

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Université Hadj Lakhdar Batna
Faculté de Technologie
Département d'Electronique



THESE

*Présentée en vue de l'obtention du diplôme
de Doctorat en Sciences en Electronique*

N° d'ordre :

OPTION

Série :

Instrumentation

Présentée par

M. Mohammed BOULESBAA

Intitulée

***Etude des propriétés des films minces de
 SiO_xN_y obtenus par PECVD***

Soutenu le : 27 / 04 / 2013

Devant le jury :

M. A. BENHAYA

Prof. Univ. Batna

Président

M. R. MAHAMDI

Prof. Univ. Batna

Rapporteur

M. M.S. AIDA

Prof. Univ. Constantine

Examineur

M. A. MAHJOUB

Prof. Univ. Oum El-Bouaghi

Examineur

M. Z. DIBI

Prof. Univ. Batna

Examineur

M. H. BOURIDAH

M.C.A. Univ. Jijel

Examineur

*Ce travail a été réalisé avec l'appui du projet de coopération :
CNRS (LAAS-CNRS de Toulouse) / DPGRF (LEMEAMED, Université Mentouri-Constantine).*

Je dédie ce travail :

A mes très chers parents

A mes frères et mes sœurs

A ma famille

REMERCIEMENTS

Je remercie en premier lieu Dieu tout puissant de nous avoir accordé la puissance et la volonté pour terminer ce travail.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire d'Etude des Matériaux Electroniques pour Applications Médicales (LEMEAMED), Département d'Electronique, Université Mentouri de Constantine. A cet effet, je tiens à exprimer ma reconnaissance à Madame le Professeur Farida MANSOUR Directrice du LEMEAMED et chef de projet CNRS/DPGRT coté algérien pour l'accueil qu'elle m'a réservé dans son laboratoire.

Je tiens à exprimer ma haute gratitude, mes profonds respects et mes sincères remerciements et reconnaissances à Monsieur Ramdane MAHAMDI Professeur au Département d'Electronique, Faculté de Technologie, Université Hadj Lakhdar Batna membre dans LEMEAMED et membre de projet CNRS/DPGRT coté algérien qui m'a guidé avec grande patience tout au long de l'élaboration de ce travail et à faire de ces quatre années de thèse une période très enrichissante.

Mes sincères remerciements s'adressent à Monsieur Abdelhamid BENHAYA Professeur au Département d'Electronique, Université Hadj Lakhdar Batna, qu'il m'a fait l'honneur de présider le jury de soutenance.

Je tiens à exprimer mes chaleureux remerciements à: Monsieur Mohammed-Salah AIDA, Professeur au Département de Physique, Université Mentouri Constantine, Monsieur Abdelhakim MAHJOUB Professeur au Département de physique, Université d'Oum El-Bouaghi, Monsieur Zohir DIBI Professeur au Département d'Electronique, Université Hadj Lakhdar Batna et Monsieur Hachemi BOURIDAH, Maître de Conférences (A) au Département d'Electronique, Université de Jijel, qui m'ont fait l'honneur de participer au jury et examiner ce travail.

Mes plus vifs remerciements sont également adressés à :

- Monsieur Pierre TEMPLE-BOYER directeur de recherche au LAAS/CNRS de Toulouse (France) et chef de projet CNRS/DPGRF coté français et toute l'équipe M2D du LAAS-CRNS de Toulouse pour leur collaboration technique dans le cadre de la coopération DPGRF/CNRS et pour les nombreuses discussions scientifiques qui ont enrichi ce travail.

- Monsieur Salah SAHLI, Professeur au Département d'Electronique, Université Mentouri de Constantine et chef d'équipe au laboratoire LMI (Laboratoire Micro-Instrumentation) pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et surtout son aide à la réalisation des mesures FTIR.

- Madame Lynda SACI, Maître de Conférences (A) au Département d'Electronique, Université Mentouri Constantine, pour ses conseils et ses discussions enrichissantes et précieuses et surtout sa disponibilité pour la réalisation des mesures ellipsométriques.

- Les membres du laboratoire LEMEAMED pour leur sympathie, leur aide précieuse dans la progression de ce travail et leurs conseils.

- Monsieur Abdesselam HOCINI, Maître de Conférences (A) au Département d'électronique, Université de M'Sila, pour ses conseils et son aide dans la progression de ce travail.

Enfin, j'exprime mes remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'avancement de ce travail.

Sommaire

SOMMAIRE

Introduction générale

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I

Etude bibliographique et techniques de caractérisation des films minces de SiO_xN_y

1. Introduction	6
2. Etat de l'art.....	6
2.1. Historique de l'évolution du matériau SiO_xN_y	6
2.2. Applications des films minces d'oxynitride de silicium	8
2.2.1. Micro-électronique.....	8
2.2.2. Optique.....	8
3. Techniques de dépôt CVD	8
3.1. Technique de dépôt PECVD des films minces	9
3.1.1. Définition d'un plasma.....	10
3.1.2. Grandeurs caractéristiques d'un plasma.....	10
3.2. Principe du procédé PECVD	12
3.3. Paramètres du réacteur PECVD	13
3.4. Processus et conditions de dépôt des films de SiO_xN_y	15
3.4.1. Réaction chimique.....	15
3.4.2. Conditions de dépôt.....	15
4. Traitement thermique des échantillons	16
4.1. Description du four CARBOULITE MTF	16
4.2. Recuits des films de SiO_xN_y sous atmosphère neutre	17
4.3. Etude expérimentale du recuit	17
4.4. Conditions de recuit	18
5. Techniques de caractérisation utilisées	18
5.1. Caractérisation par la spectroscopie infrarouge (FTIR).....	19
5.2. Ellipsométrie spectroscopique	25
6. Conclusion	34
7. Bibliographie	35

CHAPITRE II

Propriétés physico-chimiques des films minces de SiO_xN_y

1. Introduction	38
2. Détails expérimentaux	38
2.1. Conditions de dépôt et de recuit	38
2.2. Technique de caractérisation :.....	38
3. Caractérisation des films de SiO_xN_y amorphe	38
3.1. Spectres infrarouges des films minces	38
3.2. Pic principal des spectres IR	43

3.3. Aires des bandes des liaisons Si-O et Si-N	43
3.4. Concentration des liaisons Si-H et N-H	44
4. Caractérisation des films de SiO_xN_y recuits riches en azote	45
4.1. Spectres infrarouges des films	45
4.2. Concentration de la liaison Si-H (S)	49
4.3. Concentration de la liaison N-H (S)	49
4.4. Aires des bandes des liaisons Si-O (S) et Si-N (S)	50
5. Caractérisation des films recuits riches en oxygène.....	52
5.1. Spectres infrarouges des films	52
5.2. Bandes d'absorptions des liaisons Si-O et Si-N dans le pic principal.....	53
5.3. Concentration de la liaison Si-H (S)	57
5.4. Concentration de la liaison N-H	58
6. Caractérisation du film très riche en oxygène.....	59
6.1. Spectres infrarouges.....	59
6.2. Bandes d'absorption des liaisons Si-N et Si-O dans le pic principal.....	60
6.3. Concentration de la liaison N-H (S).....	61
7. Conclusion	61
8. Bibliographie	63

CHAPITRE III

Caractérisation ellipsométrique des films de SiO_xN_y amorphes

1. Introduction	66
2. Détails expérimentaux	66
2.1. Conditions de dépôt	66
2.2. Technique de caractérisation	66
3. Modélisation	67
3.1. Modèle de Maxwell-Garnett (MG)	67
3.2. Méthode de régression	69
4. Résultats et discussion	69
4.1. Ajustements des angles ellipsométriques expérimentaux et théoriques.....	69
4.2. Epaisseur des films de SiO_xN_y	71
4.3. Vitesse de dépôts des films minces de SiO_xN_y	72
4.4. Fractions volumiques de SiO_2 et Si_3N_4	73
4.5. Fraction volumique de l'hydrogène	73
4.6. Indices de réfraction des films	74
4.7. Stœchiométrie des films de SiO_xN_y	76
4.8 Comparaison des stœchiométries des films de SiO_xN_y obtenus par l'ellipsométrie et par l'RBS.....	77
5. Conclusion	79
6. Bibliographie	80

CHAPITRE IV

Effet du traitement thermique sur les paramètres ellipsométriques des films de SiO_xN_y

1. Introduction	83
2. Détails expérimentaux	83
3. Modélisation.....	83

4. Résultats et discussion	83
4.1. Films riches en azote	83
4.1.1. Ajustement des spectres ellipsométriques expérimentaux et théoriques....	83
4.1.2. Epaisseur et l'indice de réfraction des films.....	86
4.1.3. Fractions volumiques de SiO_2 et Si_3N_4 des films.....	88
4.1.4. Fractions volumiques de H_2 des films.....	91
4.1.5. Stœchiométrie des films.....	91
4.2. Films riches en oxygène	94
4.2.1. Ajustement des angles ellipsométriques expérimentaux et théoriques.....	94
4.2.2. Epaisseur et l'indice de réfraction des films.....	96
4.2.3. Fractions volumiques de SiO_2 et Si_3N_4 des films.....	99
4.2.4. Fractions volumiques de H_2 des films.....	101
4.2.5. Stœchiométrie des films.....	102
4.3. Films proche de l' SiO_2	104
4.3.1. Ajustement des spectres ellipsométriques expérimentaux et théoriques....	104
4.3.2. Epaisseur et l'indice de réfraction des films.....	105
4.3.3. Fractions volumiques de SiO_2 et Si_3N_4 des films.....	106
4.3.4. Fractions volumiques de H_2 des films.....	107
4.3.5. Stœchiométrie des films.....	107
5. Conclusion	108
6. Bibliographie	109

CHAPITRE V

Etude des films minces de SiO_xN_y comme guide d'onde

1. Introduction	110
2. Théorie des guides d'onde	110
2.1. Équations de Maxwell	111
2.2. Modes d'un guide d'onde	111
3. Types de guide d'onde.....	113
3.1. Guide d'onde planaire.....	113
3.2. Guide d'onde rectangulaire.....	114
3.3. Fibre optique.....	115
3.4. Guide d'onde diffusé.....	115
4. Dispositif de simulation	116
5. Résultats de simulation	116
5.1. Détermination des limites de coupure monomode/multimode pour un film guidant SiO_xN_y de différents indices de réfraction	116
5.1.1. Guide d'onde planaire symétrique (SiO_2 - SiO_xN_y - SiO_2).....	116
5.1.2. Guide d'onde planaire asymétrique (SiO_2 - SiO_xN_y -Air).....	123
5.2. Evolution de l'épaisseur de SiO_xN_y en fonction d'indice de réfraction d'un guide monomode	130
6. Conclusion	131
7. Bibliographie	132

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives	133
---	-----

Introduction Générale

Introduction générale

De plus en plus, les films minces sont largement exploités dans de nombreux dispositifs de la micro-électronique et de l'optique [1,2],...etc. Le terme de film mince s'applique à des matériaux tels que les semi-conducteurs, les diélectriques et les métaux, dont leurs épaisseurs sont comprises entre 1 et 1000 nm [2,3]. Le domaine d'application détermine le choix des matériaux employés et ainsi la structure à élaborer.

Durant ces dernières années, les films minces diélectriques à base de silicium tels que l'oxyde de silicium (SiO_2), le nitrure de silicium (Si_3N_4) et l'oxynitrure de silicium (SiO_xN_y) sont connus comme des matériaux potentiels pour l'optique intégrée [4,5]. Ils ont des propriétés optiques prometteuses telles que les faibles pertes d'absorption dans le visible et le proche infrarouge. L'oxynitrure de silicium (SiO_xN_y) possède des propriétés physiques importantes intermédiaires entre celles de l'oxyde de silicium et celles de nitrure de silicium. Ce matériau dispose aussi d'une transparence qui s'étend du visible à l'infrarouge, d'une résistance de corrosion élevée et d'une excellente barrière à la diffusion des ions mobiles [6].

La possibilité de contrôler leurs propriétés optiques, compositionnelles et physico-chimiques à travers le changement de sa composition chimique est très intéressante pour diverses applications de la nanotechnologie, de la micro-électronique et de l'optique. Dans ce dernier domaine, les films de SiO_xN_y sont utilisés comme guide d'onde, et ainsi dans la réalisation des couches antireflets et de miroirs à haute réflectivité [4, 7-11]. Dans le domaine de la micro-électronique, ces films sont employés comme des couches d'isolation, de protection, de passivation [12-16], comme membrane ionsensible pour les capteurs chimiques à ion sélectif à effet de champ ou ISFETs (*Ion Sensitive Field Effect Transistor*) [17], et ainsi peuvent être employés dans la fabrication des mémoires non volatiles [18]. L'oxynitrure de silicium avec sa haute concentration d'azote est un très bon candidat pour la substitution de l'oxyde de grille d'épaisseur inférieure à quelques nanomètres dans les Transistors Métal-Oxyde-Semi-conducteur (TMOS) en nanotechnologie [19-22].

La technique de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma ou PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) [23] a été largement utilisée pour la déposition des films diélectriques de SiO_xN_y pour des différentes applications. Cette technique permet de réaliser des dépôts de bonne qualité avec différentes compositions et

différents débits de déposition. De plus, ce procédé offre la possibilité de travailler à des basses températures pour réaliser des dépôts sur des substrats fragiles thermiquement [19]. Donc, ce procédé a été choisi pour élaborer des échantillons de l'oxynitride de silicium avec une large gamme de composition. L'élaboration des SiO_xN_y par le procédé PECVD permet d'obtenir des films qui contiennent une quantité significative de l'hydrogène incorporé, due aux précurseurs employés dans le processus de déposition [24].

L'objectif essentiel de ce travail est l'étude des propriétés physico-chimiques, optiques et compositionnelles des films minces de SiO_xN_y obtenus par PECVD. Dans un premier temps, nous analysons l'effet de la variation du débit de N_2O et du traitement thermique sur les liaisons chimiques présentes dans les films de SiO_xN_y . Ensuite, nous étudions l'évolution de l'indice de réfraction, de l'épaisseur, des fractions volumiques et de la stœchiométrie des films élaborés en fonction de débit de N_2O et de la température de recuit. Enfin, nous cherchons les dimensions dans lesquelles les guides d'ondes planaires à base des films de SiO_xN_y ont un caractère monomode afin de limiter les pertes de propagation.

Le travail est structuré en cinq chapitres comme suit :

Dans le premier chapitre, nous présentons un rappel sur la chronologie d'évolution des propriétés des films minces l'oxynitride de silicium et ses différentes applications. Ensuite, nous exposons une description détaillée de la technique PECVD utilisée avec ses divers aspects et ainsi les conditions de déposition et de recuit des films. Enfin, nous détaillons les deux techniques de caractérisation employées dans notre travail à savoir : la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) et la spectroscopie ellipsométrique.

Nous exposons dans le deuxième chapitre, les résultats expérimentaux obtenus par la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier. L'identification des liaisons chimiques présentes dans les films et leurs évolutions en fonction des conditions d'élaboration et de recuit seront abordés.

Les chapitres trois et quatre sont focalisés sur la caractérisation par la spectroscopie ellipsométrique des films minces d'oxynitride de silicium, natifs et recuits. Les propriétés optiques et compositionnelles seront étudiées. A partir de cette technique nous pouvons déduire l'indice optique, l'épaisseur, les fractions volumiques et la stœchiométrie des films par la proposition d'un modèle théorique. De plus, les influences des conditions de dépôt et de

recuit sur l'indice optique, l'épaisseur, les fractions volumiques et la stœchiométrie de ces films seront analysées.

Dans le dernier chapitre, nous proposons une application de ces films, en électronique, comme guide d'onde par une étude théorique. Nous cherchons à déterminer les limites de coupure monomode/multimode de la structure de guide d'onde planaire à base de SiO_xN_y , afin de limiter les pertes de propagation, moyennant un logiciel de simulation.

Enfin, Nous terminons ce travail par une conclusion générale et des perspectives de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **J-M. Chovelon**, « *Préparation de couches minces d'oxynitride de silicium par PECVD en vue de greffage chimique. Application à un ISFET PH* », Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon, 1991.
- [2] **A-S. Callard**, « *Elaboration et caractérisation de couches diélectriques pour l'optique* », Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Lyon, 1996.
- [3] **S. Callard, A. Gagnaire, J. Josephu**, “*Characterization of graded refractive index silicon oxynitride thin films by spectroscopic ellipsométrie*”, Thin Solid Films, Vol. 313-314, 1998, pp. 384-388.
- [4] **F. Ay, A. Aydinli**, “*Comparative investigation of hydrogen bonding in silicon based PECVD grown dielectrics for optical waveguides*”, Optical Materials, Vol. 26, 2004, pp. 33-46.
- [5] **M.G. Hussein, K. Wörhoff, G. Sengo, A. Driessen**, “*Optimization of plasma-enhanced chemical vapor deposition silicon oxynitride layers for integrated optics applications*”, Thin Solid Films, Vol. 515, 2007, pp. 3779-3786.
- [6] **V. Godinho, M.C. Jiménez de Haro, J. Garcia-López, V. Goossens, H. Terrynd, M.P. Delplancke-Ogletree, A. Fernandez**, “*SiO_xN_y thin films with variable refraction index: Microstructural, chemical and mechanical properties*”, Applied Surface Science, Vol. 256, 2010, pp. 4548-4553.
- [7] **C.K. Wong, H. Wong, C.W. Kok & M. Chan**, “*Silicon oxynitride prepared by chemical vapour deposition as optical waveguide materials*”, Journal of Crystal Growth, Vol. 288, 2006, pp.171-175.
- [8] **A. Mahdjoub & L. Zighed**, “*New designs for graded refractive index antireflection coatings*”, Thin Solid Films, Vol. 478, 2005, pp. 299-304.
- [9] **M. Lipiński, S. Kluska, H. Czternastek, P. Zięba**, “*Graded SiO_xN_y layers as antireflection coatings for solar cells application*”, Materials Science-Poland, Vol. 24, 2006, pp.1009-1016.
- [10] **L. Pinard & J.M. Mackowski**, “*Optical losses of multilayer stacks synthesized with silicon oxynitride by r.f. magnetron sputtering*”, Thin Solid Films, Vol. 33, 1998, pp. 126-133.
- [11] **J.M. Mackowski, L. Pinard, L. Dognin, P. Ganau, B. Lagrange, C. Michel & M. Morgue**, “*Different approaches to improve the wavefront of low-loss mirrors used in the Virgo gravitational wave antenna*”, Applied Surface Science, Vol. 51, 1999, pp. 86.
- [12] **J.H. Lee, C.H. Jeong, H.B. Kim, J.T. Lim, S.J. Kyung, G.Y. Yeom**, “*Characteristics of SiO_xN_y films deposited by inductively coupled plasma enhanced chemical vapor deposition using HMDS/NH₃/O₂/Ar for water vapor diffusion barrier*”, Thin Solid

- Films, Vol. 515, 2006, pp. 917-921.
- [13] **J.A. Diniz, I. Doi, J.W. Swart**, “*Insulators obtained by electron cyclotron resonance plasmas on Si or GaAs*”, Materials Characterization, Vol. 50, 2003, pp. 135-147.
 - [14] **M. Abu El-Oyoun, T. Inokuma, Y. Kurata, S. Hasegawa**, “*Temperature dependence of the structural properties of amorphous silicon oxynitride layers*”, Solid-State Electronics, Vol. 47, 2003, pp. 1669-1676.
 - [15] **J. Dupuis, E. Fourmond, J.F. Lelievre, D. Ballutaud & M. Lemiti**, “*Impact of PECVD SiON stoichiometry and post-annealing on the silicon surface passivation*”, Thin Solid Films, Vol. 516, 2008, pp. 6954-6958.
 - [16] **V. Desmaris, J.Y. Shiu, N. Rorsman, H. Zirath, E.Y. Chang**, “*Influence of oxynitride (SiO_xN_y) passivation on the microwave performance of AlGaN/GaN HEMTs*”, Solid-State Electronics, Vol. 52, 2008, pp. 632-636.
 - [17] **B. Hajji**, “*Réalisation technologique des capteurs chimiques ISFET : Etude des oxynitrures de silicium an tant que grille ionosensible*”, thèse de Doctorat, Université de Paul Sabatier de Toulouse, 1999.
 - [18] **S. Jung, S. Hwang, J. Yi**, “*Memory properties of oxide–nitride–oxynitride stack structure using ultra-thin oxynitrided film as tunneling layer for nonvolatile memory device on glass*”, Thin Solid Films, Vol. 517, 2008, pp. 362-364.
 - [19] **K. F. Albertin, I. Pereyra**, “*Study of PECVD SiO_xN_y films dielectric properties with different nitrogen concentration utilizing MOS capacitors*”, Microelectronic Engineering, Vol.77, 2005, pp. 144-149.
 - [20] **K.F. Albertin, I. Pereyra**, “*Improved effective charge density in MOS capacitors with PECVD SiO_xN_y dielectric layer obtained at low RF power*”, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 354, 2008, pp. 2646-2651.
 - [21] **J.H. Do, H.S. Kang 1, B.K. Kang**, “*Electrical method of measuring physical thickness and nitrogen concentration of silicon oxynitride gate dielectric for MOSFETs*”, Microelectronic Engineering, Vol. 85, 2008, pp. 1820-1825.
 - [22] **A. Szekeres, T. Nikolovaa, S. Simeonova, A. Gushterova, F. Hamelmannb & U. Heinzmann**, “*Plasma-assisted chemical vapor deposited silicon oxynitride as an alternative material for gate dielectric in MOS devices*”, Microelectronics Journal, Vol. 37, 2006, pp. 64-70.
 - [23] **D. Criado, I. Pereyra, M.I. Alayo**, “*Study of nitrogen-rich silicon oxynitride films obtained by PECVD*”, Materials Characterization, Vol. 185, 2003, pp. 167-171.
 - [24] **R. Mahamdi, L. Saci, F. Mansour, C. Molliet, P. Temple-Boyer and E. Scheid**, “*Physico-chemical properties of SiO_xN_y thin films*”, Int. J. Nano and Biomaterials, Vol 2, 2009, pp 347-353.

Chapitre I

**Etude bibliographique et techniques
de caractérisation des films
minces de SiO_xN_y**

Etude bibliographique et techniques de caractérisation des films minces de SiO_xN_y

1. INTRODUCTION

Ce chapitre sera consacré dans un premier temps à l'historique de l'évolution des élaborations, des caractérisations et des applications des films minces d'oxynitride de silicium (SiO_xN_y). Ensuite, nous exposons la technologie de déposition (PECVD) employée dans notre travail pour préparer les films minces de SiO_xN_y . Enfin, nous détaillons les deux techniques utilisées pour caractériser ces films à savoir : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la spectroscopie ellipsométrique, afin d'optimiser les propriétés des films étudiés selon l'application visée.

2. ETAT DE L'ART

2.1. Historique de l'évolution du matériau SiO_xN_y

Les premiers travaux sur les oxynitrides de silicium déposés datent depuis les années 1980. Les films de SiO_xN_y ont été élaborés dans la plupart des cas pour les applications micro-électroniques. *Habraken et al* [1-2] ont travaillé sur des films minces de SiO_xN_y élaborés par les deux techniques de dépôt chimique l'une à basse pression LPCVD et l'autre assistée par plasma PECVD. Les analyses par la spectroscopie des électrons Auger et la RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) ont montré que ces films sont homogènes. Durant cette période, *Lam* [3] a examiné les propriétés optiques des films de SiO_xN_y déposés à très basse température par la technique PECVD en utilisant les gaz précurseurs SiH_4 , N_2O et NH_3 . Ces films ont un indice de réfraction qui varie en fonction des différents ratios, et les mesures des pertes d'une structure de guide d'onde planaire par la méthode du prisme couplé a donné une valeur de 1,5 dB/cm pour un indice de réfraction $n = 1,72$.

Différentes élaborations des films de SiO_xN_y à basse température par la technique PECVD ont été réalisées par les auteurs *Alayo et al* [4-7]. Les films ont été caractérisés par

l'ellipsométrie, l'analyse FTIR et l'RBS. Les résultats obtenus ont montré que la concentration atomique de l'azote était suffisamment contrôlable dans la gamme 0-15 atomes.% avec une très faible concentration atomique d'hydrogène (<5 atomes.%). Il a également été observé que la composition était uniforme dans toute l'épaisseur du film. En outre, une relation linéaire entre l'indice de réfraction et la concentration de l'azote a été observée, ce qui a permis une utilisation attractive de ce matériau pour des applications optoélectroniques. Dans d'autre cas, il a été remarqué que la concentration des liaisons Si-H et l'indice de réfraction sont élevés, par contre, le gap optique est faible. Ces films sont prometteurs pour les applications des dispositifs émettant de la lumière.

