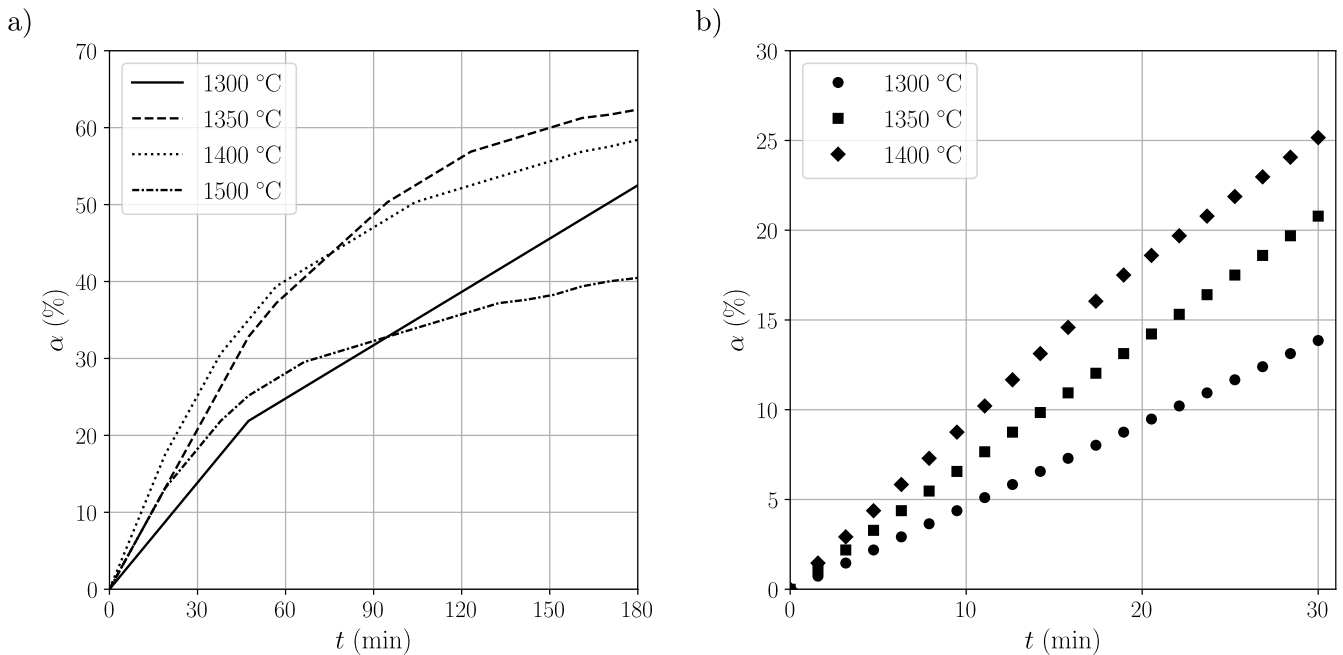


Figure 11 – a) Taux de nitruration pour différentes températures du réacteur. b) Même courbe étudiée entre 0 et 30 minutes.

Q36. Expliquer pourquoi la nitruration du silicium cesse d'être favorisée au-delà d'une certaine température en citant deux phénomènes pouvant en être responsables.

On s'intéresse à la formation de Si_3N_4 au début de l'expérience. La figure 11-b) présente l'évolution du taux de nitruration jusqu'à $t = 30$ min.

Q37. On suppose que la réaction de formation de Si_3N_4 aux temps courts ($t \leq 30$ minutes) suit une loi d'ordre 0. Identifier l'expression de $\alpha(t)$ en fonction notamment de la constante de vitesse k (en considérant la vitesse molaire de réaction).

Q38. Rappeler la loi d'Arrhénius. Définir clairement les grandeurs qui y apparaissent et préciser leurs unités.

Q39. À partir des résultats expérimentaux de la figure 11-b), déterminer numériquement les paramètres introduits dans la loi d'Arrhénius.

II – Formation de dioxyde de silicium sur un circuit imprimé

On s'intéresse à la croissance d'une couche de dioxyde de silicium SiO_2 sur un substrat de silicium Si par exposition à un oxydant (dioxygène gazeux ou vapeur d'eau) à haute température dans un four. On note respectivement C_g , C_s et C_i la concentration molaire volumique d'oxydant dans le gaz, à la surface du dioxyde de silicium et à l'interface avec le silicium (figure 13). Le modèle de Deal-Grove suppose que le processus global de formation de SiO_2 peut être décomposé en trois étapes successives :

- **Étape 1** - Transport de l'oxydant depuis le gaz ambiant jusqu'à la surface de SiO_2 . Ce transport est modélisé par un coefficient de transfert h_g associé à un flux molaire surfacique

$$J_g = h_g(C_g - C_s),$$

- **Étape 2** - Diffusion de l'oxydant à travers la couche d'oxyde SiO_2 , de flux molaire surfacique :

$$J_d = \frac{D}{x(t)}(C_s - C_i)$$

où D est le coefficient de diffusion de l'oxydant dans l'oxyde, et $x(t)$ l'épaisseur du dioxyde de silicium.

- **Étape 3** - Réaction chimique à l'interface Si/SiO_2 , de flux molaire surfacique

$$J_r = k_i C_i$$

où k_i est la constante de vitesse de réaction à l'interface associée à la formation de SiO_2 .

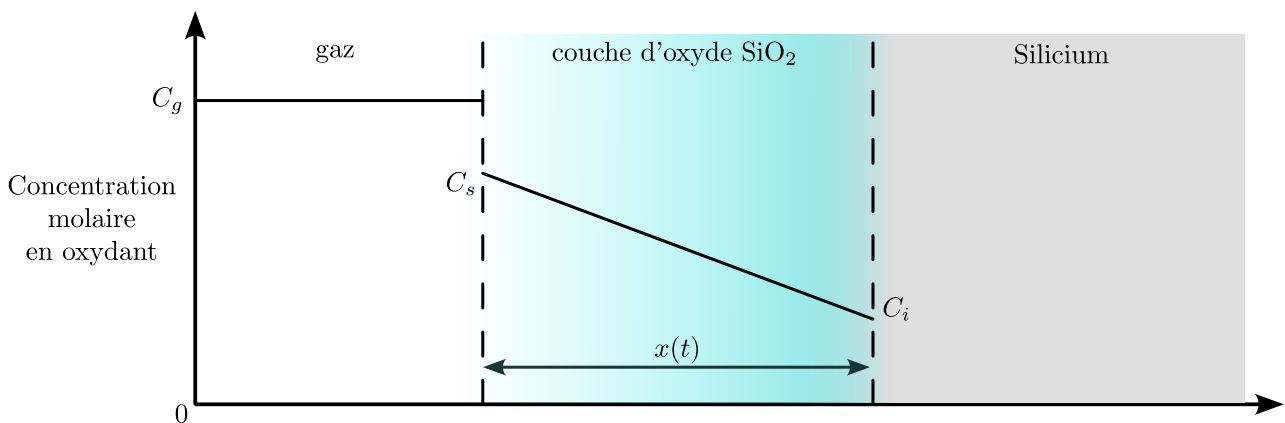


Figure 12 – Évolution de la concentration molaire en oxydant à proximité de la couche de silicium.

On se place en régime quasi-stationnaire. Les concentrations molaires C_g , C_s et C_i seront toutes supposées constantes. Initialement, une fine couche de SiO_2 d'épaisseur x_0 est formée à la surface du silicium.

Lors de la formation de SiO_2 en utilisant de la vapeur d'eau, un dégagement gazeux est observé.

Q40. Écrire la réaction de formation de SiO_2 à partir de dioxygène, puis à partir de H_2O . Justifier le terme d'oxydant employé pour ces deux composés.

Q41. Quelle est l'unité de h_g ?

On définit N_v comme le nombre de moles d'oxydant consommés par unité de volume de SiO_2 formé.

Q42. Déterminer N_v pour le dioxygène et pour la vapeur d'eau. Calculer le nombre de moles d'oxydant nécessaires à la formation de 1 cm^3 de SiO_2 .

Q43. Justifier que le flux molaire surfacique est uniforme dans l'ensemble de la structure. Démontrer alors que l'épaisseur x de la couche d'oxyde suit une loi de la forme

$$x^2(t) + A x(t) = B \times (t + \tau).$$

Identifier les constantes A , B et τ en fonction de N_v , D , h_g , k_i , C_g et x_0 .

Q44. Exprimer $x(t)$. Identifier deux régimes de croissance de la couche de dioxyde en considérant le comportement asymptotique

$$t + \tau \ll \frac{A^2}{4B} \text{ puis } t + \tau \gg \frac{A^2}{4B}$$

Représenter alors de façon asymptotique l'évolution de $x(t)$.