D'autres auteurs [8-10] ont également étudié la possibilité d'utiliser les films de SiO_xN_y pour les applications optiques comme le guide d'onde. Les résultats de différentes caractérisations ont montré que l'excès dans la teneur de l'hydrogène dans les films déposés est le responsable des pertes optiques. Dans l'ordre de minimiser ces pertes, deux approches ont été utilisées. La première est basée sur le traitement thermique des films élaborés. Les résultats obtenus ont indiqué que les pertes optiques ont été minimisées. La deuxième est fondée sur l'addition du gaz PH_3 au processus de dépôt. Les résultats ont montré une baisse significative de la concentration de la liaison N-H dans le film dopé phosphore par rapport au film non dopé.

En ce qui concerne les films inhomogènes, *Machorro et al* [11] ont étudié la modification de l'indice de réfraction durant le processus de dépôt des films de SiO_xN_y . La caractérisation optique en temps réel de la croissance des films a été effectuée par l'ellipsométrie cinétique. Les résultats obtenus ont montré que l'indice de réfraction du film déposé peut être varié entre 1,47 (SiO_2) et 2,3 (Si_3N_4). Ces films ont été destinés à la fabrication des filtres optiques. Une étude sur des films de SiO_xN_y à gradient d'indice, déposés dans un réacteur de type ECR-PECVD (Electron Cyclotron Resonance-PECVD), a été réalisée par *Mahdjoub et al* [12]. L'analyse ellipsométrique a montré que la fraction volumique de SiO_2 dans le même film varie entre 31% et 97% correspondant à une variation de l'indice de réfraction entre 1.85 et 1.47. Ces films ont été exploités comme une couche anti-réfléchissante pour la réalisation des cellules solaires.

Récemment, les films de SiO_xN_y ont été élaborés par *Wong et al* [13-14] pour fabriquer les interconnexions optiques. A partir de ces films, un guide d'onde miniature avec la section efficace $2\text{ }\mu\text{m} \times 3\text{ }\mu\text{m}$ a été réalisé, qui est capable de transmettre un signal de mode TE ou TM avec une perte de propagation <0.6 dB/cm à 1550 nm. *Dupuis et al* [15-16] ont

élaboré des films de SiO_xN_y par la technique LF-PECVD (Low Frequency PECVD). Ils ont montré que l'oxygène et l'hydrogène ont joué un rôle primordial dans la qualité de passivation du film de SiO_xN_y , et ils sont très prometteurs pour les applications de passivation de la face arrière de la cellule solaire.

2.2. Applications des films minces de SiO_xN_y

L'oxynitride de silicium est un matériau largement employé dans divers domaines d'applications, nous allons reporter dans ce qui suit quelques domaines :

2.2.1. Micro-électronique

Le film de SiO_xN_y est employé dans la micro-électronique comme couche barrière, de protection, d'isolation et de passivation [17-22], et ainsi dans la fabrication des mémoires non volatiles [23]. Ces films peuvent aussi remplacer l'oxyde de grille dans les transistors MOS [24]. Le film de SiO_xN_y a été également utilisé avec succès comme une membrane ion-sensible dans les capteurs chimiques (ISFET) [25].

2.2.2. Optique

L'indice de réfraction de ces films est variable sur une large gamme de 1,45 à 2,0, ce qui lui confère des propriétés intéressantes pour le domaine optique. Il est employé comme un interconnecteur optique (guide d'onde) [26], dans la réalisation des couches antireflets (pour les cellules solaires) et des miroirs à haute réflectivité [12,27].

3. TECHNIQUES DE DEPOT CVD

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est une technique basée sur l'interaction des gaz réactifs (précurseurs) injectés dans une enceinte d'un réacteur contrôlé par divers paramètres : la pression, la température, la puissance de décharge, les débits des précurseurs, la fréquence excitatrice,... De nombreuses espèces chimiques réactives (électrons, ions, neutres, radicaux,...) sont alors créées et les processus d'adsorption et de désorption à la surface d'un substrat conduisent à la formation d'un dépôt solide.

On peut distinguer plusieurs techniques CVD, selon le type d'énergie employé pour activer les milieux gazeux lors de déposition des films. L'énergie d'activation la plus couramment utilisée est l'énergie thermique qui est exploitée dans différentes techniques à savoir : LPCVD (Low Pressure CVD), APCVD (Atmospheric Pressure CVD), la RTCVD (Rapid Thermal CVD) et PECVD (Plasma Enhanced CVD),...

Dans notre cas nous nous intéressons à la technique PECVD.

La figure (I.1) illustre le principe de fonctionnement d'un procédé à base de CVD qui est fondé sur quatre étapes principales [28] :

- L'introduction des précurseurs dans le réacteur CVD.
- Le transport des précurseurs vers la surface du substrat.
- Les réactions chimiques entre les précurseurs et la surface du substrat et la formation de la couche.
- La désorption des produits résiduels hors la zone de dépôt.

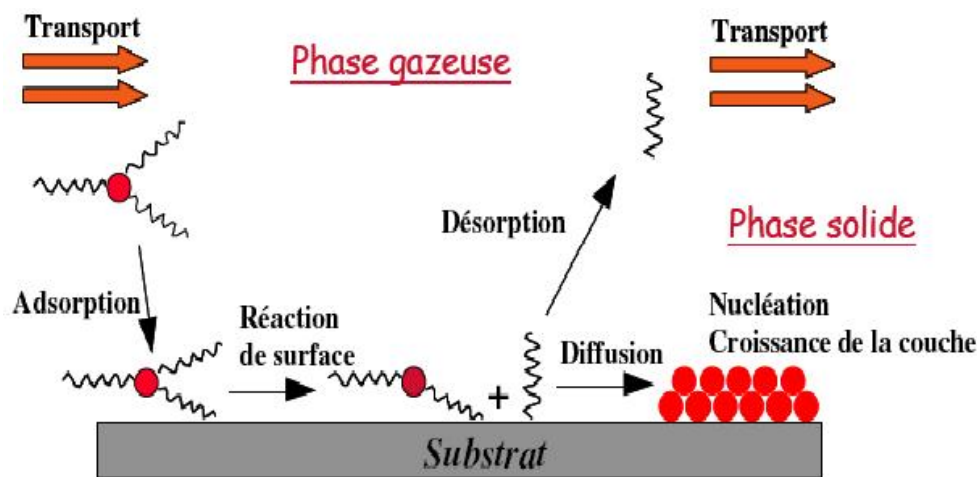


Fig. I.1 : Principales étapes du procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [28].

3.1. Technique de dépôt PECVD des films minces

Afin d'abaisser la température d'élaboration des films minces dans les procédés CVD, *Sterling* et *Swann* ont inventé la nouvelle technique PECVD datée depuis 1965 [29]. Cette technique est basée sur le fait d'un plasma qui est constitué de plusieurs espèces comme les électrons, les ions, les radicaux et des atomes excités. Ces espèces fournissent l'énergie nécessaire pour activer le procédé. Donc, cette technique permet de combiner la bonne adhésion des films obtenus par les procédés CVD et la baisse budget thermique de dépôt des techniques PVD (Physical Vapor Deposition). Cependant, les faibles températures de cette technique entraînent une mauvaise désorption des produits résiduels des réactifs, surtout l'hydrogène qui peut influencer sur les propriétés du film élaboré.

3.1.1. Définition d'un plasma

Dans la littérature le plasma est décrit comme étant le quatrième état de la matière, après l'état solide, liquide et gazeux. Donc, Les plasmas sont des gaz partiellement ou

globalement ionisé composés de plusieurs espèces : des électrons, des ions positifs et négatifs, des atomes neutres, de molécules, de radicaux et des atomes excités. L'ensemble de ces éléments est électriquement neutre. Le plasma est caractérisé par son état plus actif que les autres états de la matière (solide, gaz et liquide). Il existe deux catégories des plasmas, le plasma chaud, dans lesquels les gaz sont majoritairement ionisés, les plasmas froids, possédant un taux d'ionisation faible, de l'ordre de 10^{-4} . Un plasma peut être généré en soumettant un gaz à un champ électrique alternatif. Les électrons libres sont accélérés et acquièrent de l'énergie. Au cours de leurs déplacements, ils entrent en collision élastique et inélastique avec des molécules et des atomes. Les chocs inélastiques provoquent l'ionisation des molécules des gaz. Le gaz passe alors d'un état d'isolant électrique à un état conducteur par production des espèces libres chargées (les électrons, les ions,...). De nombreux phénomènes réactionnels complexes (ionisation, dissociation, recombinaison, neutralisation, émission,...) sont initiés par ces espèces chargées. Ces réactions permettant l'observation d'une décharge luminescente.

3.1.2. Grandeurs caractéristiques d'un plasma

Le plasma est employé dans le procédé PECVD comme un apport d'énergie pour réduire la température nécessaire au processus CVD. De nombreuses grandeurs caractérisent le plasma utilisé pour déposer les films minces telles que : la température électronique, la densité et le degré d'ionisation,...etc.

i) Température ionique et électronique

Dans le réacteur PECVD, le plasma est hors l'équilibre thermodynamique car les espèces présentes dans le plasma possèdent des énergies différentes. Les électrons sont très énergétique (>15 eV) par rapport aux autres espèces. Donc, la température des électrons (T_e) est très élevée par rapport à la température des ions (T_i) et des neutres (T_n). À l'état stationnaire, on peut définir la température statistique des différents éléments en utilisant la relation :

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k_b T \quad (\text{I.1})$$

Avec : E_c est l'énergie de l'espèce considéré et m sa masse, V est la vitesse quadratique moyenne, K_b est la constante de Boltzmann ($1,38.10^{-23}$ J.°K⁻¹), T est la température en kelvin.

ii) Densité

La densité d'un plasma est le nombre de particules (électrons, ions, radicaux et les neutres,...) par unité de volume. La neutralité du plasma impose l'égalité entre la densité de particules négatives (électrons et ions négatifs) et les particules positives (ions positifs) :

$$n_{i+} = n_e + n_{i-} \quad (\text{I.2})$$

Où n_{i+} est la densité des ions positifs, n_e est la densité électronique et n_{i-} est la densité des ions négatifs. Donc, le taux d'ionisation ou de dissociation α est défini par la formule suivante :

$$\alpha = \frac{n_{A+}}{n_{A+} + n_A} \quad (\text{I.3})$$

Avec n_{A+} représente la densité des espèces ionisées ou dissociées et n_A la densité des espèces neutres.

Dans le procédé PECVD, le taux d'ionisation est inférieur à 10^{-4} . Donc, les particules neutres ou les radicaux sont les principales espèces responsables de la croissance du film.

iii) Fréquences du plasma

À l'état stationnaire, le plasma est globalement neutre. L'excitation de ce plasma par une perturbation locale électrique induit l'apparition d'une réponse qui va tendre à faire revenir le plasma vers l'état d'équilibre neutre. Cet état déséquilibré engendre un mouvement des particules chargées plus particulièrement leurs oscillations autour de leur position d'équilibre. Pendant ces oscillations, le déplacement des ions est plus lent par rapport à celui des électrons. Donc, ils peuvent être considérer pratiquement immobiles. Ce déplacement des électrons sous le champ électrique provoque une séparation momentanée des espèces chargées de signe opposé, qui tendent à revenir à la position d'équilibre. Si on néglige le rôle de l'excitation électrique et des collisions, les électrons se déplacent sous forme sinusoïdal de pulsation ω_{pe} , appelée pulsation plasma donné par la formule suivante :

$$\omega_{pe} = \sqrt{\frac{n_e q_e^2}{m_e \epsilon_0}} \quad (\text{I.4})$$

Avec : q_e la charge élémentaire, ϵ_0 la permittivité du vide ($8,85 \times 10^{-12}$ F.m) et n_e la densité électronique du plasma.

Généralement, on définit la fréquence plasma d'une particule j par la formule ci-dessous :

$$f_{pj} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{n_j q_e^2}{m_j \epsilon_0}} \quad (\text{Où } j \text{ désigne un électron ou un ion}). \quad (\text{I.5})$$

iv) Potentiel plasma et potentiel flottant

- Potentiel plasma

Dans une enceinte et loin des parois, la neutralité du plasma ($n_e = n_i$) implique un champ électrique nul et donc un potentiel constant. Ce potentiel appelé potentiel plasma (V_p) est en général positif par rapport aux parois. C'est l'origine des potentiels dans le plasma.

- Potentiel flottant

Quand on plonge un corps isolé dans le plasma, il reçoit en premier lieu des électrons qui ont une vitesse moyenne beaucoup plus grande que celle des ions. Progressivement, la paroi se charge négativement, ce qui a pour effet de repousser les électrons chargé négativement et d'attirer les ions. Le corps étant isolé, l'équilibre est atteint quand le flux d'ions Φ_i compense le flux d'électrons Φ_e . Dans ces conditions, la paroi se fixe à un potentiel appelé potentiel flottant V_f négatif par rapport au potentiel plasma. Le corps est alors entouré d'une zone de charge d'espèce positive appelée gaine.

3.2. Principe du procédé PECVD

Le principe de la technique PECVD repose sur l'introduction des gaz réactifs dans l'enceinte du réacteur PECVD (Fig. I.2), à travers des pompes d'injections. Après la stabilisation de ces précurseurs dans la chambre, une excitation basse fréquence est appliquée au bord de deux électrodes du réacteur pour dissocier les mélanges gazeux et former le plasma. Cette dissociation se fait au départ des nouveaux électrons énergétiques à travers la collision entre les électrons issus du champ électromagnétique et les molécules des précurseurs injectés, et un phénomène d'avalanche prend sa place dans le réacteur PECVD.

Lorsqu'un substrat est en contact avec un plasma contenant une ou plusieurs espèces chimiques condensables (radicaux, neutres, ions,...), une couche se forme sur la surface de ce substrat. Par l'intermédiaire des réactions chimiques entre la surface du substrat et les espèces présentes dans le plasma, les molécules de la phase gazeuse forme un film qui recouvre le

substrat. Enfin, les produits résiduels sont évacués par un système de pompage hors du réacteur.

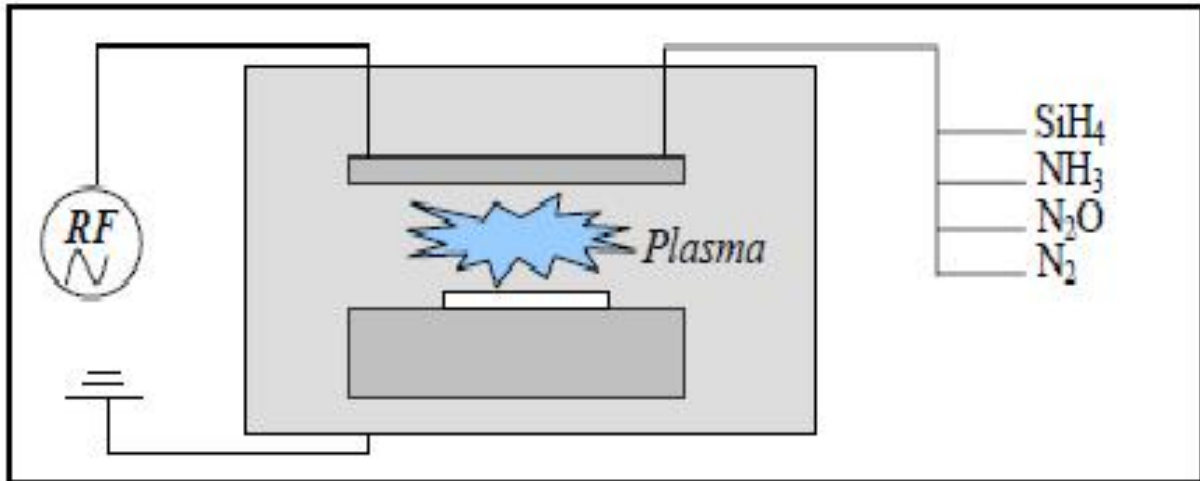


Fig. I.2 : Schéma simplifié du réacteur de dépôt PECVD [30].

3.3. Paramètres du réacteur PECVD

La composition et la structure ou les différentes propriétés des films minces élaborés par la technique PECVD sont fortement liées aux précurseurs choisis mais surtout aux conditions dans lesquelles le plasma est généré telles que : la température, la pression, la puissance, la fréquence,...

3.3.1. Température du substrat

La température du substrat influe essentiellement sur les réactions chimiques localisées à la surface du substrat. Donc, une augmentation dans la température favorise la mobilité de surface et la désorption des espèces adsorbées sur le substrat. Cette mobilité conduit à des vitesses de croissances plus faibles, et à des films plus denses, homogènes et moins hydrogénés.

3.3.2. Pression dans le réacteur

En PECVD, pour obtenir des films de bonne qualité, la pression du réacteur choisi doit être suffisamment élevée pour favoriser les réactions en phase gazeuse et limiter le bombardement ionique du substrat. Cette pression ne doit pas être trop élevée pour éviter la formation des poudres dans le réacteur.

3.3.3. Puissance de décharge

La puissance de décharge est un paramètre très important dans le processus de dépôt par PECVD. Ce processus dépend des mécanismes de dissociation des espèces présents dans la phase gazeuse. L'augmentation de ce paramètre se traduit par un accroissement de l'énergie cinétique des électrons qui entrent de plus en plus en collision avec les molécules gazeuses, ce qui donne une élévation de l'ionisation du plasma. Ceci aboutit à une augmentation de la vitesse de dépôt et les contraintes deviennent de plus en plus compressif à cause de l'augmentation de bombardement.

3.3.4. Fréquence d'excitation

La fréquence d'excitation appliquée au générateur joue un rôle très important dans le transport des ions présents dans le plasma vers la surface du substrat. En basse fréquence (BF), ces ions sont très énergétiques et arrivent à suivre l'oscillation du champ électrique. Le bombardement ionique et le flux des espèces sont importants et génèrent des contraintes en compression. Par contre, à haute fréquence (HF), le bombardement ionique et le flux des particules diminuent à cause de la faible mobilité des ions. Les films élaborés sont moins denses et les contraintes moins compressives. Par ailleurs, la vitesse de dépôt à basse fréquence doit être supérieure à celle élaboré à haute fréquence.

3.3.5. Débits des précurseurs

Les débits gazeux est un paramètre très important qui joue un rôle majeur pour déterminer la composition du film déposé. Il influe directement sur la composition chimique du matériau, les contraintes mécaniques et sur la vitesse de croissance.

3.3.6. Géométrie du réacteur

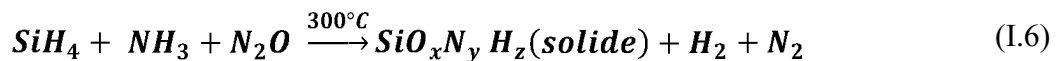
La forme et la taille du réacteur, la position du substrat par rapport au plasma (un contact direct ou indirecte) et la zone de l'introduction des gaz réactifs dans l'enceinte modifient les paramètres de transport des espèces (électrons, ions, neutres,...) intervenant dans la technique PECVD. Ces paramètres géométriques influent largement sur la structure chimique des matériaux déposés et la vitesse de croissance.

3.4. Processus et conditions de dépôt des films de SiO_xN_y

Les films minces d'oxynitride de silicium (SiO_xN_y) sont des couches diélectriques à caractère amorphe. Ils ont été déposés sur un substrat monocristallin par la technique de dépôt PECVD au sien de LAAS/CNRS de Toulouse dans le cadre d'un accord programme entre le Laboratoire LEMEAMED du Département d'Electronique de l'Université de Constantine et le LAAS/CNRS de Toulouse. Ces films ont été déposés dans un réacteur PECVD à l'aide d'un mélange des gaz précurseurs suivants : le silane (SiH_4) dilué dans l'azote (N_2), le protoxyde d'azote (N_2O), et l'ammoniac (NH_3), à une température de dépôt (T_d) de 200°C . La pression totale donc (le débit de trois gaz) et la puissance de la décharge ont été choisies de façon à contrôler le procédé réactif et obtenir un matériau avec une large phase de composition allant de nitrure de silicium à l'oxynitride de silicium très riche en oxygène.

3.4.1. Réaction chimique

La réaction globale de dépôt des films de SiO_xN_y à la température 300°C est donnée par l'équation suivante [36] :



3.4.2. Conditions de dépôt

L'élaboration des films minces d'oxynitride de silicium est basée sur le maintien constant des conditions de dépôt telles que : la température de substrat, la fréquence d'excitation, la puissance de décharge, la pression. De même les débits des gaz NH_3 et SiH_4 sont constants. Par contre, les débits de protoxyde d'azote (N_2O) et d'azote (N_2) sont variables. Les différents films sont obtenus en faisant varier les débits de N_2O . Dans ce travail, nous pouvons étudier ces films soit en fonction des débits de N_2O ou soit en fonction du ratio R défini par la relation suivante:

$$R = \frac{N_2\text{O}}{N_2\text{O} + \text{NH}_3} \quad (\text{I.7})$$

L'azote (N_2) n'est pas réactif, son rôle principal est basé sur le transport des gaz précurseurs et influe sur le débit total dans l'enceinte. La somme des débits des gaz réactifs a été ainsi maintenue constante à 2010 sccm (Standard Cubic Centimeter per Minute) grâce au débit de l'azote.

Dans ce qui suit, nous présentons les paramètres d'élaboration des films étudiés dans cette thèse. Ces films sont élaborés par PECVD au sein du LAAS/CNRS de Toulouse avec les conditions suivantes : une pression de 650 mtorr, la puissance de décharge 180 W, la fréquence d'excitation 380 K Hz et la température de dépôt 200°C pour une durée de 5 minutes.

Les différents débits et ratios des gaz réactifs utilisés pour la préparation des films minces de SiO_xN_y sont regroupés dans le tableau (I.1) :

$T_d = 200^\circ\text{C}$	Débits(sccm)				Ratio
Gaz réactifs	SiH_4	NH_3	N_2O	N_2	$R = \text{N}_2\text{O}/(\text{N}_2\text{O} + \text{NH}_3)$
Procédé 1	35	15	0	1960	0
Procédé 2	35	15	25	1935	0.62
Procédé 3	35	15	35	1925	0.70
Procédé 4	35	15	50	1910	0.77
Procédé 5	35	15	75	1885	0.83
Procédé 6	35	15	120	1840	0.89
Procédé 7	35	15	150	1810	0.91
Procédé 8	35	15	250	1710	0.94
Procédé 9	35	15	500	1460	0.97

Tableau. I.1 : Différentes débits et ratios des gaz utilisés pour la préparation des films minces de SiO_xN_y .

4. TRAITEMENT THERMIQUE DES ECHANTILLONS

Il existe plusieurs modes de traitement thermique des échantillons après le dépôt à savoir les recuits thermiques classiques ou LTA (Low Thermal Annealing), les recuits thermiques rapides ou RTA (Rapid thermal Annealing) et les traitements thermiques par laser,... Les échantillons élaborés par PECVD sont traités thermiquement dans un four de recuit classique.

4.1. Description du four CARBOULITE MTF

Les recuits thermiques des films minces de SiO_xN_y ont été réalisés au sein du laboratoire LEMEAMED, Département d'Electronique, Université de Constantine, au moyen d'un four de type CARBOLITE MTF 12/38/250. La figure (I.3) ci-dessous illustre une photographie du four de recuit classique employé dans notre travail.

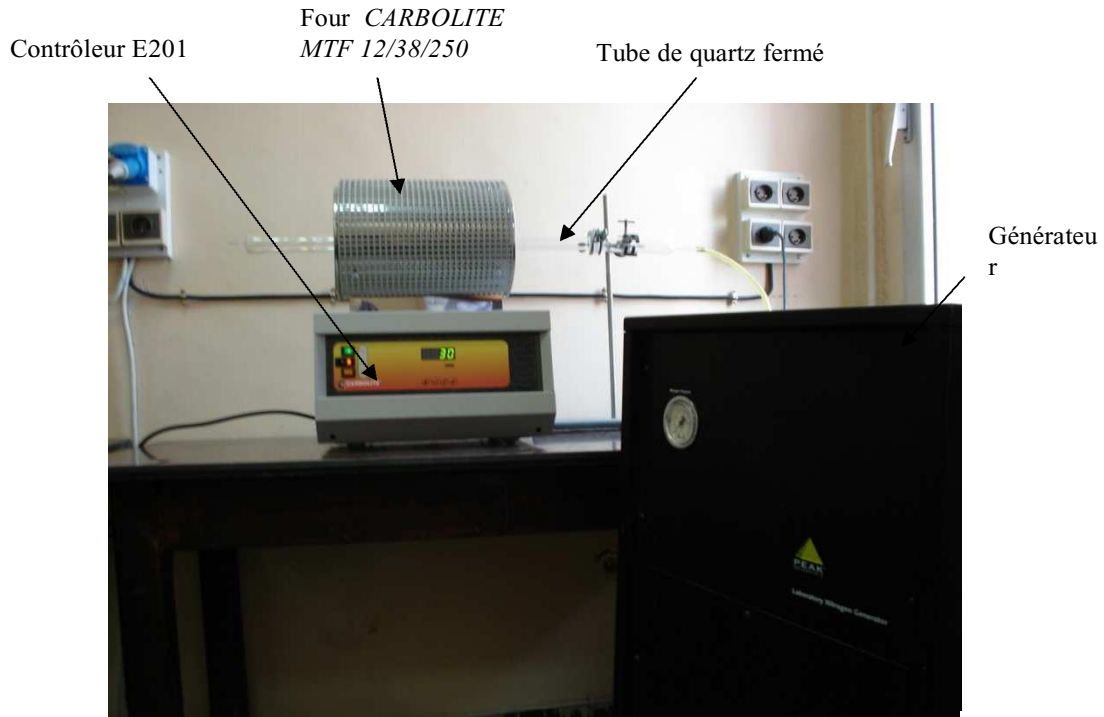


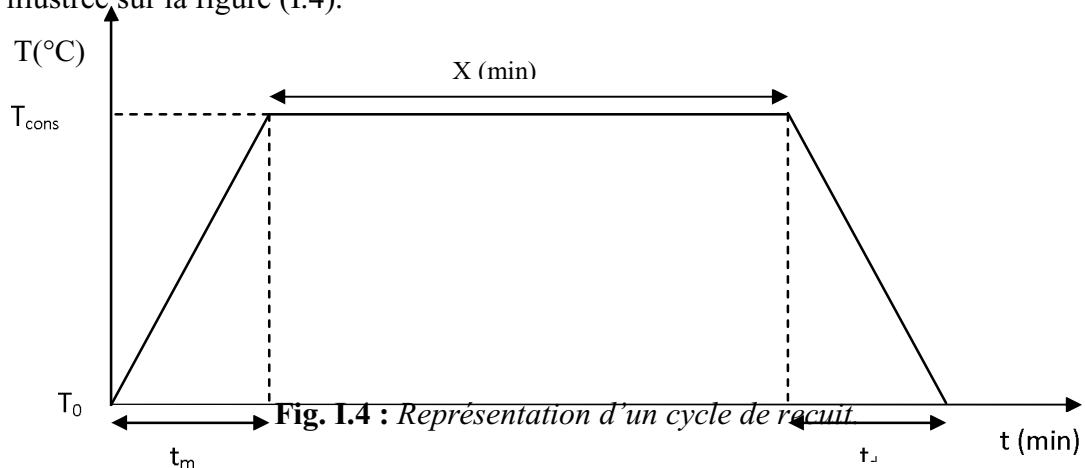
Fig. I.3 : Photographie du four CARBOULITE MTF 12/38/250.

4.2. Recuits des films de SiO_xN_y sous atmosphère neutre

Afin d'éviter l'oxydation des échantillons de SiO_xN_y qui risque de se produire au cours des recuits sous atmosphère ambiante (air), un générateur de gaz azote de type NG250A a été employé, pour effectuer des recuits thermiques sous atmosphère neutre.

4.3. Etude expérimentale du recuit

Dans notre étude, nous avons effectué des traitements thermiques isothermes. Afin d'éviter l'enfournement et le défournement direct de nos films de SiO_xN_y , nous avons procédé à un cycle de recuit. L'allure d'un profil de recuit thermique typique LTA (Low Thermal Annealing) représente la variation de la température de recuit en fonction de la durée de recuit est illustrée sur la figure (I.4).



Pour ce cycle :

- T_0 : Température initiale (préalablement fixée).
- t_m : temps de montée.
- T_{cons} : température de consigne et sa durée est X minutes (durée effective du recuit).
- t_d : durée de descente ($t_m=t_d$) pour ce cycle les vitesses de montée et de descente sont identiques.

Le calcul de la durée effective X prend en compte l'apport thermique reçu par l'échantillon pendant les deux phases de montée et de descente, il est défini par la relation suivante [31]:

$$t_{m,d} \exp \left[\frac{-E_a}{KT_{\text{cons}}} \right] = 2 \int_0^{t_m} \exp \left[-\frac{E_a/K}{T_0 + (T_{\text{cons}} - T_0) t/t_m} \right] dt \quad (\text{I.8})$$

Le facteur 2 justifié par la symétrie de la montée et de la descente.

Avec : E_a représente l'énergie d'activation du matériau, K est le constante de Boltzmann, t est la durée de recuit initialement prévue.

La durée effective X du recuit donnée par la formule suivante :

$$X = (t - t_{m,d}) \quad (\text{I.9})$$

4.4. Conditions de recuit

La série des échantillons d'oxynitrure de silicium sont traités thermiquement à des diverses températures de recuit dans un four selon le tableau (I.2) :

Température de recuit (°C)	Durée de recuit (min)
400	30
600	30
800	30
1000	30

Tableau I.2 : Conditions de recuit.

5. TECHNIQUES DE CARACTERISATION UTILISEES

Afin de caractériser les films minces de SiO_xN_y déposés par le procédé PECVD, deux méthodes de caractérisation disponible à notre niveau ont été utilisés : la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) et l'ellipsométrie spectroscopique.

5.1. Caractérisation par la spectroscopie infrarouge (FTIR)

5.1.1. Description de la technique

La spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy) l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation de SiO_xN_y . En effet, c'est une technique de caractérisation physico-chimique, non destructive, rapide et sensible. Elle fournit des informations sur la nature des liaisons chimiques entre les atomes constituant d'un matériau directement déposé sur un substrat (dans notre cas le SiO_xN_y sur le silicium monocristallin). Sous l'effet d'un rayonnement IR, l'échantillon absorbe une partie de l'énergie lumineuse qu'il reçoit. Cette absorption se traduit par une vibration ou une rotation des molécules constituant le matériau, à des fréquences de vibration caractéristique de chaque groupement moléculaire. Les rayonnements IR utilisés dans la spectroscopie FTIR sont dans la gamme de nombre d'onde allant de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} (les longueurs d'onde varient donc entre 2.5 et $25\mu\text{m}$) correspond au domaine de vibration des molécules.

L'appareil employé dans notre travail est de type Nicolet Avatar 360 qui piloté par un ordinateur. Cet instrument est disponible au laboratoire LMI (*Laboratoire Micro Instrumentation*), Département d'Electronique, Université de Constantine. Ce dernier permet d'observer des radiations infrarouges dans la gamme $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. La figure (I.5) représente le banc de mesure de la technique FTIR au sein du laboratoire LMI.



Fig. I.5 : Photographie du banc de mesure de la technique FTIR disponible au LMI.

5.1.3. Principe de la spectroscopie infrarouge

Le principe de base de la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier consiste à envoyer un rayonnement infrarouge sur l'échantillon analysé et mesurer l'intensité lumineuse transmise à travers cet échantillon. Lorsque la fréquence apportée par le faisceau lumineux est voisine de la fréquence de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement, et on enregistrera une décroissance dans l'intensité du faisceau infrarouge transmis ou réfléchi. La position des bandes d'absorption qui caractérise les liaisons chimiques des atomes constituant le matériau analysé dépend en particulier de la différence d'électronégativité de ces atomes et de leur masse. En conséquence, un matériau de composition chimique et de structure donnée sera caractérisé par un ensemble de bandes d'absorption permettant de l'identifier. Nous représentons sur la figure (I.6) le principe de fonctionnement d'un spectromètre à transformé de Fourier. Ce dernier est composé de trois éléments de base : une source émettant un rayonnement infrarouge, un interféromètre de Michelson permettant de moduler les longueurs d'onde du rayonnement infrarouge et d'un détecteur.

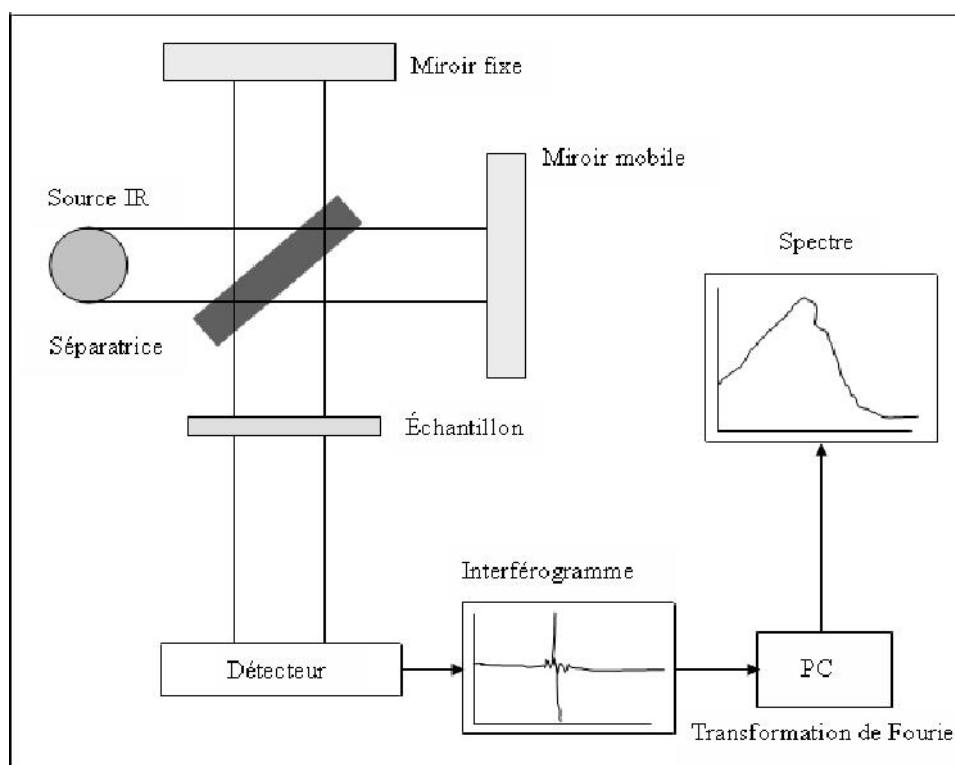


Fig. I.6 : Schéma de principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier [32].

Le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui module chaque longueur d'onde à une fréquence différente. Lorsque le faisceau lumineux arrive à la séparatrice de l'interféromètre, une moitié de ce faisceau est

alors dirigée sur un miroir fixe, l'autre moitié passe à travers la séparatrice et est dirigée sur un miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent après leurs réflexions de deux miroirs, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile et de la longueur d'onde. Le faisceau modulé est alors réfléchi de deux miroirs est dirigé vers l'échantillon, où une partie de ce faisceau est absorbée. Le faisceau traverse l'échantillon arrive sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

Le signal enregistré par le détecteur se présente sous la forme d'un interférogramme, c'est-à-dire une signature de l'intensité du signal résultant en fonction de la position du miroir mobile figure (I.7). L'interférogramme représente la somme de toutes les fréquences du faisceau.

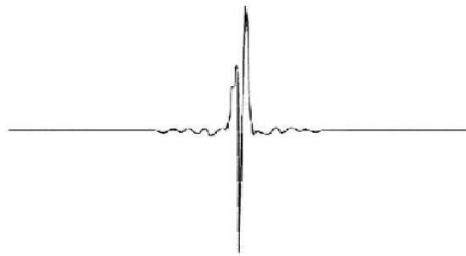


Fig. I.7 : *Interférogramme en sortie du détecteur [32].*

Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée la transformée de Fourier. Les longueurs d'onde que l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé.

Le spectre infrarouge obtenu par la transformée de Fourier peut représenter l'absorbance (A) ou la transmittance (T) de l'échantillon en fonction du nombre d'onde. La transmittance est le rapport de l'intensité de la lumière transmise par l'échantillon (I) et de l'intensité incidente sur échantillon (I_0) est donnée par la formule suivante :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{I.10})$$

On peut déduire donc l'absorbance :

$$A = -\log T \quad (\text{I.11})$$

En l'axe d'abscisse, la position des bandes d'absorption du spectre infrarouge est généralement présentée en nombre d'onde (σ) qui est relié à la longueur d'onde (λ) du rayonnement par la relation ci-dessous :

$$(cm^{-1}) = \frac{10^4}{\lambda(\mu m)} \quad (I.12)$$

5.1.4. Analyse du spectre infrarouge

Les mesures par le spectromètre infrarouge ont été effectuées à température ambiante avec un rayonnement incident non polarisé. L'acquisition des spectres est réalisée sur une gamme d'onde allant de 400 à 4000 cm^{-1} . Le spectre final correspondant au film mince étudié, est obtenu après avoir soustrait le spectre du substrat.

L'étude du spectre infrarouge d'un échantillon permet de déterminer les bandes d'absorption qui correspond à une vibration d'une liaison chimique ou à une combinaison de plusieurs vibrations d'un groupement chimique. Un spectre infrarouge permet de tirer les informations suivantes :

- Information qualitative : Les longueurs d'ondes pour lesquelles l'échantillon analysé absorbe un faisceau identifient des groupements chimiques présents dans l'échantillon. A partir de la bibliographie, des tables existantes peuvent être attribués les pics d'absorption aux différentes liaisons chimiques présentes dans le matériau analysé.

- Information quantitative : L'intensité d'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration de certaine espèce chimique responsable de l'absorption.

a) Spectre d'oxynitrure de silicium

Le spectre infrarouge d'un film mince d'oxynitrure de silicium a été largement étudié et de nombreux auteurs ont réalisé des travaux sur l'analyse des liaisons chimiques et leurs évolutions en fonction des conditions de dépôt, et l'influence de ces liaisons sur les propriétés physico-chimiques [26,33]. La figure (I.8) illustre un spectre infrarouge caractéristique d'oxynitrure de silicium déposé sur un substrat de silicium par la technique PECVD. Ce spectre se décompose en plusieurs bandes d'absorption :

- Bandes liées aux liaisons Si-N.
- Bandes liées aux liaisons Si-O.
- Bandes liées aux liaisons N-H.
- Bandes liées aux liaisons Si-H.

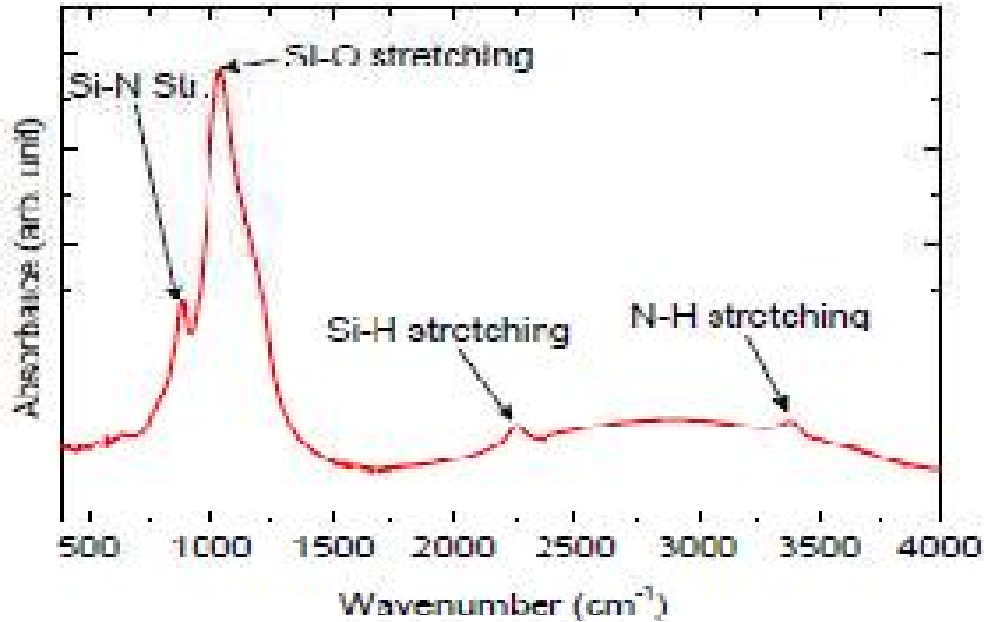


Fig. I.8 : Spectre FTIR du film d'oxynitride de silicium déposé par PECVD [33].

b) Détermination de la concentration de l'hydrogène :

Avec l'aide du spectre FTIR, la concentration de l'hydrogène pour des films de SiO_xN_y peut être déterminée par l'intégration du coefficient d'absorption sur la bande concernée. La concentration des liaisons N-H et Si-H peut être estimée avec la méthode donnée par Lanford et Rand [34] en utilisant l'expression suivante :

$$[X - H] = \frac{1}{2.303\sigma_{X-H}} \times \int_{\text{bande}} a(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (\text{I.13})$$

Où $a(\tilde{\nu})d\tilde{\nu}$ représente l'intensité de la bande d'absorption normalisée, $a = \left(\frac{2.303}{d}\right) A$ le coefficient d'absorption (d est l'épaisseur de l'échantillon et A l'absorbance) et σ la section efficace d'absorption. Les sections efficaces d'absorption des liaisons N-H et Si-H sont $\sigma_{N-H} = 5.3 \times 10^{-18} \text{cm}^2$ and $\sigma_{Si-H} = 7.4 \times 10^{-18} \text{cm}^2$ respectivement [33,34].

5.1.2. Modes de vibration

On peut représenter une molécule par un ensemble d'atomes liés entre eux par des liaisons chimiques. Sous l'effet d'une excitation radiative, cette molécule va être animée par des mouvements de translation, de rotation et de vibration de leurs liaisons chimiques. Ces vibrations se font à différentes fréquences qui dépendent de la nature des liaisons chimiques et ainsi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibrations actifs en infrarouge grâce à la théorie des

groupes. Pour un système à trois atomes non alignés, on distingue trois catégories des modes de vibration :

a) Mode d'élongation (stretching (S))

Ce mode de vibration repose sur un déplacement des atomes de la molécule selon l'axe de la liaison. Cependant, les angles de ces liaisons restent constants. La figure (I.9) représente les deux types de ce mode (symétrique (Sym) et asymétrique (Asym)).



Fig. I.9 : Modes d'élongation [32].

b) Mode de déformation (bending (B))

Ce mode repose sur le changement de direction des liaisons, induisant une déformation de l'angle qu'elles font entre elles. Les deux types de ce mode (torsion et cisaillement) sont illustrés sur la figure (I.10).



Fig. I.10 : Mode torsion et cisaillement [32].

c) Mode de rotation ou balancement (rocking (R))

Ce mode de vibration correspond une oscillation des liaisons autour d'un axe sans déformer l'angle. Les deux types de ce mode sont représentés sur la figure (I.11).



Fig. I.11 : Mode de balancement et rotation pure [32].

5.2. Ellipsométrie spectroscopique

Actuellement, cette technique est employée dans un grand nombre d'applications intéressantes notamment dans le domaine de la recherche et la fabrication des semi-conducteurs dans le but de déterminer les propriétés optiques et ainsi que les dimensions des systèmes complexes telles que les empilements multicouches. Elle est devenue également très importante pour d'autres disciplines telles que la biologie et la médecine.

L'ellipsométrie spectroscopique est une technique de caractérisation optique, rapide et non destructive. Son principe est basé sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière incidente après sa réflexion sur la surface de l'échantillon à étudier.

La mesure proprement dite conduit à la détermination de grandeurs physiques. Dans la pratique, cette mesure doit être suivie d'une étape d'analyse des données afin de remonter aux paramètres utiles que sont les indices optiques et les épaisseurs de matériaux. Les valeurs obtenues ne sont que des valeurs modélisées et non issues d'une mesure directe. Nous allons présenter dans le paragraphe ci-dessous le principe de mesure par ellipsométrie à partir de deux systèmes les plus fréquemment étudiés à savoir : un système d'une couche unique et un système d'un substrat recouvert par un film mince.

5.2.1. Principe de mesure par l'ellipsométrie

a) Cas d'un substrat ou (Air/Substrat)

On considère un faisceau lumineux de longueur d'onde λ se réfléchissant sur une interface plane séparant deux milieux semi-infinis : le milieu ambiant (l'air d'indice complexe $\tilde{n}_0$) et le milieu à analyser (échantillon) qui représente un matériau isotrope d'indice optique $\tilde{n}_1$. Ce dernier est défini par sa partie réelle n_1 et sa partie imaginaire k_1 , appelées respectivement l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction.

$$\tilde{n}_1 = n_1 + ik_1 \quad (\text{I.14})$$

Le plan d'incidence est défini par la normale à la surface de l'échantillon analysé et le vecteur de l'onde incidente.

$\emptyset_0$ représente l'angle d'incidence de l'onde et $\emptyset_1$ est l'angle de réfraction de l'onde transmise dans l'échantillon analysé. Ces angles sont reliés entre eux par la loi de Snell Descartes donné par la formule (I.15) :

$$\tilde{n}_0 \sin \emptyset_0 = \tilde{n}_1 \sin \emptyset_1 \quad (\text{I.15})$$

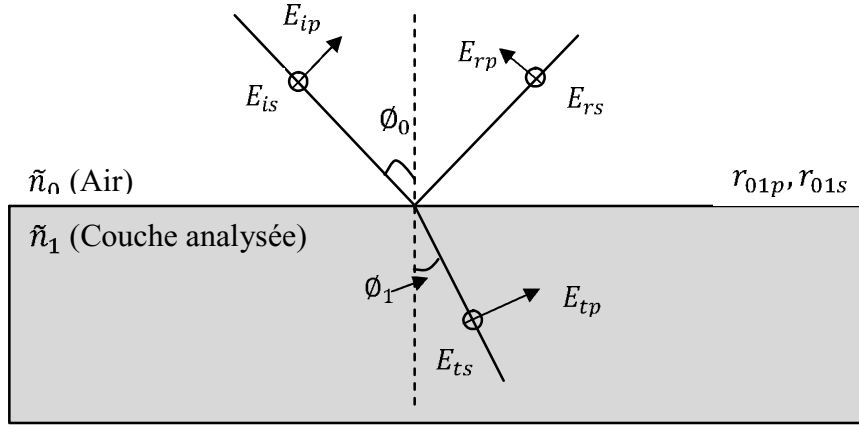


Fig. I.12 : Réflexion d'une onde sur une surface [35].

Le champ électrique E_i de l'onde incidente possède deux composantes : l'une parallèle au plan d'incidence, et l'autre perpendiculaire au plan d'incidence.

Les équations de continuité des champs électriques et magnétique à l'interface des milieux air/échantillon permettent d'exprimer les composantes des champs réfléchis et celles des champs transmises en fonction des composantes des champs incidentes.

- Les coefficients de Fresnel de réflexion relatifs aux polarisations S et P sont des nombres complexes que l'on peut écrire sous la forme [35] :

$$r_{01p} = |r_{01p}|e^{i\delta_p} = \frac{E'_p}{E_p} = \frac{\tilde{n}_1 \cos \phi_0 - \tilde{n}_0 \cos \phi_1}{\tilde{n}_1 \cos \phi_0 + \tilde{n}_0 \cos \phi_1} \quad (\text{I.16})$$

$$r_{01s} = |r_{01s}|e^{i\delta_s} = \frac{E'_s}{E_s} = \frac{\tilde{n}_0 \cos \phi_0 - \tilde{n}_1 \cos \phi_1}{\tilde{n}_0 \cos \phi_0 + \tilde{n}_1 \cos \phi_1} \quad (\text{I.17})$$

Avec $|r_p|$ et $|r_s|$ sont les rapports des amplitudes des champs électriques incidents et réfléchis, alors que δ_p et δ_s représente la différence de phase entre l'onde incidente et réfléchie.