Q45. Comparer le temps caractéristique de diffusion issu de l'étape 2 au temps caractéristique de croissance de la couche de SiO_2 . Sous quelle condition peut-on se placer en régime quasi-stationnaire ?

Données et formulaire

Données numériques partie A

Constante de Boltzmann $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
 Charge électrique élémentaire $q = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$

Données numériques partie B

Coefficient de transfert conducto-convectif $h = 50 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$

Propriétés de l'aluminium :

Capacité thermique massique $c = 900 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 Conductivité thermique $\lambda = 215 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
 Masse volumique $\rho = 2,70 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Données numériques partie C

Constante d'Avogadro $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
 Masse molaire du silicium $M_{\text{Si}} = 28,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 Masse molaire de l'azote $M_{\text{N}} = 14,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 Masse molaire de l'oxygène $M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 Température de fusion du silicium $T_{\text{fus}}(\text{Si}) = 1414 \text{ }^\circ\text{C}$
 Température de fusion du nitrure de silicium $T_{\text{fus}}(\text{Si}_3\text{N}_4) = 1900 \text{ }^\circ\text{C}$
 Masse volumique du dioxyde de silicium $\rho_{\text{SiO}_2} = 2,20 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Composition chimique de la poudre de silicium (pourcentage en masse) -

Si	Fe	Cu	Al	Ti	Zr	V	Mn	O	Cl	C	Ca	P	S	N
68,56	9,52	3,39	1,25	1,05	0,131	0,127	0,114	7,90	4,29	2,60	0,636	0,144	0,054	0,039

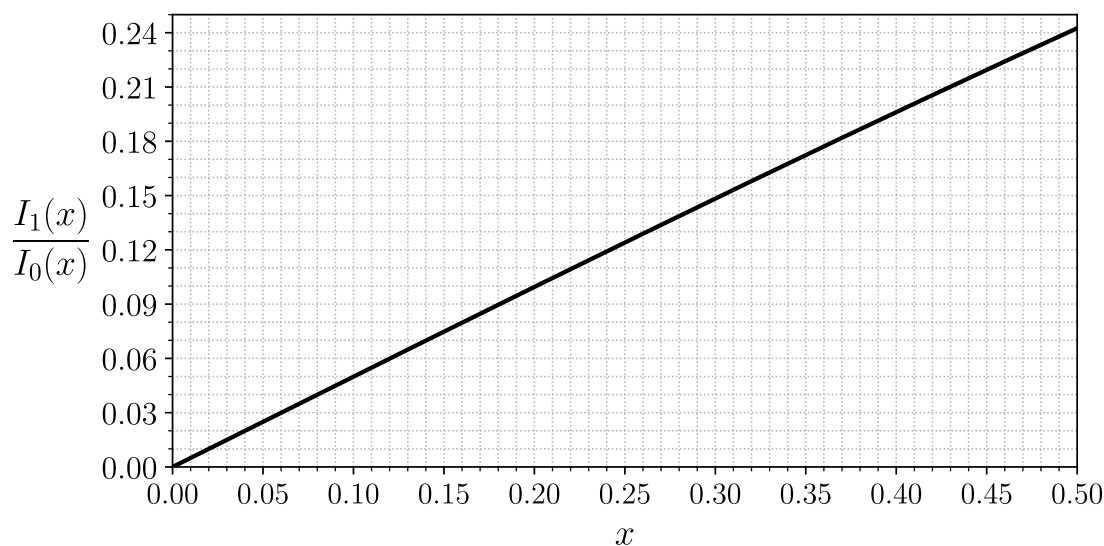
Grandeurs thermodynamiques standard à 298 K - On note $\Delta_f H^\circ$ l'enthalpie molaire standard de formation, S_m° l'entropie molaire standard et C_{pm} la capacité thermique molaire à pression constante

Espèce	$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_m^\circ \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$C_{pm} \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
Si (s)		18,8	23,9
N ₂ (g)		192	29,1
Si ₃ N ₄ (s)	-828	113	99,5

Formulaire

Fonction tangente hyperbolique $\tanh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}}$

Rapport des fonctions de Bessel modifiées de première espèce $I_1(x)/I_0(x)$:



◇ Fin ◇