- Les coefficients de Fresnel complexes de transmission :

$$t_{01p} = \frac{E_{tp}}{E_p} = \frac{2\tilde{n}_0 \cos \phi_0}{\tilde{n}_1 \cos \phi_0 + \tilde{n}_0 \cos \phi_1} \quad (\text{I.18})$$

$$t_{01s} = \frac{E_{ts}}{E_s} = \frac{2\tilde{n}_0 \cos \phi_0}{\tilde{n}_0 \cos \phi_0 + \tilde{n}_1 \cos \phi_1} \quad (\text{I.19})$$

Le principe de mesure par ellipsométrie à réflexion est basé sur l'analyse du changement de l'état de polarisation de l'onde réfléchi et de l'onde incidente. Ceci permet de déterminer le rapport des coefficients de Fresnel de réflexion relatifs à la polarisation P et S.

On peut exprimer ce rapport en fonction des coefficients complexes de Fresnel donné par la formule suivante :

$$\rho = \frac{r_{01p}}{r_{01s}} \quad (\text{I.20})$$

Avec : ρ un rapport complexe.

En pratique, les quantités mesurées par ellipsométrie spectroscopique sont l'angle ψ qui dépend du rapport de la réflectivité selon les deux polarisations S et P, et l'angle Δ relié au déphasage induite par la réflexion. Donc, on peut exprimer le rapport ρ par la formule suivante :

$$\rho = \frac{|r_{01p}|}{|r_{01s}|} e^{i(\delta_p - \delta_s)} = \tan \psi e^{i\Delta} \quad (\text{I.21})$$

C'est l'équation de base de l'ellipsométrie.

Avec : $\tan \psi = \frac{|r_{01p}|}{|r_{01s}|}$ rapport de l'amplitude et $\Delta = \delta_p - \delta_s$ le déphasage induit par la réflexion.

Si nous remplaçons r_{01p} et r_{01s} dans l'équation (I.20) par leurs expressions (équations (I.16) et (I.17) en employant la relation de Snell Descartes, nous obtenons l'indice complexe de l'échantillon analysé en fonction de ρ [36]:

$$\tilde{n}_1 = n_0 \sin \theta_0 \left[1 + \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^{1/2} \tan^2 \theta_1 \right]^{1/2} \quad (\text{I.22})$$

Cette formule montre que l'indice optique de l'échantillon analysé peut être déduit à partir de la mesure de ρ (la mesure des angles ψ et Δ) si l'indice optique du milieu 1 (ambiant) et l'angle d'incidence θ_0 sont connus.

b) Cas d'un système Air/film/Substrat

Avant de passer à l'analyse ellipsométrique, il faut définir un modèle optique. Comme le montre la figure (I.13), notre modèle est constitué de deux couches, un substrat de

silicium d'indice $\tilde{n}_2$ recouvert par un film isotrope d'oxynitride de silicium d'indice $\tilde{n}_1$ et d'épaisseur d_1 . Quand le faisceau lumineux de longueur d'onde λ arrive sur le film à analyser avec un angle incidence Φ_0 , il subit de multiples réflexions aux interfaces air/film et film/substrat, avec un déphasage δ dont l'expression est donnée par la formule (I.23) [35,37]:

$$\delta = \frac{2\pi\tilde{n}_1 d_1 \cos \Phi_1}{\lambda} \quad (\text{I.23})$$

Avec l'angle Φ_1 exprimé par :

$$\cos \Phi_1 = \frac{(\tilde{n}_1 - \tilde{n}_0 \sin^2 \Phi_0)^{\frac{1}{2}}}{\tilde{n}_1} \quad (\text{I.24})$$

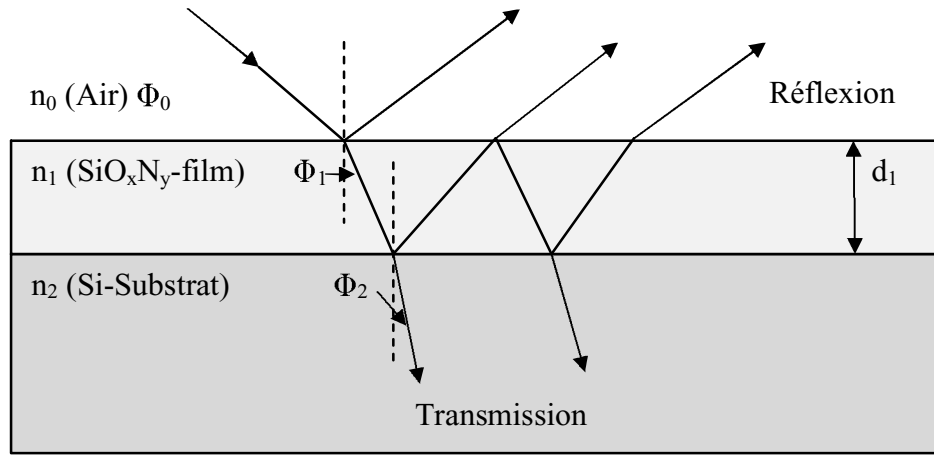


Fig. I.13 : Réflexion et transmission d'une onde plane sur une structure de substrat de Si recouvert par un film de SiO_xN_y [35].

Les équations de continuité des champs électriques et magnétiques à l'interface air/film (indiqué par j-1) et film/substrat (indiqué par j) permettent d'exprimer les coefficients de Fresnel relatif à ce modèle, donnés par l'équation ci-dessous [35, 36]:

$$r_{jp} = \frac{\tilde{n}_j \cos \Phi_{j-1} - \tilde{n}_{j-1} \cos \Phi_j}{\tilde{n}_j \cos \Phi_{j-1} + \tilde{n}_{j-1} \cos \Phi_j} \quad (\text{I.25})$$

Avec j=1 ou 2

$$r_{js} = \frac{\tilde{n}_{j-1} \cos \Phi_{j-1} - \tilde{n}_j \cos \Phi_j}{\tilde{n}_{j-1} \cos \Phi_{j-1} + \tilde{n}_j \cos \Phi_j} \quad (\text{I.26})$$

Les angles Φ_0, Φ_1 et Φ_2 sont calculés par de la loi de Snell-Descartes donné par la formule suivante :

$$\tilde{n}_0 \sin \emptyset_0 = \tilde{n}_1 \sin \emptyset_1 = \tilde{n}_2 \sin \emptyset_2 \quad (\text{I.27})$$

L'onde réfléchie, comme l'onde transmise, est une somme infinie des rayons élémentaires. La réflectivité suivant les deux polarisations parallèle et perpendiculaire est donnée par [35]:

$$R_p = \frac{r_{1p} + r_{2p}e^{-2i\delta}}{1 + r_{1p}r_{2p}e^{-2i\delta}} \quad (\text{I.28})$$

$$R_s = \frac{r_{1s} + r_{2s}e^{-2i\delta}}{1 + r_{1s}r_{2s}e^{-2i\delta}} \quad (\text{I.29})$$

$$\text{D'où : } \rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan \psi e^{j\Delta} \quad (\text{I.30})$$

Après une simplification, nous avons obtenu :

$$\rho = \frac{r_{1p} + r_{2p}e^{-2i\delta}}{1 + r_{1p}r_{2p}e^{-2i\delta}} \times \frac{1 + r_{1s}r_{2s}e^{-2i\delta}}{r_{1s} + r_{2s}e^{-2i\delta}} \quad (\text{I.31})$$

Après une autre simplification, nous avons trouvé :

$$(\rho r_{1p}r_{2p} - r_{1s}r_{2p}r_{2s})(e^{-2j\delta})^2 + (\rho r_{2s} + \rho r_{1s}r_{1p}r_{2p} - r_{1p}r_{1s}r_{2s} - r_{2p})e^{-2j\delta} + \rho r_{1s} = 0 \quad (\text{I.32})$$

Donc, nous avons défini les angles ellipsométrique ψ et Δ en fonction de plusieurs paramètres (l'angle d'incidence $\emptyset_0$, la longueur d'onde, l'épaisseur de l'échantillon analysé et les indices optiques des milieux) comme le montre l'équation (I.33). Dans la pratique, la mesure du rapport ρ conduit à l'identification de deux quantités (ψ et Δ , ou $\tan \psi$ et $\cos \Delta$).

$$\rho = \tan \psi e^{j\Delta} = \rho(n_0, n_1, k_1, n_2, k_2, d_1, \emptyset_0, \lambda) \quad (\text{I.33})$$

Où ψ et Δ sont l'amplitude (module) et la phase (argument) respectivement de la fonction complexe ρ :

$$\begin{cases} \psi = \tan^{-1} |\rho(n_0, n_1, k_1, n_2, k_2, d_1, \emptyset_0, \lambda)| \\ \Delta = \arg[\rho(n_0, n_1, k_1, n_2, k_2, d_1, \emptyset_0, \lambda)] \end{cases} \quad (\text{I.34})$$

5.2.2. Description de l'appareillage utilisé

L'instrument employé pour effectuer les analyses ellipsométriques des films minces d'oxynitride de silicium est un ellipsomètre spectroscopique à élément (analyseur ou polariseur) tournant, modèle SpecEL -2000-VIS, disponible dans notre laboratoire LEMMEAD, fonctionnant dans une gamme de longueur d'onde allant de 450 à 900 nm. Il est plus facile à mettre en œuvre et bien adapté aux mesures spectroscopiques sur une large gamme spectrale. Par contre, l'inconvénient majeur de cette méthode est leur manque de précision quand la polarisation à analyser est rectiligne (l'angle ellipsométrique $\Delta = 180^\circ$). Une photographie d'ellipsomètre que dispose notre laboratoire est montrée sur la figure (I.14).



Fig. I.14 : Photographie de l'Ellipsomètre spectroscopique (SpecEL-2000-VIS) piloté par ordinateur.

Cet appareil est constitué d'un bras de source et d'un bras de détection, ces deux bras sont fixés de telle façon que ses axes passent par la surface de l'échantillon. L'angle d'incidence est défini par l'axe optique du bras de source et la normale à la surface de l'échantillon. La figure (I.15) illustre les différents composants constituant cet appareil.

Le principe de fonctionnement de l'ellipsomètre à polariseur tournant est fondé sur la génération d'un faisceau de lumière d'une gamme spectrale allant de 450 à 900 nm par une source de type lampe à arc Xénon non polarisé, le faisceau provenant de la source est ensuite polarisé linéairement lors de son passage par le polariseur et est polarisé elliptiquement lors de son passage par le compensateur. Après sa réflexion à la surface de l'échantillon, le faisceau reste polarisé elliptiquement. Une lame quarte d'onde placée sur le trajet du faisceau réfléchi permet de trouver à nouveau une polarisation linéaire. Un photomultiplicateur enregistre le signal de sortie, qui convertit l'intensité du faisceau en signal électrique. Les

grandeurs mesurées sont les angles ellipsométriques ψ et Δ (ou $\tan(\psi)$ et $\cos(\Delta)$) en fonction de la longueur d'onde.

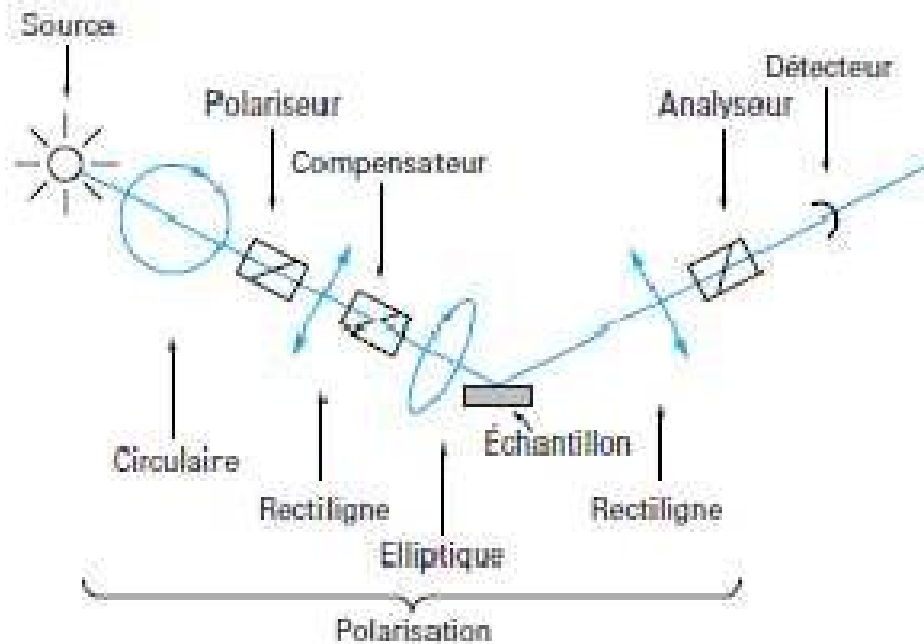


Fig. I.15 : Schéma simplifié de l'ellipsomètre à polariseur tournant [36].

Enfin, puisque les indices du substrat sont connus à chaque longueur d'onde, nous pouvons calculer l'indice de réfraction à chaque longueur d'onde de nos films élaborés par PECVD et ainsi leur épaisseur, à partir des équations (I.21) et (I.31) et les angles ψ et Δ mesurés par ellipsométrie, comme le montre l'exemple de la figure (I.16), en utilisant une méthode de simulation numérique.

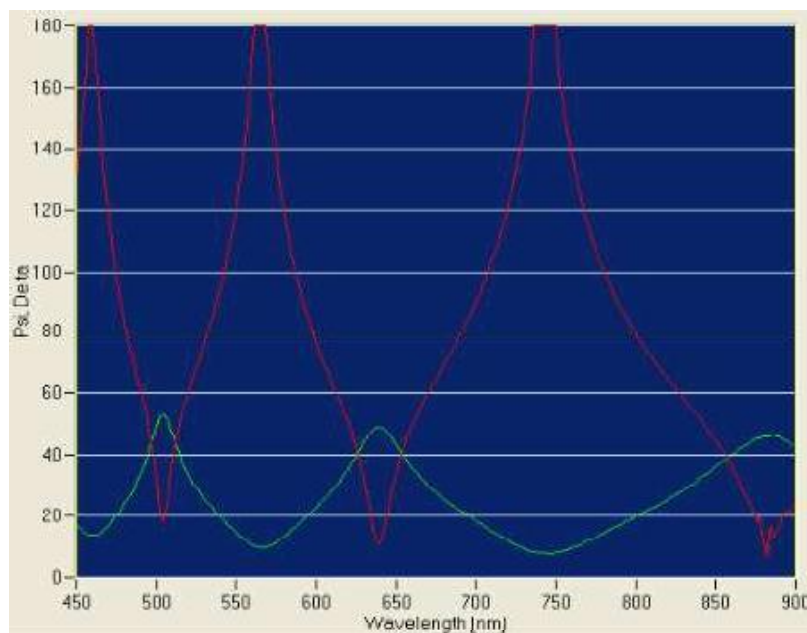


Fig. I.16 : Angles ψ et Δ mesurés par ellipsométrie pour un film SiO_xN_y déposé sur un substrat de silicium.

Notre matériau n'existe pas dans la base de données de l'appareil de l'ellipsométrie. Pour résoudre ce problème, nous proposons une étude théorique basée sur la théorie des milieux effectifs.

5.2.3. Théorie des milieux effectifs

Les films minces déposés peuvent présenter certaines inhomogénéités telles que : la porosité, la rugosité et les mélanges de phases,...suivant leurs techniques d'élaboration et de leur nature. Lorsque ces défauts sont grands à l'échelle atomique et de taille négligeable devant la longueur d'onde du rayon incident, les propriétés optiques de ces films inhomogènes se décrivent par l'approche des milieux effectifs.

Cette théorie s'appuie sur la relation de Claussius-Mosotti, qui définit la constante diélectrique d'un ensemble de sphères suffisamment éloignées entre elles et immergées uniformément dans un milieu hôte.

On considère un matériau de forme réseau cubique simple de taille cristallographique a , d'atomes de polarisabilité α et de concentration volumique $N = a^{-3}$, la théorie des matériaux diélectriques permet de trouver l'expression de Claussius-Mossotti [25,35] :

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha \quad (\text{I.35})$$

Lorsque le matériau diélectrique analysé est composé de deux phases A et B, nous avons obtenu :

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} (N_A\alpha_A + N_B\alpha_B) \quad (\text{I.36})$$

À partir de cette équation, nous obtenons la formule de Lorentz-Lorenz :

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = f_A \frac{\varepsilon_A - 1}{\varepsilon_A + 2} + f_B \frac{\varepsilon_B - 1}{\varepsilon_B + 2} \quad (\text{I.37})$$

Avec ε_A et ε_B représentent les constantes diélectriques de deux phases A et B, respectivement, et f_A et f_B leurs fractions volumiques. Dans cette théorie, le milieu hôte est considéré comme le vide ($\varepsilon_A=1$). Lorsque le diélectrique sphérique est présent dans un matériau hôte de constante diélectrique (ε_h). L'équation (I.37) est réécrite comme suit:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_h}{\varepsilon + 2\varepsilon_h} = f_A \frac{\varepsilon_A - \varepsilon_h}{\varepsilon_A + 2\varepsilon_h} + f_B \frac{\varepsilon_B - \varepsilon_h}{\varepsilon_B + 2\varepsilon_h} \quad (\text{I.38})$$

Deux modèles sont fréquemment employés, suivant les proportions des phases en présence dans le mélange, appelés du nom de leurs auteurs, respectivement, Maxwell-Garnett et Bruggeman.

- Modèle de Bruggeman (B)

Ce modèle est fondé sur le traitement des inclusions du mélange de manière équivalente, sans hypothèses préalables sur leurs proportions relatives. Dans ce modèle, c'est le mélange des différentes phases qui constitue le milieu hôte. La constante diélectrique du mélange dans cette théorie est décrit en supposant $\varepsilon = \varepsilon_h$ dans l'équation (I.38), et l'expression de ce modèle est donnée par :

$$f_A \frac{\varepsilon_A - \varepsilon_h}{\varepsilon_A + 2\varepsilon_h} + f_B \frac{\varepsilon_B - \varepsilon_h}{\varepsilon_B + 2\varepsilon_h} = 0 \quad (\text{I.39})$$

$$\text{Avec } f_A + f_B = 1 \quad (\text{I.40})$$

- Modèle du Maxwell-Garnett (MG)

Ce modèle suppose une structure dans laquelle une phase B de constante diélectrique ε_B , et de fraction volumique f_B entourée par une autre phase A de constante diélectrique ε_A , et de fraction volumique f_A .

Dans la théorie du milieu effectif de MG : le milieu (hôte) recevant les particules est identique à l'une des phases qui constitue le matériau hétérogène. La constante diélectrique du mélange est décrite en supposant $\varepsilon_h = \varepsilon_A$, dans l'équation (I.38), et nous trouvons la formule de MG [61]:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_A}{\varepsilon + 2\varepsilon_A} = (1 - f_A) \frac{\varepsilon_B - \varepsilon_A}{\varepsilon_B + 2\varepsilon_A} \quad (\text{I.41})$$

$$\text{Avec } f_A + f_B = 1 \quad (\text{I.42})$$

Pour une longueur d'onde donnée, la constante diélectrique relative en fonction de l'indice optique est exprimée par :

$$\varepsilon = \tilde{n}_1^2 = (n_1 - ik_1)^2 \quad (\text{I.43})$$

Avec : n_1 l'indice de réfraction et k_1 le coefficient d'extinction du mélange.

A partir de la formule (I.41), nous avons introduit les indices optiques dans l'équation de MG.

$$\frac{\tilde{n}_1^2 - \tilde{n}_A^2}{\tilde{n}_1^2 + 2\tilde{n}_A^2} = (1 - f_A) \frac{\tilde{n}_B^2 - \tilde{n}_A^2}{\tilde{n}_B^2 + 2\tilde{n}_A^2} \quad (\text{I.44})$$

$$\text{Avec } f_A + f_B = 1$$

6. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'historique de l'évolution d'élaboration des films minces d'oxynitride de silicium, ainsi que les différentes techniques de caractérisations et les domaines d'application. Puis, nous avons détaillé la technique d'élaboration PECVD utilisé dans ce travail. Le four de traitement thermique des films minces de SiO_xN_y a été exposé. Enfin, nous avons présenté les méthodes de caractérisation employées dans cette thèse, à savoir le FTIR et l'ellipsométrie en se basant sur la théorie des milieux effectifs. Ces techniques vont être exploitées pour extraire et analyser les propriétés physico-chimiques, optiques et compositionnelles de nos films.

7. BIBLIOGRAPHIE

- [1] **F.H.P.M. Habraken**, “*Characterization of LPCVD and PECVD silicon oxynitride films*”, Applied Surface Science, Vol. 30, 1987, pp. 186-196.
- [2] **G.P. Kennedy, S.Taylor, W.F. Kinston, W.M. Arnold, F.H.P.M. Habraken**, “*Physical and electrical characterisation of oxynitride films produced by plasma oxidation of deposited silicon nitride layers*”, Microelectronic Engineering, Vol. 28, 1995, pp. 141-1440.
- [3] **D.K.W. Lam**, “*Low temperature plasma chemical vapor deposition of silicon oxynitride thin-film waveguides*”, Applied Optics, Vol. 23, 1984, pp. 2744.
- [4] **M.I. Alayo, I. Pereyra, M.N.P. Carrenao**, “*Thick SiO_xN_y and SiO_2 films obtained by PECVD technique at low temperatures*”, Thin Solid Films, Vol. 332, 1998, pp. 40-45.
- [5] **W.L. Scopel, R.R. Cuzinatto, M.H. Tabacniks, M.C.A. Fantini, M.I. Alayo, I. Pereyra**, “*Chemical and morphological properties of amorphous silicon oxynitride films deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition*”, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 288, 2001, pp. 88-95.
- [6] **M.S. Guimaraes, A. Sinatora, M.I. Alayo, I. Pereyra, M.N.P. Carreno**, “*Mechanical and thermophysical properties of PECVD oxynitride films measured by MEMS* », Thin Solid Films, Vol. 398 –399, 2001, pp. 626–631.
- [7] **M.I. Alayo, I. Pereyra, W.L. Scopel, M.C.A. Fantini**, “*On the nitrogen and oxygen incorporation in plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) SiO_xN_y films*”, Thin Solid Films, Vol. 402, 2002, pp. 154–161.
- [8] **K. Worhoff, A. Driessen, P.V. Lambeck, L.T.H. Hilderink, P.W.C. Linders, TH.J.A. Popma**, “*Plasma enhanced chemical vapor deposition silicon oxynitride optimized for application in integrated optics*”, Sensors and Actuators, Vol. 74, 1999, pp. 9–12.
- [9] **M.G. Hussein, K. Wörhoff, G. Sengo and A. Driessen**, “*Fabrication and characterization of PECVD phosphorus-doped silicon oxynitride layers for integrated optics applications*”, Proceedings Symposium IEEE/LEOS Benelux Chapter, 2004, Ghent.
- [10] **M.G. Hussein, K. Wörhoff, G. Sengo, A. Driessen**, “*Optimization of plasma-enhanced chemical vapor deposition silicon oxynitride layers for integrated optics applications*”, Thin Solid Films, Vol. 515, 2007, pp. 3779–3786.
- [11] **R. Machorro, E.C. Samano, G. Soto, F. Villa, L. Cota-Araiza**, “*Modification of refractive index in silicon oxynitride films during deposition*”, Materials Letters, Vol. 45, 2000, pp. 47–50.
- [12] **A. Mahdjoub, L. Zighed**, “*New designs for graded refractive index antireflection coatings*”, Thin Solid Films, Vol. 478, 2005, pp. 299–304.

- [13] **C.K. Wong, H. Wong, C.W. Kok, M. Chan**, “*Silicon oxynitride prepared by chemical vapor deposition as optical waveguide materials*”, Journal of Crystal Growth, Vol. 288, 2006, pp. 171–175.
- [14] **C.K. Wong, H. Wong, M. Chan, Y.T. Chow, H.P. Chan**, “*Silicon oxynitride integrated waveguide for on-chip optical interconnects applications*”, Microelectronics Reliability, Vol. 48, 2008, pp. 212–218.
- [15] **J. Dupuis, E. Fourmond, J.F. Lelièvre, D. Ballutaud, M. Lemiti**, « *Impact of PECVD SiON stoichiometry and post-annealing on the silicon surface passivation* », Thin Solid Films, Vol. 516, 2008, pp. 6954-6958.
- [16] **J. Dupuis, E. Fourmond, D. Ballutaud, N. Bererd, M. Lemiti**, « *Optical and structural properties of silicon oxynitride deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition* », Thin Solid Films, Vol. 519, 2010, pp. 1325-1333.
- [17] **J.H. Lee, C.H. Jeong, H.B. Kim, J.T. Lim, S.J. Kyung, G.Y. Yeom**, “*Characteristics of SiO_xN_y films deposited by inductively coupled plasma enhanced chemical vapor deposition using HMDS/ $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ for water vapor diffusion barrier*”, Thin Solid Films, Vol. 515, 2006, pp. 917-921.
- [18] **J.A. Diniz, I. Doi, J.W. Swart**, “*Insulators obtained by electron cyclotron resonance plasmas on Si or GaAs*”, Materials Characterization, Vol. 50, 2003, pp. 135-147.
- [19] **M. Abu El-Oyoun, T. Inokuma, Y. Kurata, S. Hasegawa**, “*Temperature dependence of the structural properties of amorphous silicon oxynitride layers*”, Solid-State Electronics, Vol. 47, 2003, p. 1669.
- [20] **J. Dupuis, E. Fourmond, J.F. Lelievre, D. Ballutaud & M. Lemiti**, “*Impact of PECVD SiON stoichiometry and post-annealing on the silicon surface passivation*”, Thin Solid Films, Vol. 516, 2008, p. 556.
- [21] **V. Desmaris, J.Y. Shiu, N. Rorsman, H. Zirath, E.Y. Chang**, “*Influence of oxynitride (SiO_xN_y) passivation on the microwave performance of AlGaIn/GaN HEMTs*”, Solid-State Electronics, Vol. 52, 2006, pp. 632-636.
- [22] **B. Hallam, B. Tjahjono, S. Wenham**, “*Effect of PECVD silicon oxynitride film composition on the surface passivation of silicon wafers*”, Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 96, 2012, pp. 173–179.
- [23] **S. Jung, S. Hwang, J. Yi**, “*Memory properties of oxide–nitride–oxynitride stack structure using ultra-thin oxynitrided film as tunneling layer for nonvolatile memory device on glass*”, Thin Solid Films, Vol. 517, 2008, pp. 362-364.
- [24] **J.H. Do, H.S. Kang 1, B.K. Kang**, “*Electrical method of measuring physical thickness and nitrogen concentration of silicon oxynitride gate dielectric for MOSFETs*”, Microelectronic Engineering, Vol. 85, 2008, pp. 1820.

- [25] **B. Hajji**, “*Réalisation technologique des capteurs chimiques ISFET : Etude des oxynitrures de silicium an tant que grille ionosensible*”, thèse de Doctorat, Université de Paul Sabatier de Toulouse, 1999.
- [26] **F. Ay, A. Aydinli**, “*Comparative investigation of hydrogen bonding in silicon based PECVD grown dielectrics for optical waveguides*”, Optical Materials, Vol. 26, 2004, pp. 33-46.
- [27] **L. Pinard & J.M. Mackowski**, “*Optical losses of multilayer stacks synthesized with silicon oxynitride by r.f. magnetron sputtering*”, Thin Solid Films, Vol. 33, 1998, pp. 126-133.
- [28] **C. Sarantopoulos**, “*Photocatalyseurs a base de TiO_2 préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux*”, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.
- [29] **H.F. Sterling and R.C.G. Swann**, “*Chemical vapor deposition promoted by r.f. (radio-frequency) discharge*”, Solid-State Electronics, Vol. 8, 1965, pp. 653-654.
- [30] **M. Saadaoui**, “*Optimisation des circuits passifs Micro-ondes suspendus sur Membrane diélectrique*”, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, 2005.
- [31] **E. Couderc**, “*Etude de dépôts de silicium dopé azote SiN_x obtenus par LPCVD à partir du mélange $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{NH}_3$* ”, Rapport de stage LAAS-CNRS de Toulouse (1998-1999).
- [32] **M. Dalibart, L. Servant**, “*Spectroscopie dans l’infrarouge*”, Techniques de l’Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, pp. P 2 845.
- [33] **M.G. Hussein**, “*Optimization of PECVD boron-phosphorus doped silicon oxynitride for low-loss optical waveguides*”, Thèse de doctorat, Université de Twente, 2007.
- [34] **W.A. Lanford, M.J. Rand**, “*The hydrogen content of plasma-deposited silicon nitride*”, Journal of Applied Physics, Vol. 49, 1978, pp. 2473-2481.
- [35] **H. Fujiwara**, « *Spectroscopic Ellipsometry* » Japanese Edition, Copyright 2003, ISBN 4 621072536, pp. 177 – 181.
- [36] **F. Bernoux, J-P. Piel, B. Castellon, C. Defranoux, J-H. Lecat, P. Boher, J-L. Stehlé**, “*Ellipsométrie-Théorie*”, Techniques de l’Ingénieur, traité Mesures et Contrôle, pp. R 6490.
- [37] **I. Tompkins, G. Harland, H. Irene, A. Eugene**, “*Handbook of ellipsometry*”, William Andrew Publishing, 2005.

Chapitre II

Propriétés physico-chimiques des films minces de SiO_xN_y

Propriétés physico-chimiques des films minces de SiO_xN_y

1. INTRODUCTION

Ce chapitre sera consacré à l'étude des propriétés physico-chimiques des films minces d'oxynitride de silicium élaborés par la technique PECVD. La structure et la composition de ces films sont fortement liées aux conditions de dépôts tels que, les débits et les types des précurseurs utilisées pour élaborés des films, la fréquence, la température,... L'emploi des gaz réactifs (NH_3 , SiH_4) aboutissent à l'incorporation d'une quantité importante d'hydrogène. Nous allons investiguer en détailles liaisons chimiques constituant les films de SiO_xN_y déposés et leurs évolutions en fonction des conditions de dépôts et de recuit, en utilisant l'analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR).

2. DETAILS EXPERIMENTAUX

2.1. Conditions de dépôt et de recuit

Les conditions de dépôt et de recuit des films minces d'oxynitride de silicium sont déjà évoquées dans les paragraphes (3.4.2) et (4.4) du précédent chapitre.

2.2. Technique de caractérisation

L'analyse par spectroscopie infrarouge, des films minces d'oxynitride de silicium (SiO_xN_y) élaborés par PECVD, a été réalisée à l'aide d'un spectromètre d'absorption infrarouge à transformé de Fourier de type Nicolet Avatar 360 [1-4]. L'acquisition des spectres infrarouges a été faite en mode absorbance dans une gamme de nombres d'ondes allant de 400 à 4000 cm^{-1} . Dans notre travail, nous avons calculé la concentration des liaisons hydrogénées dans les films minces d'oxynitride de silicium en utilisant l'équation (I.13).

3. CARACTERISATION DES FILMS DE SiO_xN_y AMORPHES

3.1. Spectres infrarouges des films minces

La figure (II.1), illustre les spectres FTIR des neuf échantillons de SiO_xN_y amorphes déposés à différents teneurs en N_2O ou à différents ratios R.

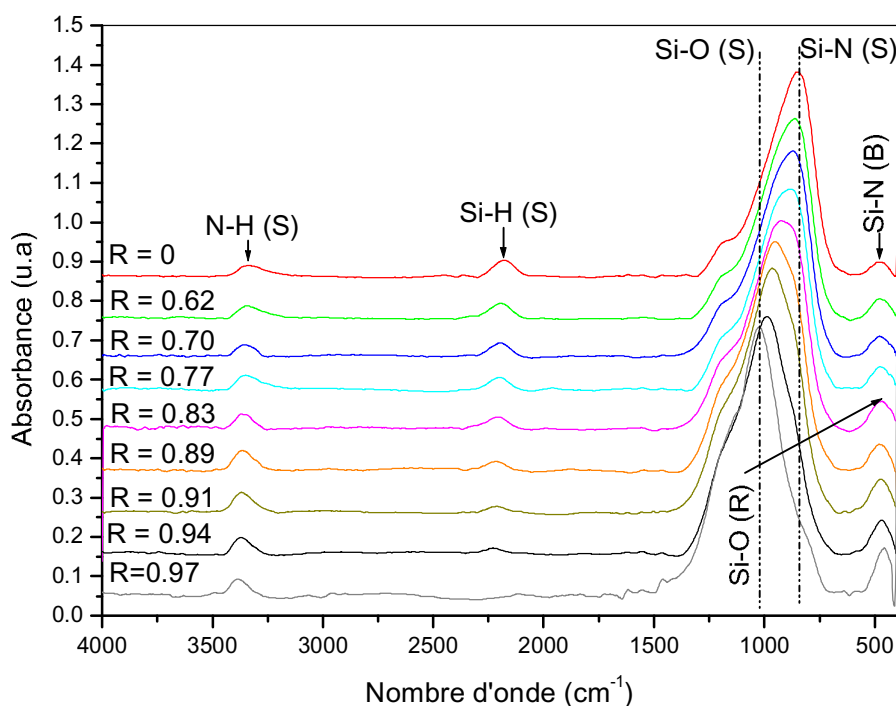


Fig. II.1 : Spectres FTIR des films de SiO_xN_y déposés par PECVD avec divers ratio R .

Les spectres infrarouges présentés dans la figure (II.1) montrent une large bande prédominante située entre 650 et 1350 cm^{-1} . De plus, ces spectres illustrent l'apparition d'une série des pics, de faibles intensités, les deux pics localisés à 3367 cm^{-1} , 2228 cm^{-1} correspondent aux modes d'élongation des liaisons N-H ou N-H (S) et Si-H ou Si-H (S) [9-13] respectivement. Enfin, le pic localisé autour de 470 cm^{-1} est attribué au mode de balancement de la liaison Si-O ou Si-O (R) [14-16] dans les films de SiO_xN_y déposés avec un ratio R égale ou supérieur à 0.83. En revanche, ce même pic sera attribué au mode de Breathing de la liaison Si-N ou Si-N (B) [9,17] dans les films élaborés avec un ratio inférieur ou égale à 0.77.

Nous observons également que le pic principal ou la bande prédominante passe du mode d'élongation de la liaison Si-N (S) au mode d'élongation de la liaison Si-O (S) lorsque le ratio R varie de 0 à 0.97. L'allure de ce pic montre un épaulement coté gauche ou coté droit. D'autre part un déplacement remarquable du pic principal vers les grands nombres d'ondes. Ces phénomènes sont complexes peuvent être expliquées par la déconvolution en gaussienne de cette bande.

La déconvolution en gaussienne de la bande prédominante du spectre infrarouge du film, déposé avec un ratio $R=0$ (Fig. II.1.(a)) nous a permis d'obtenir un groupe des pics

attribués aux modes d'élongation de deux liaisons Si-N (S) [9, 18-20] et un mode de déformation de la liaison N-H (S) [9,21-22], situés respectivement à 850 cm^{-1} , 940 cm^{-1} et 1180 cm^{-1} .

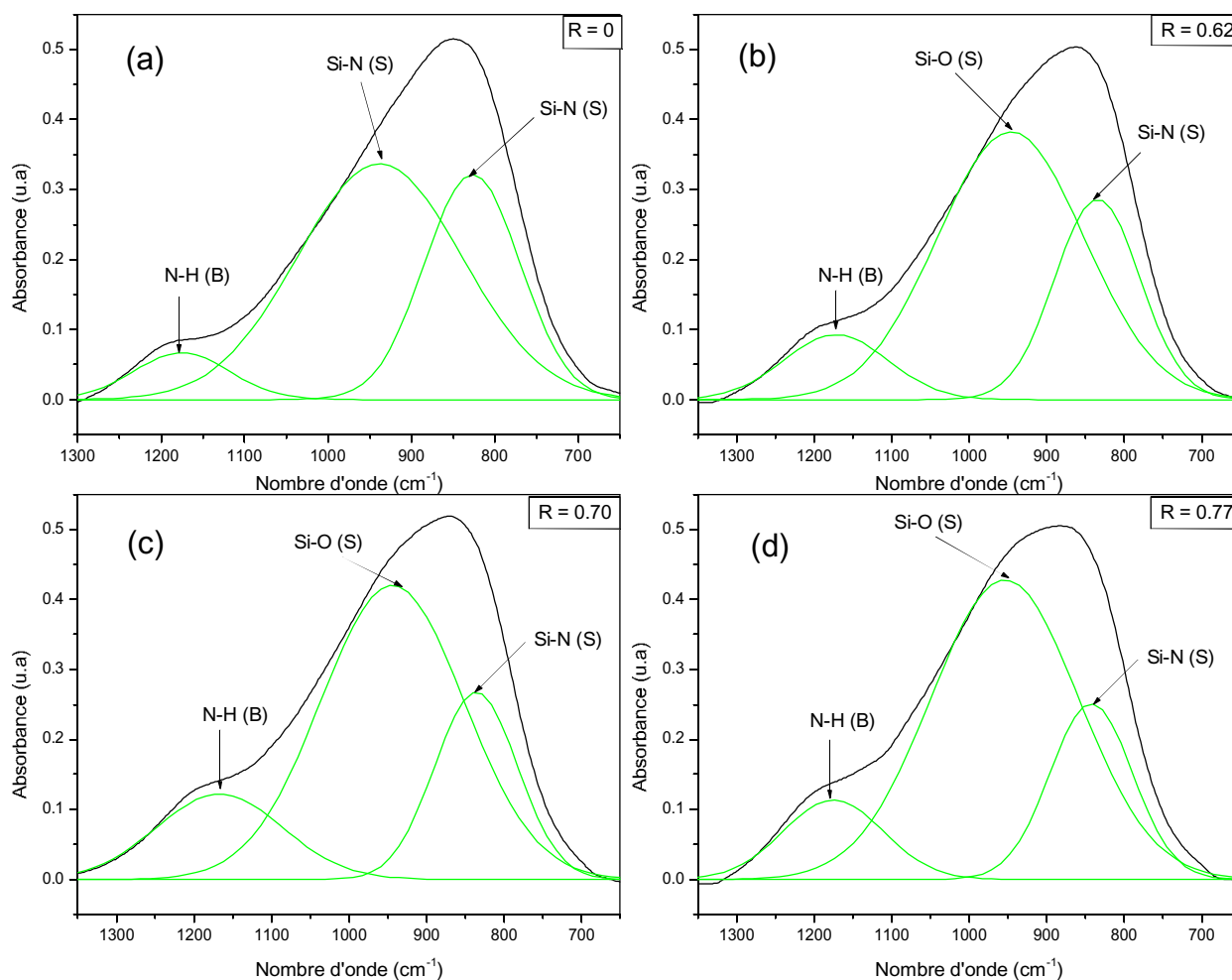


Fig. II.2 : Déconvolution en gaussienne de la bande prédominante des spectres infrarouges.
(a) : $R=0$, (b) : $R=0.62$, (c) : $R=0.70$, (d) : $R=0.77$.

Par contre, dans le cas des films de SiO_xN_y élaborés avec des ratios variant de 0.62, 0.70 et 0.77 (fig. II.2. (b), (c), (d)), la déconvolution en gaussienne de la bande prédominante des spectres infrarouges montre, l'apparition d'une nouvelle liaison de type Si-O ou Si-O (Sym S)(950 cm^{-1}) en mode de vibration d'élongation symétrique [9,23-24] relative à l'incorporation de l'oxygène dans le film élaboré à $R=0$. En revanche, le pic de la liaison Si-N localisé autour de 940 cm^{-1} a été disparu, à cause de la substitution des atomes d'azote par ceux d'oxygène avec l'augmentation du ratio R .

Puis, dans le cas des films déposés avec un ratio compris entre 0.83 et 0.94, après la déconvolution en gaussienne de la bande prédominante (fig. II.3. (a), (b), (c) et (d)), nous remarquons la disparition du mode de déformation de la liaison N-H (B) localisé autour de 1180 cm^{-1} et l'apparition un nouveau pic d'une liaison de type Si-O ou Si-O (Asym S) en mode de vibration d'élongation asymétrique situé alentour de 1165 cm^{-1} [9, 11, 25]. Ceci peut être justifié par l'incorporation progressive de l'oxygène dans les films élaborés avec la croissance du ratio R.

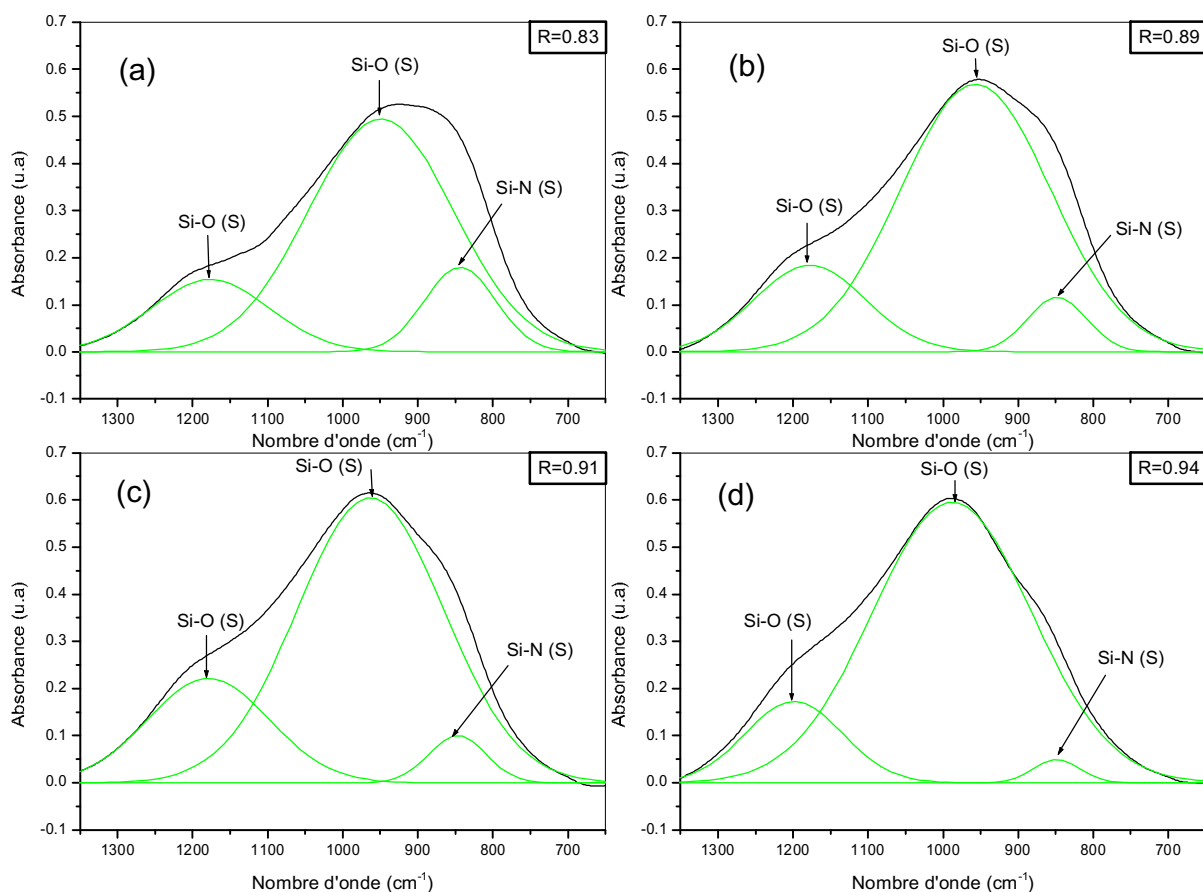


Fig. II.3 : Déconvolution en gaussienne de la bande prédominante des spectres infrarouges.
(a) : $R=0.83$, (b) : $R=0.89$, (c) : $R=0.91$, (d) : $R=0.94$.

Enfin, dans le cas d'un film élaboré avec un ratio $R=0.97$ (fig. II.4), la déconvolution en gaussienne de la bande prédominante du spectre infrarouge de SiO_xN_y indique l'apparition d'une nouvelle liaison de type Si-O ou Si-O (B) en mode de vibration de déformation situé alentour de 820 cm^{-1} [2-3, 26] relative à l'incorporation en excès de l'oxygène dans le réseau de SiO_xN_y . Nous observons aussi l'apparition d'une nouvelle liaison de type Si-O (Sym S) en

mode d'élongation localisée autour de 1028 cm^{-1} caractéristique d'un film de SiO_xN_y proche de SiO_2 . On peut noter également le non détection de la liaison Si-N, ce qui indique que la totalité des atomes de Si sont liés à l'oxygène ou ce qui montre la forte densité de la liaison Si-O dans ces films.

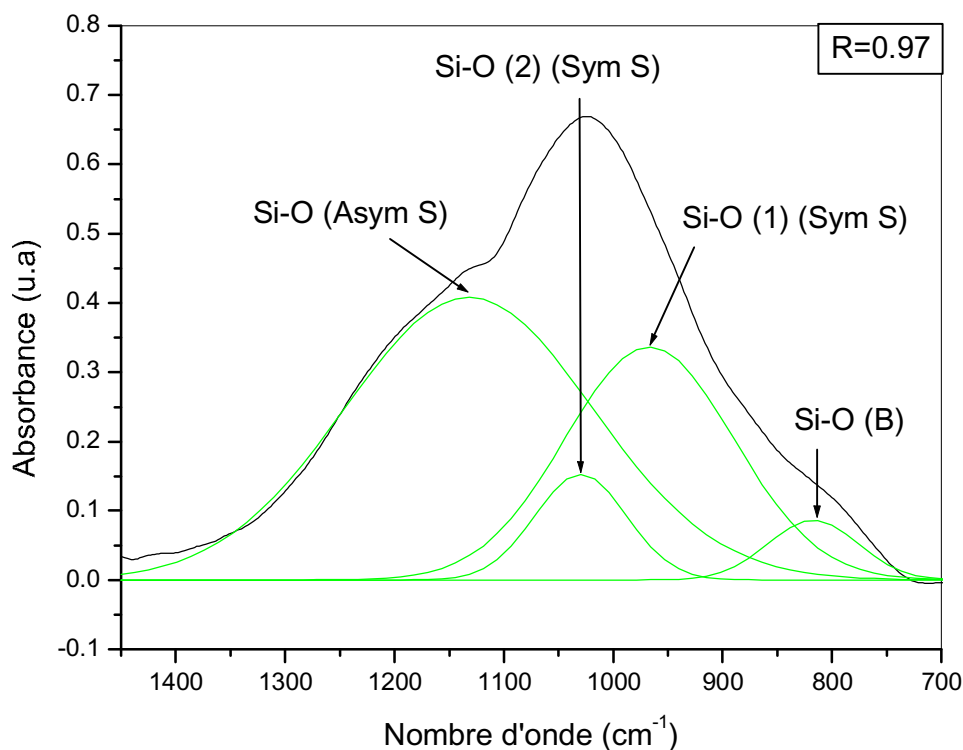


Fig. II.4 : Déconvolution en gaussienne de la bande prédominante du spectre infrarouge du film ($R=0.97$).

D'après la figure (II.1), Nous remarquons la disparition du mode d'élongation de la liaison Si-H (S) avec l'augmentation de l'oxygène dans les films. Par contre, une légère augmentation de l'aire du pic de la liaison N-H (S) avec l'incorporation de l'oxygène dans les films, a été observée.

La figure (II.1) indique aussi que les films obtenus avec un ratio R inférieur ou égale à 0.77 peuvent être appelés des SiO_xN_y riches en azote dans laquelle le pic de la liaison Si-N est prédominant dans les spectres infrarouges. Néanmoins, les films obtenus avec un ratio compris entre 0.83 et 0.94 peuvent être appelés des SiO_xN_y riches en oxygène dans laquelle le pic de la liaison Si-O est prédominant. Enfin, dans le cas du film élaboré avec $R=0.97$ peut être appelé film très riches en oxygène ou proche du SiO_2 .

3.2. Pic principal des spectres IR

La figure (II.5), illustre l'évolution de la position du maximum du pic principal des spectres infrarouges des films en fonction du ratio R.

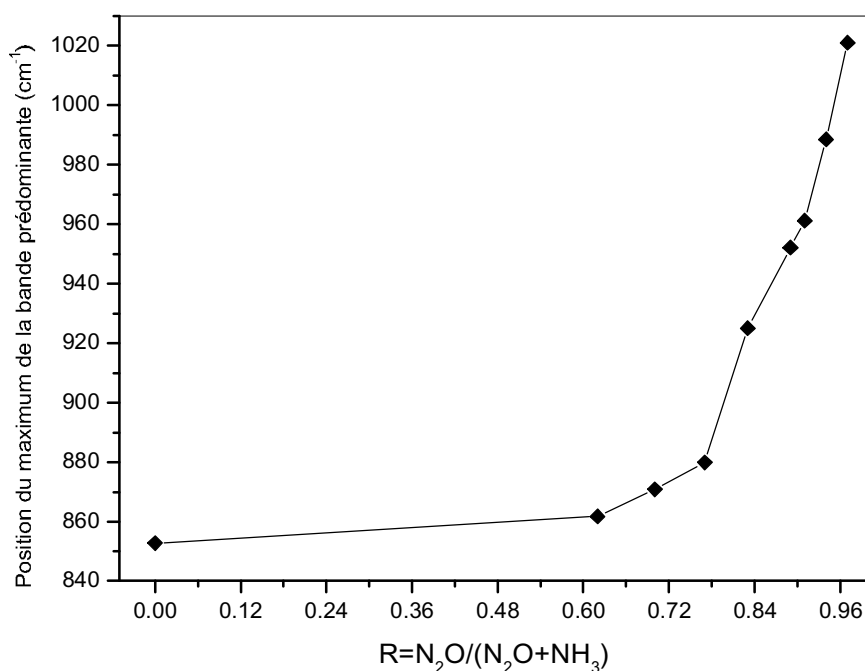


Fig. II.5 : Evolution de la position du pic principal des spectres infrarouges en fonction de R.

D'après la figure (II.5), nous remarquons que la position du maximum de la bande prédominante des spectres se déplace vers les grands nombres d'ondes lorsque le ratio R croît et se rapproche à la valeur théorique de la position du pic principal de la liaison Si-O dans le film de SiO_2 (1075 cm^{-1}) [9,26]. Ce déplacement peut être expliqué par l'haute électronégativité des atomes d'oxygène par rapport aux atomes d'azote. Donc, la composition chimique des films de SiO_xN_y progresse du nitrure de silicium vers celle de l'oxyde de silicium (SiO_2).

3.3. Aires des bandes des liaisons Si-O et Si-N

Pour étudier l'évolution des liaisons Si-O et Si-N, existantes dans les films, nous avons étudié l'évolution des aires des bandes des liaisons Si-O et Si-N en fonction du ratio R puisque nous ne pouvons pas calculer les concentrations de ces liaisons. La figure (II.6) représente, l'évolution des aires des bandes d'absorption des liaisons Si-O (Asym et Sym (S), (B) et (R)) et Si-N ((S) et Breathing) en fonction de ratio R.

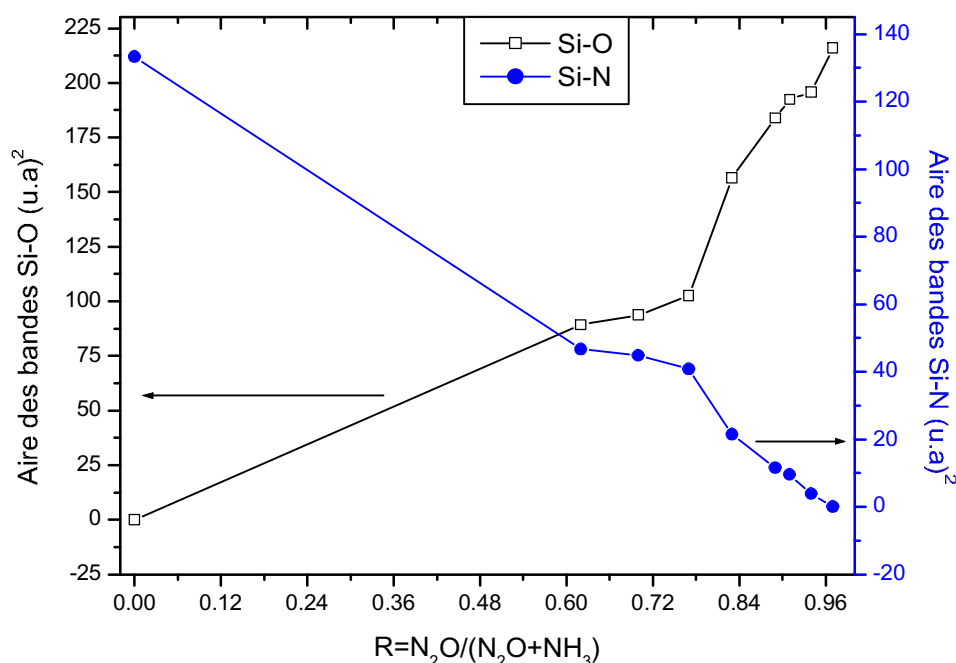


Fig. II.6: Evolution des aires des bandes d'absorption Si-O et Si-N des spectres infrarouges en fonction de R.

Nous observons un accroissement graduel de l'aire du pic de la liaison Si-O avec l'élévation du ratio R. En revanche, une diminution progressive de l'aire du pic de la liaison Si-N, est observée. Ceci peut être expliqué par la substitution progressive des atomes d'azote par ceux d'oxygène. Donc, l'élévation du ratio R se traduit par l'incorporation progressive des atomes d'oxygènes dans les films de SiO_xN_y (l'oxygène prend progressivement la place de l'azote) et sa composition chimique progresse du nitrure de silicium vers celle de l'oxyde de silicium.

3.4. Concentration des liaisons Si-H (S) et N-H (S)

Dans ce cas, nous avons étudié la variation des concentrations où bien des aires des pics des liaisons hydrogénées en fonction du ratio R. La figure (II.7), illustre l'évolution de la concentration des liaisons Si-H (S) et N-H (S) en mode de vibration d'élongation située respectivement à 2220 cm^{-1} et 3350 cm^{-1} , en fonction du ratio R. Nous constatons que la concentration de la liaison Si-H (S) a diminué progressivement dans les films de SiO_xN_y lorsque le ratio R augmente. Par contre, la concentration du mode d'élongation de la liaison N-H (S) croît légèrement dans les films de SiO_xN_y avec l'augmentation du ratio R. Ces observations peuvent être expliquées par la grande réactivité d'oxygène issu du N_2O avec le silane (SiH_4) par rapport à l'ammoniac (NH_3).

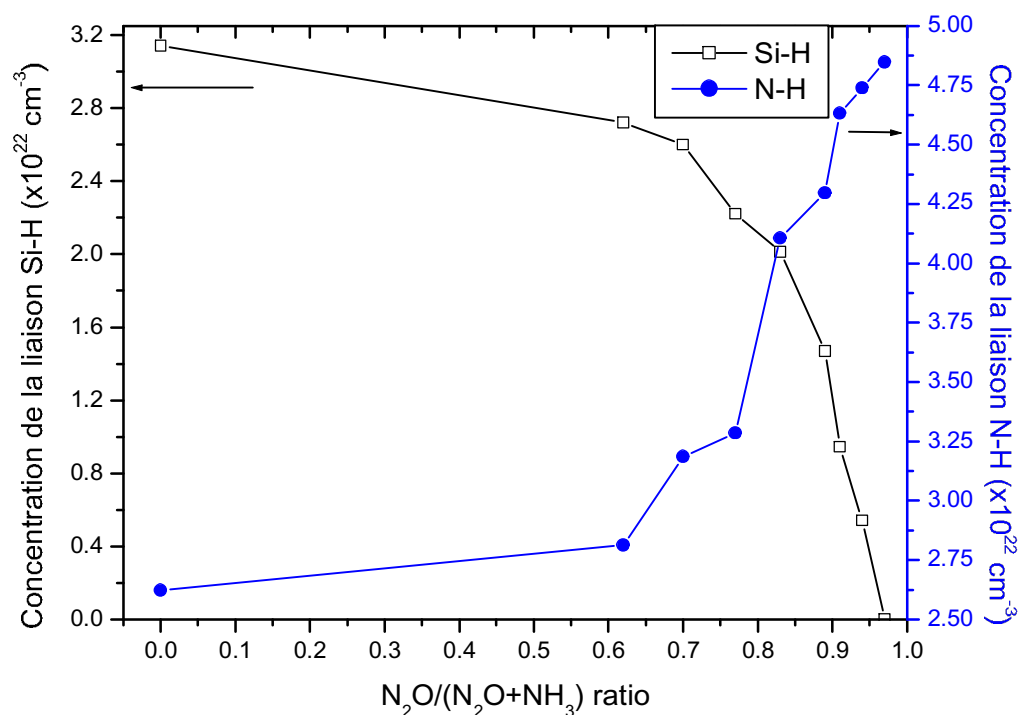


Fig. II.7 : Evolution de la concentration des liaisons Si-H et N-H en fonction de ratio R.

4. CARACTERISATION DES FILMS DE SiO_xN_y RECHES EN AZOTE

4.1. Spectres infrarouges des films

La figure (II.8), représente les spectres infrarouges des films minces d'oxynitride de silicium riches en azote élaborés par PECVD et soumis au traitement thermique. Tous ces spectres montrent une bande prédominante localisée entre 650 et 1350 cm^{-1} . Cette bande peut être identifiée ultérieurement par la déconvolution en gaussienne (fig. II.9-12). Les autres pics d'absorption sont moins remarquables, les deux pics localisés à 2220 cm^{-1} [19-20] et 3360 cm^{-1} [9,21], correspondent au mode d'élongation des liaisons Si-H (S) et N-H (S) respectivement. Ces pics montrent une quasi-disparition avec le traitement thermique. Hormis, le mode d'élongation de la liaison Si-H (S) reste seulement visible pour les films plus riches en azote. Dans ce cas, cette liaison est plus concentrée dans ces films. Enfin, le pic qui apparaît autour de 470 cm^{-1} attribué au mode de Breathing de la liaison Si-N [9]. L'intensité de ce pic croît légèrement avec l'augmentation de la température de recuit. Ceci peut être expliqué par l'association des liaisons brisées (N-H et Si-H) restantes dans les films pour former cette liaison.

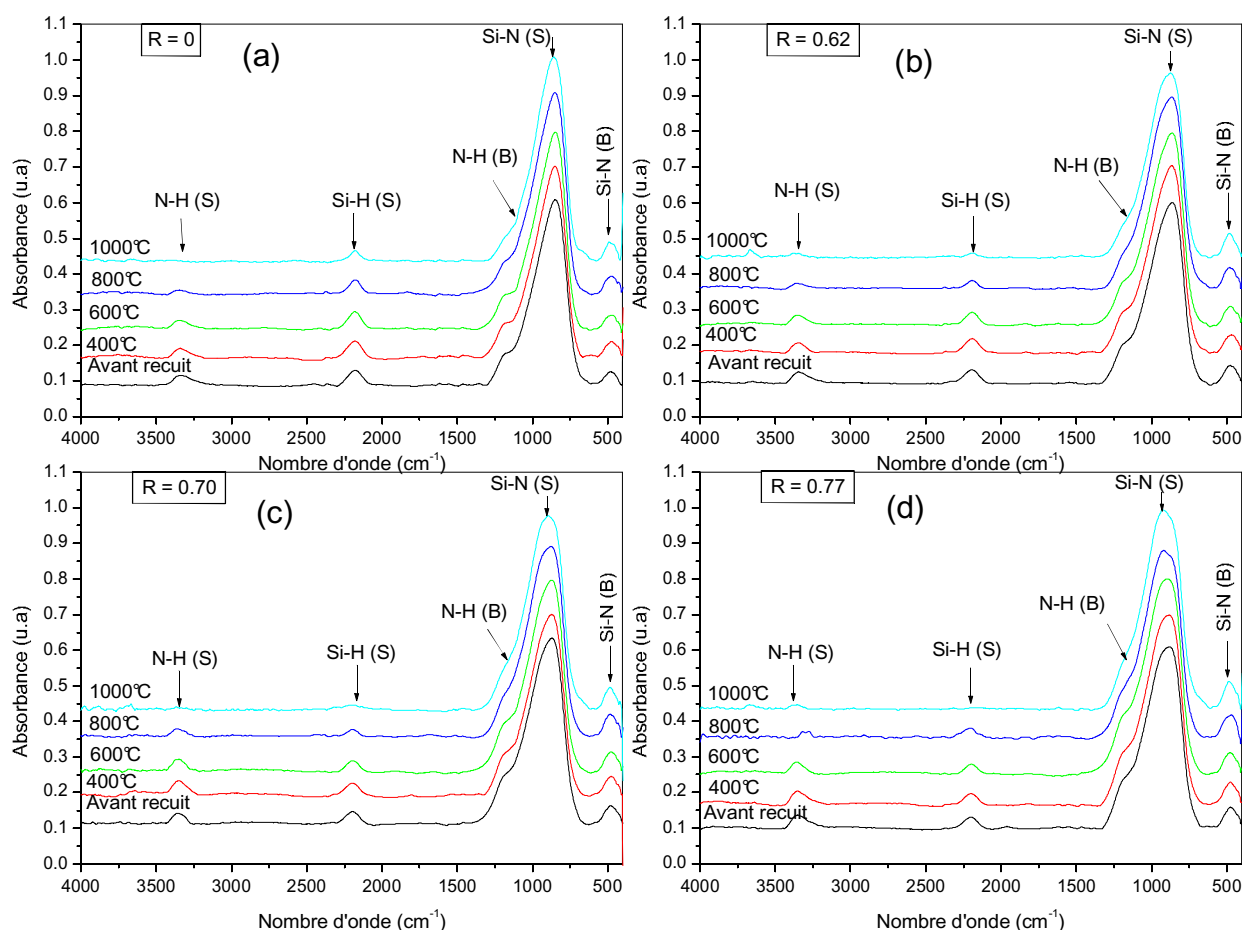


Fig. II.8 : Spectres infrarouges des films minces de SiO_xN_y recuits, riches en azote.
 (a) : $R=0$, (b) : $R=0.62$, (c) : $R=0.70$, (d) : $R=0.77$.

La déconvolution en gaussienne de la bande prédominante des spectres infrarouges des films minces de SiO_xN_y recuits, riches en azote est illustrée sur les figures (II.9-12). Pour un ratio $R=0$, les pics obtenus peuvent être identifiés par un groupe des liaisons Si-N (S) en mode de vibration d'élongation situés respectivement à 830 cm^{-1} et 945 cm^{-1} [21], et ainsi une liaison de type N-H (B) en mode de vibration de déformation localisé autour de 1180 cm^{-1} [2,9]. Pour les autres ratios, la déconvolution en gaussienne montre l'apparition d'un nouveau pic alentour de 950 cm^{-1} [9] attribué au mode de vibration d'élongation de la liaison Si-O (S) au lieu du pic de la liaison Si-N (S) (952 cm^{-1}) [27].

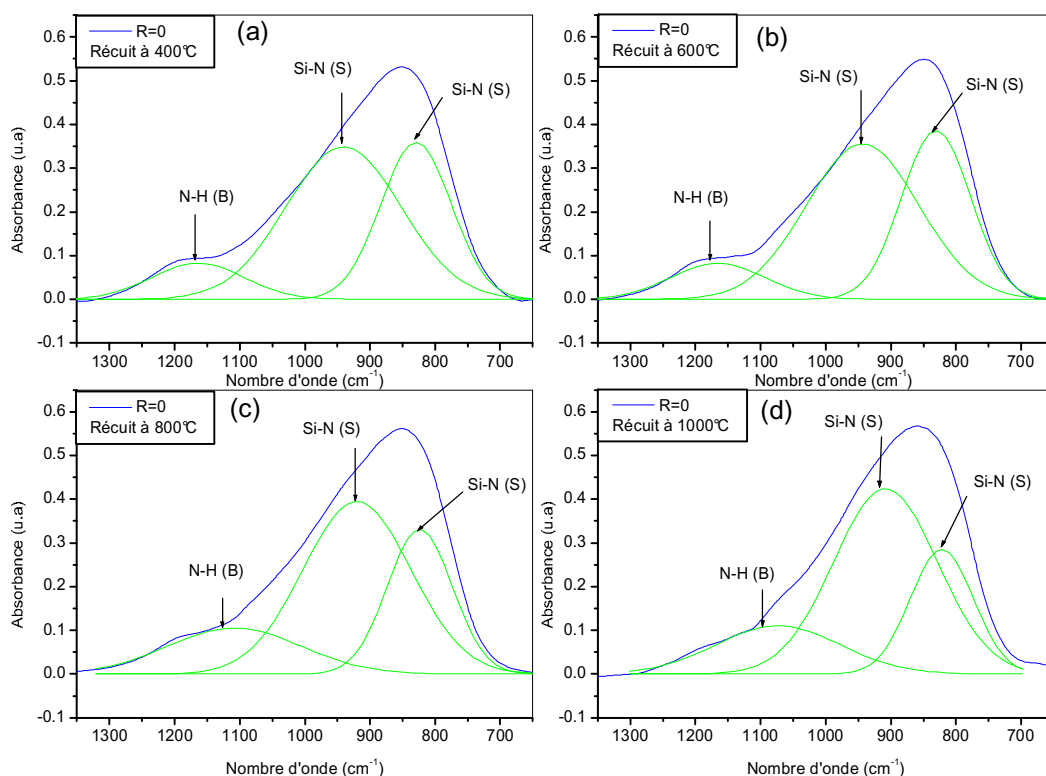


Fig. II.9 : Déconvolution en gaussienne de la bande prédominante des spectres FTIR des films ($R=0$). (a) : $T=400^\circ\text{C}$, (b) : $T=600^\circ\text{C}$, (c) : $T=800^\circ\text{C}$, (d) : $T=1000^\circ\text{C}$.

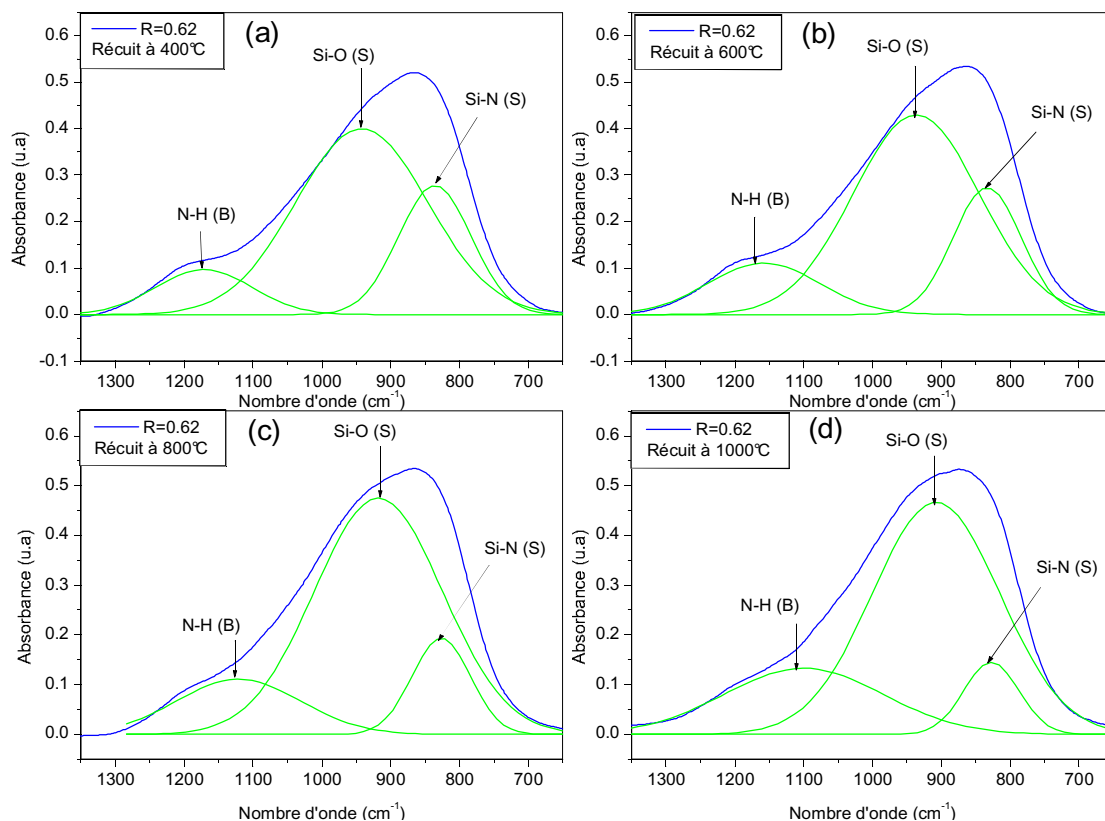


Fig. II.10 : Déconvolution en gaussienne de la bande prédominante des spectres FTIR des films SiO_xN_y ($R=0.62$). (a) : $T=400^\circ\text{C}$, (b) : $T=600^\circ\text{C}$, (c) : $T=800^\circ\text{C}$, (d) : $T=1000^\circ\text{C}$.

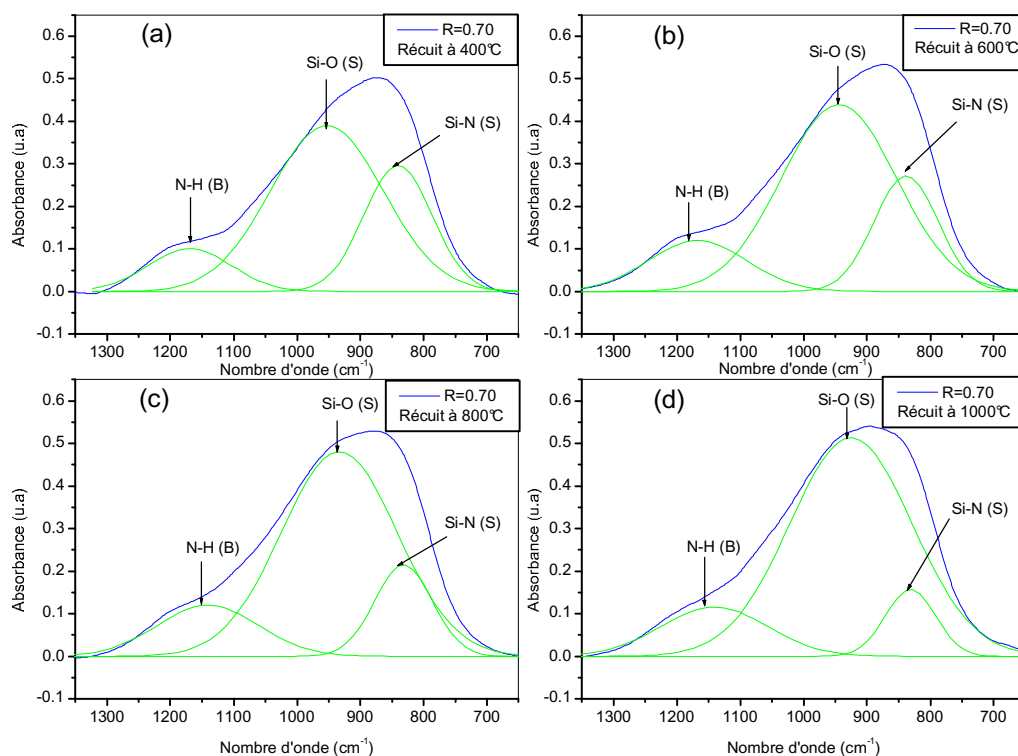


Fig. II.11 : Déconvolution en gaussienne de la bande prédominante des spectres FTIR des films de SiO_xN_y ($R=0.70$). (a) : $T=400^\circ\text{C}$, (b) : $T=600^\circ\text{C}$, (c) : $T=800^\circ\text{C}$, (d) : $T=1000^\circ\text{C}$.

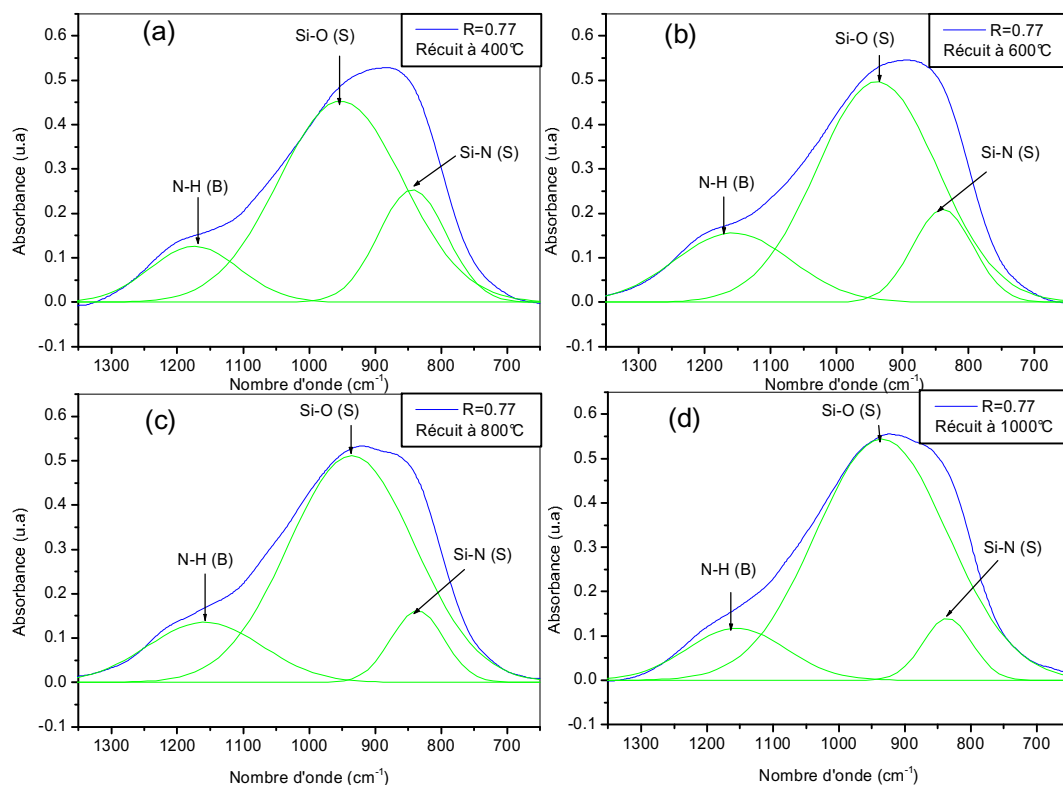


Fig. II.12 : Déconvolution en gaussienne de la bande prédominante des spectres FTIR des films de SiO_xN_y ($R=0.77$). (a) : $T=400^\circ\text{C}$, (b) : $T=600^\circ\text{C}$, (c) : $T=800^\circ\text{C}$, (d) : $T=1000^\circ\text{C}$.

4.2. Concentration de la liaison Si-H (S)

La variation de la concentration de la liaison hydrogénée (Si-H(S)) en mode de vibration d'élongation en fonction de la température de recuit est illustrée sur la figure (II.13).

Cette figure montre que la concentration de cette liaison dans des films de SiO_xN_y riches en azote est décroît progressivement jusqu'à la quasi-disparition lorsque la température de recuit augmente. Par exemple, le recuit de l'échantillon déposé à un ratio $R=0.77$, abouti à une baisse de la concentration de la liaison Si-H (S) de $2,323 \times 10^{22}$ à 0 cm^{-3} . Ce comportement peut être expliqué par la rupture progressive de cette liaison (Si-H) et la libération de l'hydrogène hors les films ou l'exo-diffusion de l' H_2 . Les résultats obtenus mettent en évidence également que la liaison Si-H reste peu visible sous le recuit dans les films plus riches en azote ($R=0$, $R=0.62$). Cette remarque peut être interprétée par la concentration élevée de cette liaison dans ces cas où l'hydrogène est majoritairement lié au silicium.

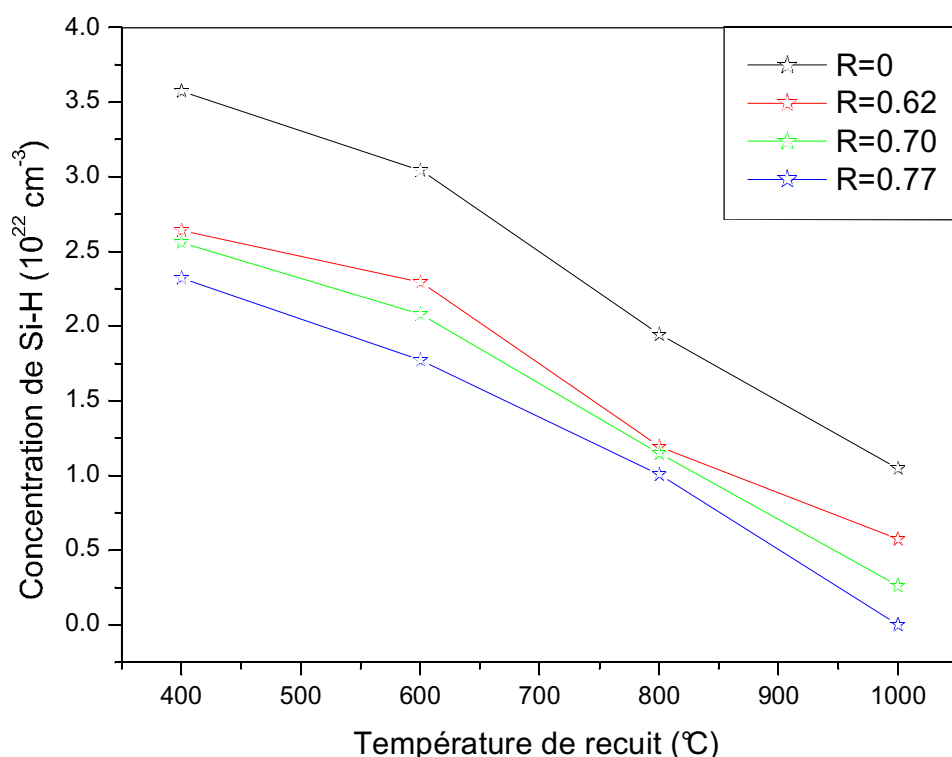


Fig. II.13 : Concentration de la liaison Si-H (S) en fonction de la température de recuit.

4.3. Concentration de la liaison N-H (S)

La figure (II.14), expose l'évolution de la concentration de la liaison N-H (S) en fonction de la température de recuit dans les films riches en azote déposés à divers ratio « R ».

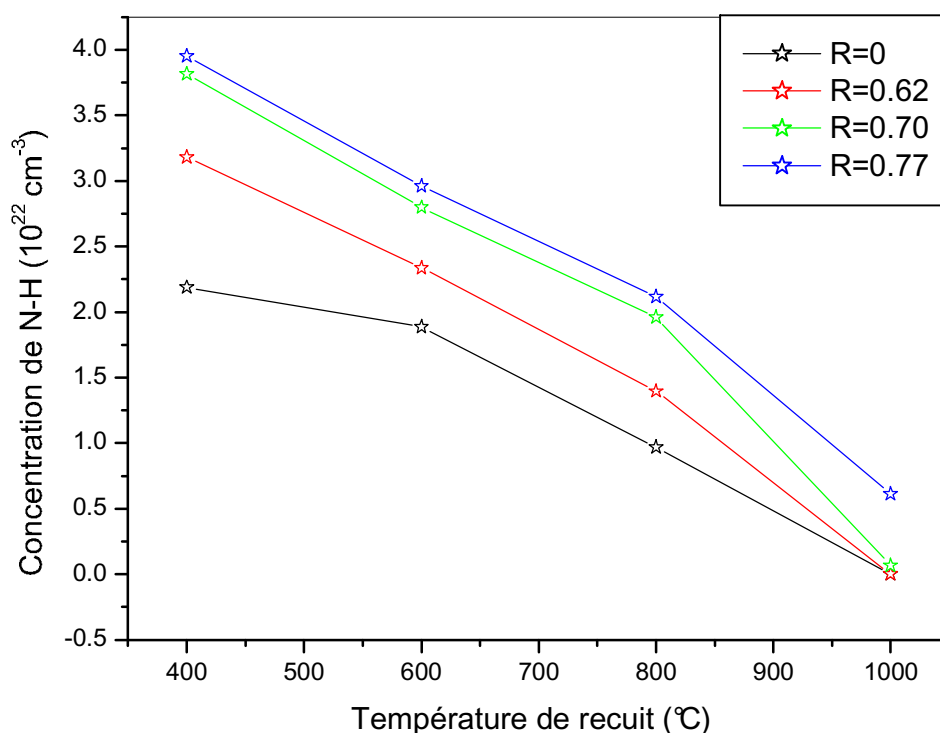


Fig. II.14 : Concentration de la liaison N-H (S) en fonction de la température de recuit.

Les résultats obtenus mettent en évidence une réduction graduelle de la concentration de cette liaison lorsque la température de recuit augmente jusqu'à la quasi-disparition, à cause de la rupture de cette liaison avec le traitement thermique. Les résultats obtenus montrent également que cette liaison reste peu visible pour le ratio « $R=0.77$ ». Dans ce cas, la non-disparition de la liaison N-H (S) par rapport aux autres films, peut être justifiée par la concentration élevée de cette liaison.

4.4. Aires des bandes des liaisons Si-O (S) et Si-N (S)

Puisque ne pouvant pas calculer la concentration, nous étudions l'évolution de l'aire des bandes d'absorption des liaisons Si-O (S) et Si-N (S) en mode de vibration d'élongation en fonction de la température de recuit (II.15-17). Les résultats obtenus montrent une réduction progressive de l'aire de la liaison Si-N lorsque la température de recuit augmente. Par contre, une croissance de l'aire de la liaison Si-O (S), a été observée. Ces résultats peuvent être expliqués par la diffusion des atomes interstitiels d'oxygène vers les sites substitutionnels d'azote ou par l'oxydation des atomes de silicium en excès [20], dû à la rupture des liaisons Si-H (S) en fonction de la température de recuit.

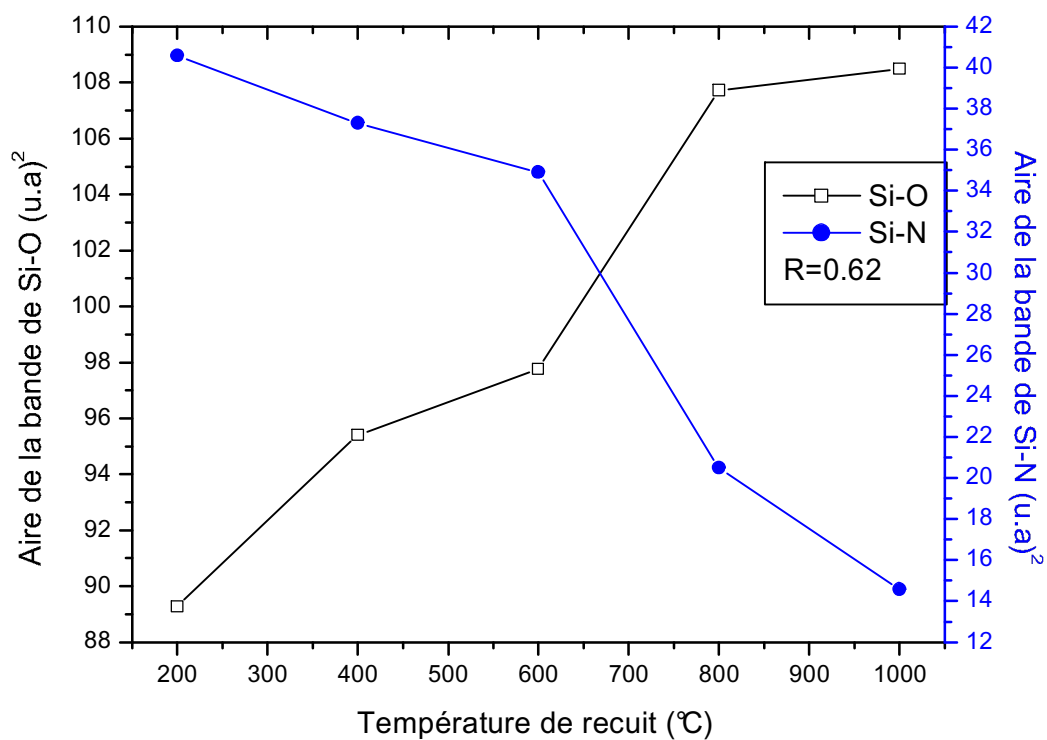


Fig. II.15 : Evolution des aires des bandes Si-O (S) et Si-N (S) en fonction de la température de recuit.

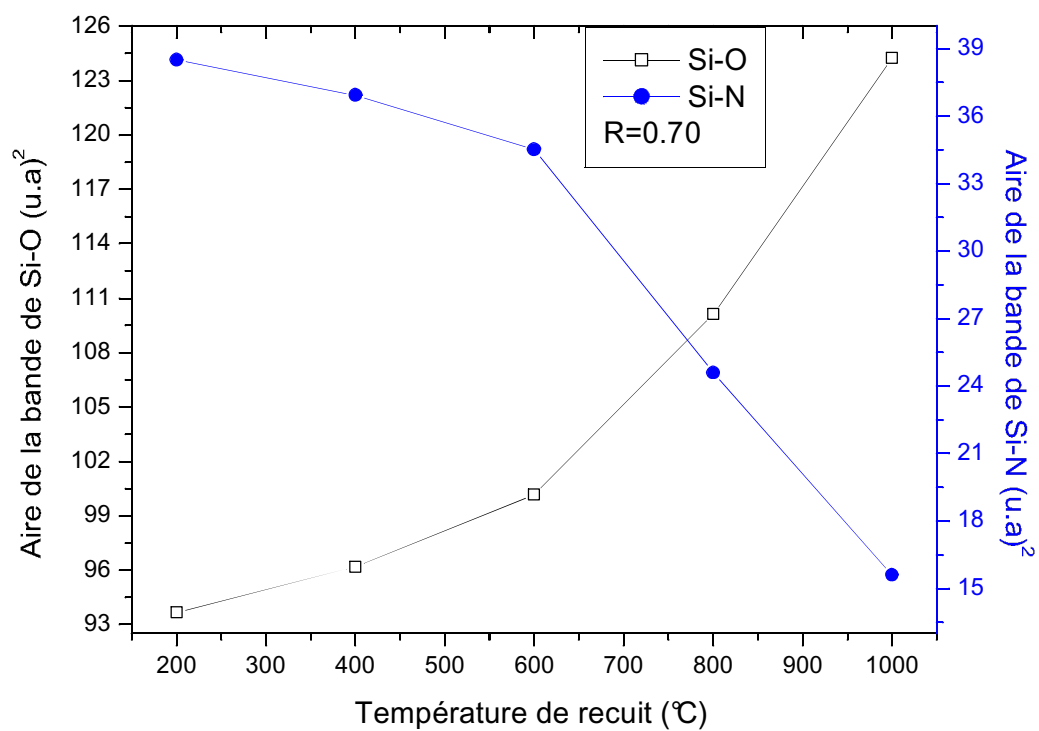


Fig. II.16 : Evolution des aires des bandes Si-O (S) et Si-N (S) en fonction de la température de recuit.

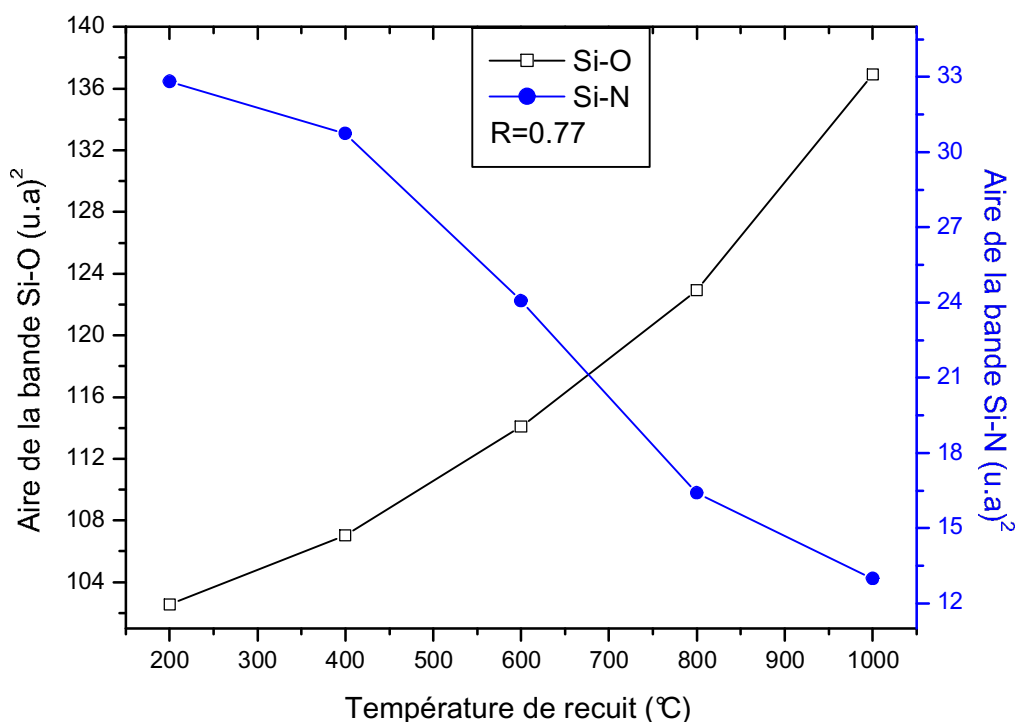


Fig. II.17 : Evolution des aires des bandes Si-O (S) et Si-N (S) en fonction de la température de recuit.

5. CARACTERISATION DES FILMS RECUITS RICHES EN OXYGENE

5.1. Spectres infrarouges des films

Les spectres infrarouges des films minces de SiO_xN_y riches en oxygène, déposés à des ratios de 0.83, 0.89, 0.91, 0.94 et 0.97, et soumis à différents traitements thermiques sont représentés sur la figure (II.18).

Cette figure montre la diminution progressive de l'aire de la bande associée à la liaison Si-H (S) (2216 cm^{-1}) en mode de vibration d'élongation lorsque la température de recuit augmente jusqu'à la disparition sous 800°C . Ceci peut être expliqué par la rupture graduelle de cette liaison jusqu'à l'élimination. Par contre, une légère décroissance de l'aire de la bande associée à la liaison N-H (S) en mode de vibration d'élongation située autour de 3367 cm^{-1} , est observée. Cette remarque peut être expliquée par la forte concentration de cette liaison dans les films élaborés.

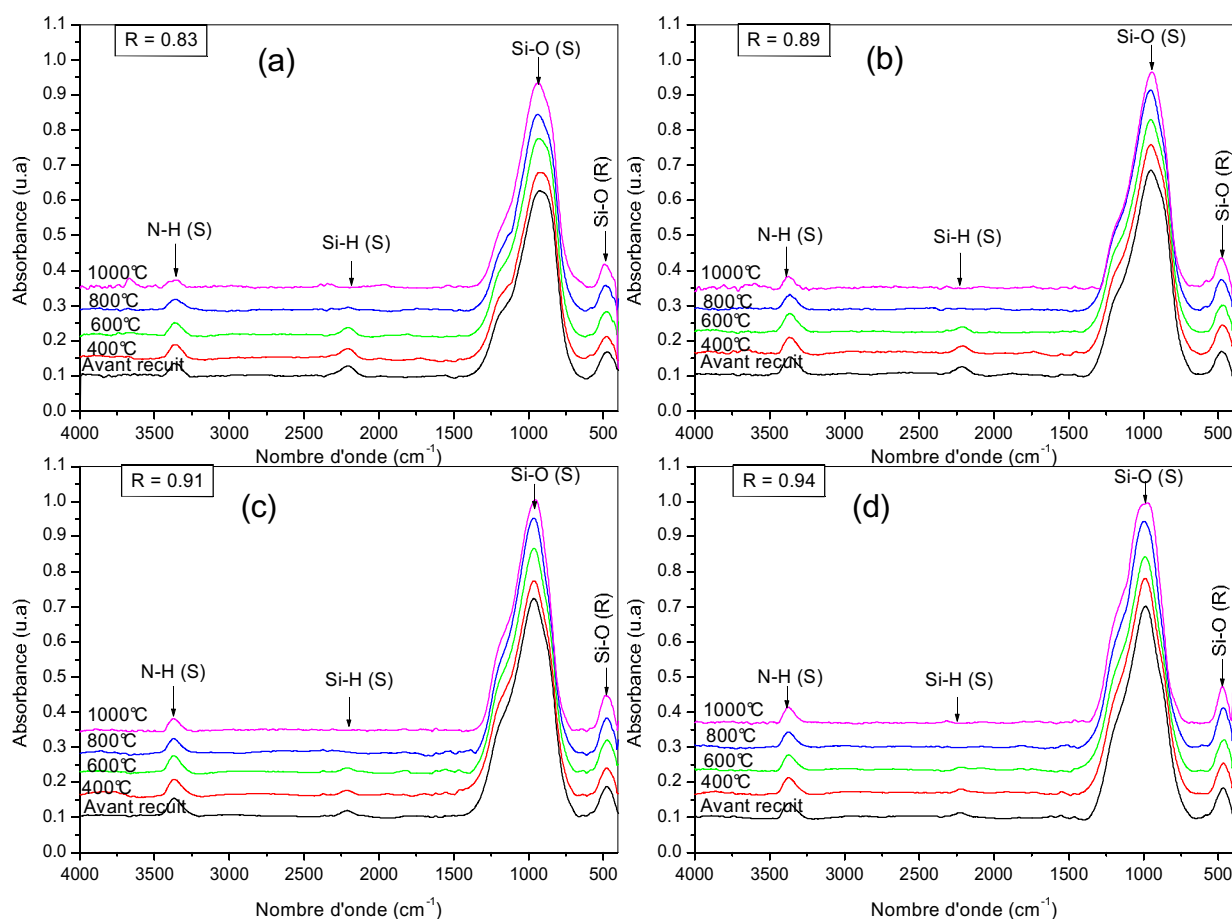


Fig. II.18 : Spectres infrarouges des films minces de SiO_xN_y recuits, riches en oxygène.
(a) $R=0.83$, (b) $R=0.89$, (c) $R=0.91$, (d) $R=0.94$.

Pour bien illustrer l'effet du traitement thermique sur ce type d'échantillon, nous présentons la déconvolution en gaussienne du pic principal.

5.2. Bandes d'absorption des liaisons Si-O et Si-N dans le pic principal

La figure (II.19), expose la déconvolution en gaussienne de la bande qui s'étend de 650 à 1350 cm^{-1} des spectres infrarouges des films minces d'oxynitride de silicium déposés avec un ratio $R=0.83$.

Le résultat obtenu met en évidence que l'aire de la bande de la liaison Si-O (S) en mode de vibration d'élongation symétrique croît lorsque la température de recuit augmente. Par contre, une diminution de l'aire de la bande de la liaison Si-N (S) en mode de vibration d'élongation, est observée. Ces remarques peuvent être expliquées par la diffusion des atomes d'oxygène interstitiels vers les sites substitutionnels d'azote.

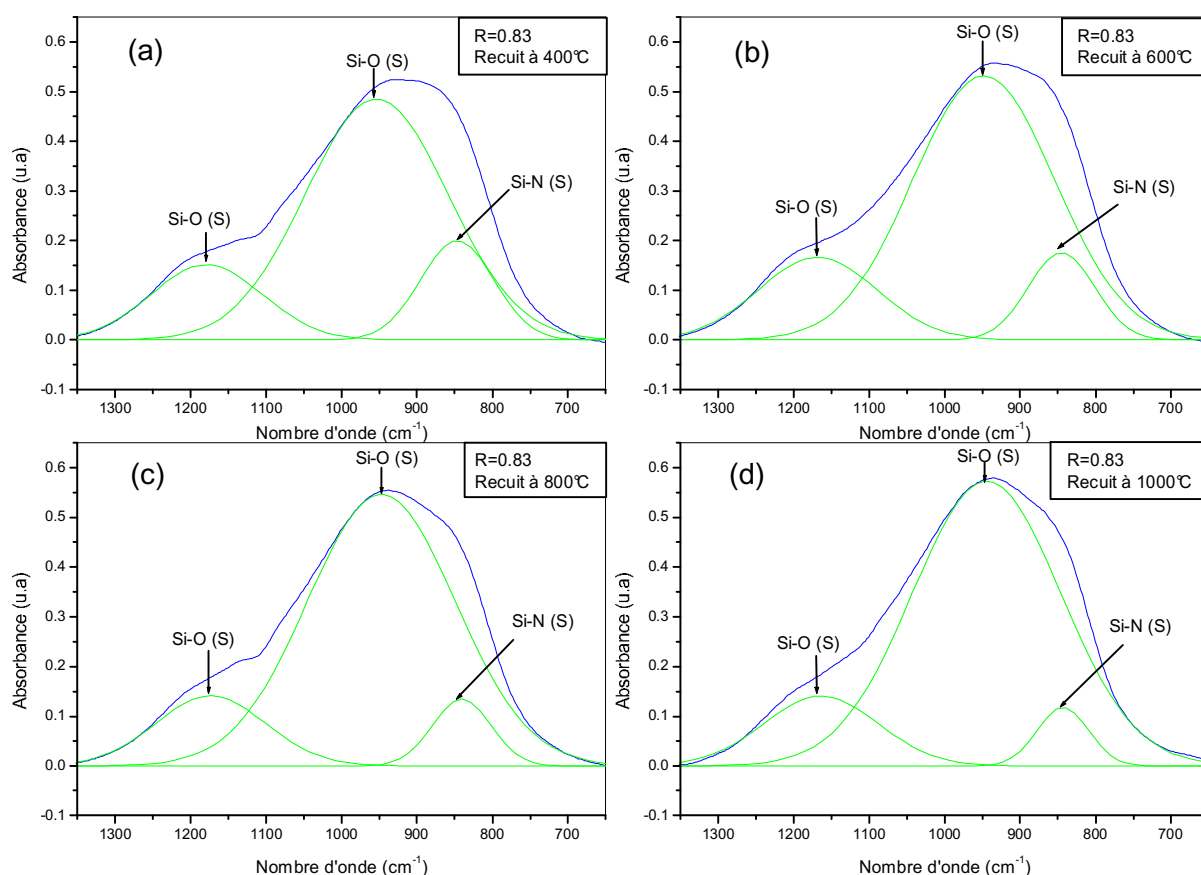


Fig. II.19 : Déconvolution en gaussienne de la bande prédominante des spectres infrarouges de SiO_xN_y ($R=0.83$). (a) : $T=400^\circ\text{C}$, (b) : $T=600^\circ\text{C}$, (c) : $T=800^\circ\text{C}$, (d) : $T=1000^\circ\text{C}$.

Nous représentons sur la figure (II.20), la déconvolution en gaussienne de la région qui s'étend de 650 à 1350 cm^{-1} des spectres infrarouges des films minces d'oxynitride de silicium déposés avec un ratio $R=0.89$ et soumis aux différents traitements thermiques.

Les résultats montrent, une légère augmentation de l'aire de la bande Si-O (S) en mode de vibration d'élongation symétrique avec l'élévation de température de recuit. Par contre, une faible diminution de l'aire de la bande Si-N (S), est observée. Cette remarque peut être interprétée par la diffusion des atomes interstitiels d'oxygène vers les sites substitutionnels d'azote. Sous un recuit de 1000°C, nous remarquons l'apparition d'une nouvelle liaison de type Si-O (S) en mode de vibration d'élongation à 1035 cm^{-1} [28]. L'apparition de cette nouvelle liaison peut être justifiée par un réarrangement au niveau des liaisons Si-O (S) au sien des films de SiO_xN_y . Donc, sa structure progresse vers celle de l'oxyde de silicium [9].

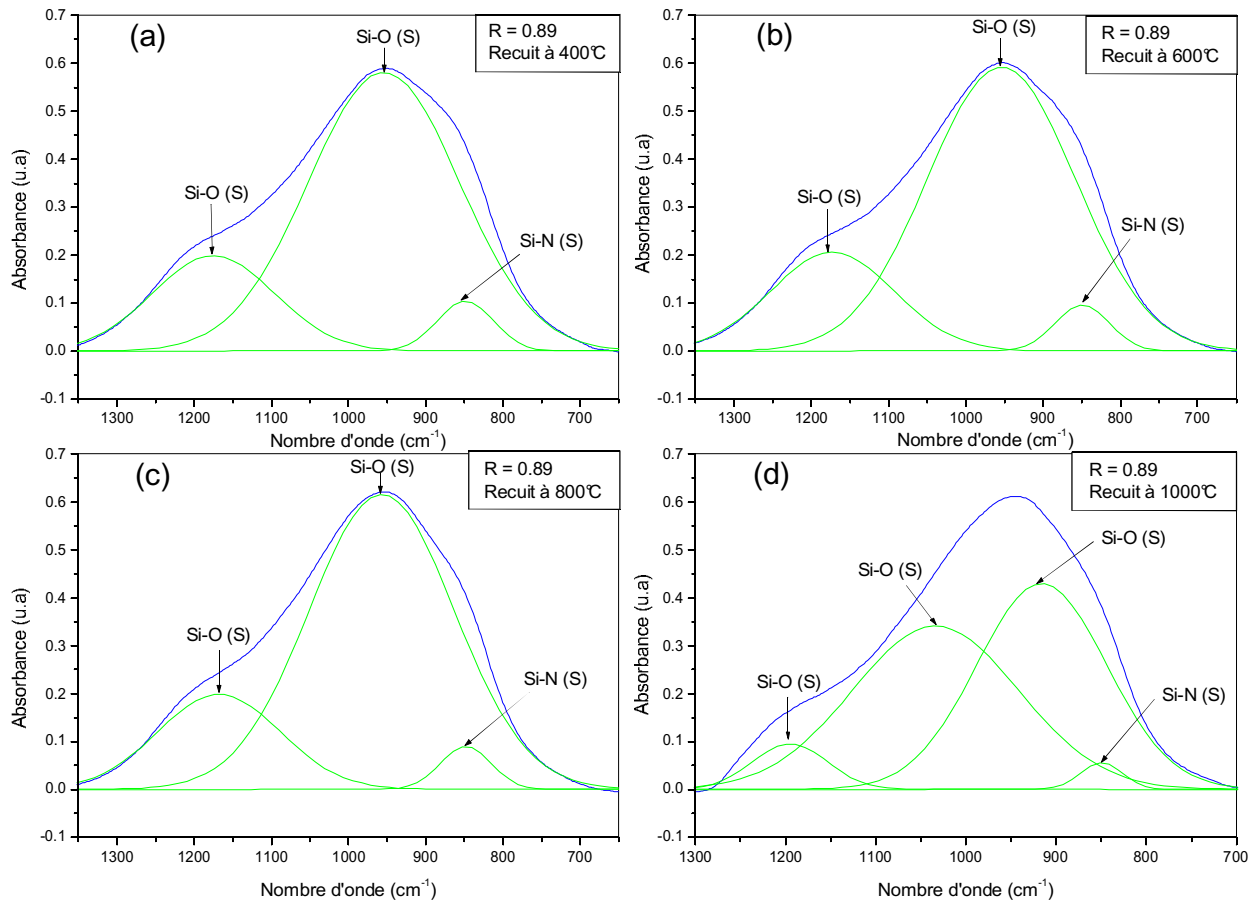


Fig. II.20 : Déconvolution en gaussienne de la bande prédominante des spectres infrarouges de SiO_xN_y ($R=0.89$). (a) : $T=400^\circ\text{C}$, (b) : $T=600^\circ\text{C}$, (c) : $T=800^\circ\text{C}$, (d) : $T=1000^\circ\text{C}$.

La figure (II.21), représente la déconvolution en gaussienne de la région qui s'étend de 650 à 1350 cm^{-1} des spectres infrarouges des films minces d'oxynitride de silicium déposé à un ratio $R = 0.91$ et traités thermiquement à divers conditions.

Les résultats obtenus montrent, une légère croissance de l'aire de la bande Si-O en mode de vibration d'élongation symétrique située à 989 cm^{-1} lorsque la température de recuit augmente. Par contre, une faible décroissance de l'aire de la bande Si-N en mode de vibration d'élongation située à 848 cm^{-1} , est observée. Ces résultats peuvent être justifiés par la diffusion des atomes interstitiels d'oxygène vers les sites substitutionnels d'azote. Sous un recuit de 1000°C , nous remarquons l'apparition d'un nouveau pic d'une liaison de type Si-O en mode de vibration d'élongation à 1062 cm^{-1} [28] à cause de la restructuration du film de SiO_xN_y et sa progression vers la structure de l'oxyde de silicium.

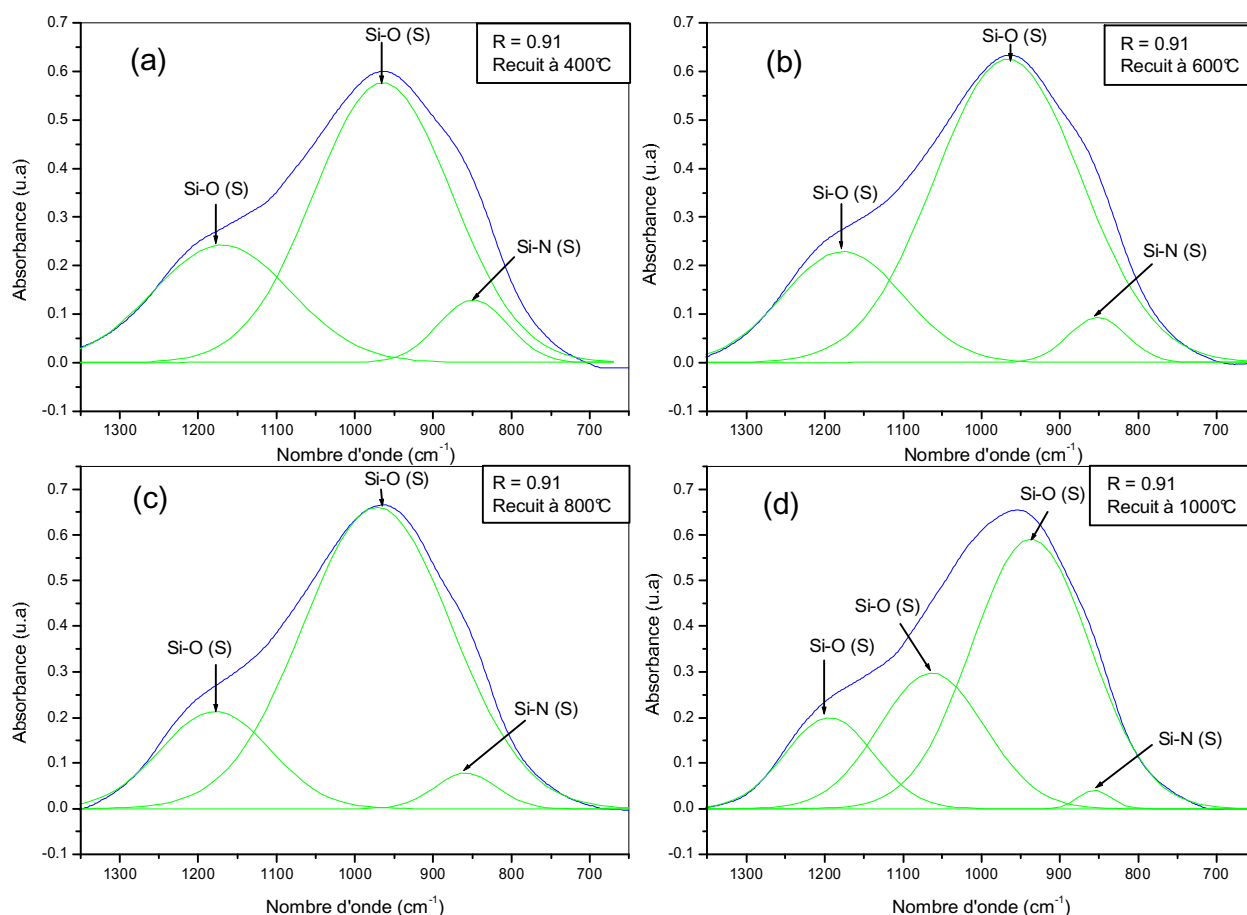


Fig. II.21 : Déconvolution en gaussienne de la bande prédominante des spectres infrarouges des films de SiO_xN_y ($R=0.91$). (a) : $T=400^\circ\text{C}$, (b) : $T=600^\circ\text{C}$, (c) : $T=800^\circ\text{C}$, (d) : $T=1000^\circ\text{C}$.

La figure (II.22), illustre la déconvolution en gaussienne de la bande prédominante des spectres infrarouges des films minces d'oxynitride de silicium déposé à un ratio $R = 0.94$ et soumis à divers recuits.

Les résultats obtenus montrent une légère décroissance de l'aire de la bande Si-N (S) en mode de vibration d'élongation lorsque la température de recuit augmente. Par contre, une nouvelle liaison de type Si-O (S) en mode de vibration d'élongation a apparue alentour de 1060 cm^{-1} [28]. Ces résultats peuvent être justifiés par le réarrangement au niveau des liaisons Si-O dans le film de SiO_xN_y et la progression de sa structure vers celle de SiO_2 .

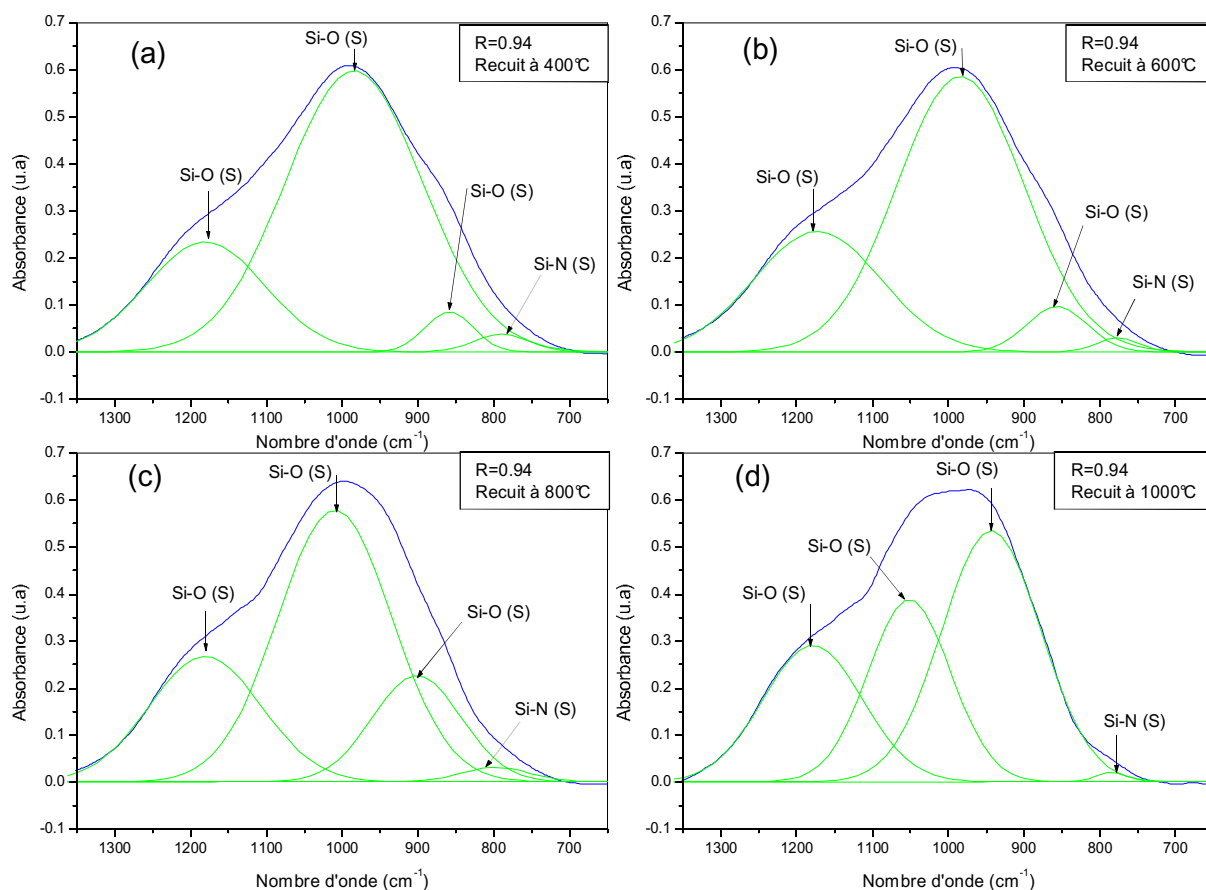


Fig. II.22 : Déconvolution en gaussienne de la bande qui s'étend de 650 à 1350 cm^{-1} des spectres infrarouges des films ($R=0.94$). (a) $T=400^\circ\text{C}$, (b) $T=600^\circ\text{C}$, (c) $T=800^\circ\text{C}$, (d) $T=1000^\circ\text{C}$.

5.3. Concentration de la liaison Si-H (S)

La variation quantitative de la concentration de la liaison Si-H (S) dans les films de SiO_xN_y riches en oxygène en fonction de la température de recuit est illustrée sur la figure (II.23). Cette figure montre que la concentration de la liaison Si-H (S) diminue avec la croissance de la température de recuit jusqu'à la disparition totale sous un traitement égale à 800°C . Ceci peut être interprété par la dissociation de cette liaison avec l'élévation de la température de recuit à partir de 800°C .

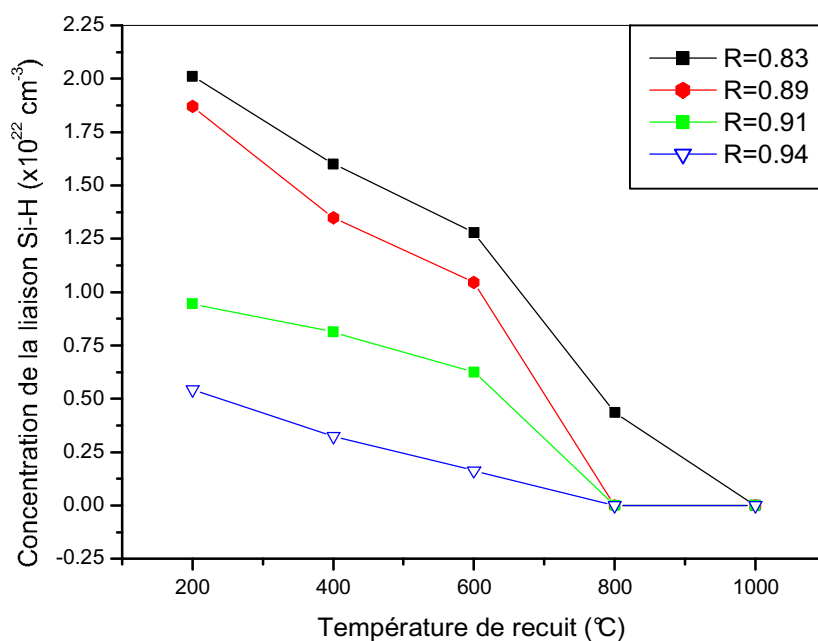


Fig. II.23 : Evolution de la concentration de la liaison Si-H (S) avec la température de recuit.

5.4. Concentration de la liaison N-H (S)

Les courbes tracées sur la figure (II.24) représentent, la variation de la concentration de la liaison N-H (S) dans les films de SiO_xN_y riches en oxygène en fonction de la température de recuit.

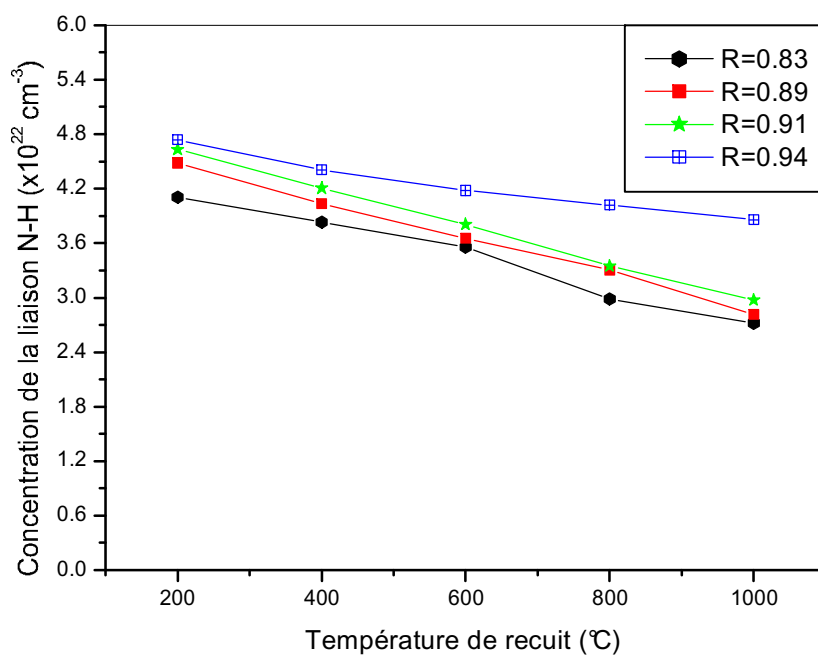


Fig. II.24 : Evolution de la concentration de la liaison N-H (S) avec la température de recuit.

Les résultats montrent que la concentration de la liaison N-H (S) (3360 cm^{-1}) en mode de vibration d'élongation, décroît légèrement lorsque la température de recuit augmente, à cause de la concentration élevée de cette liaison dans les films de SiO_xN_y riches en oxygène. De plus, cette liaison N-H (3.7 eV) est difficile à rompre par nos conditions (température et durée de recuit), contrairement à la liaison Si-H (3.2 eV) qui facilement à casser.

6. CARACTERISATION DES FILMS RECUIT PROCHE DE L'SiO_2

6.1. Spectres infrarouges

Les spectres infrarouges d'oxynitride de silicium élaborés avec un ratio $R = 0.97$ (figure (II.25)), montrent l'absence de la liaison Si-H (S), ce qui indique que la totalité des atomes de silicium sont liés à l'oxygène. Par contre, la liaison N-H (S) persiste toujours. Notons également que le pic de la liaison Si-O (B) en mode de vibration de déformation devient de plus en plus notable et se déplace vers les faibles nombres d'ondes avec l'augmentation de la température de recuit. Tandis que le pic Si-O (S) en mode de vibration d'élongation se décale vers les grands nombres d'ondes et se rapproche à la valeur théorique de SiO_2 . Le film a tendance à se restructurer vers l'oxyde de silicium.

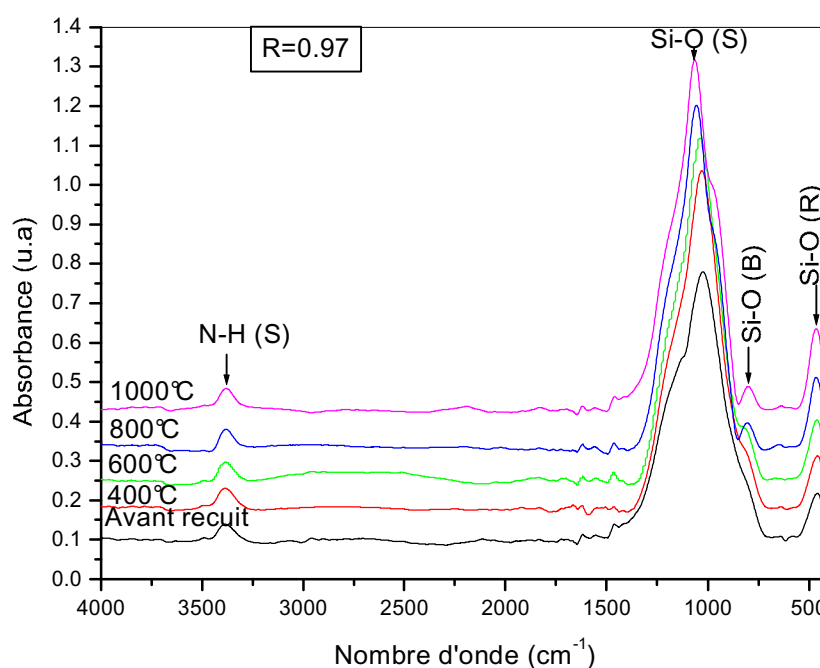


Fig. II.25 : Spectres infrarouges des films minces de SiO_xN_y recuits, déposés à 0.97 de R .

Pour bien illustrer l'effet du traitement thermique sur les propriétés du film très riches en oxygène, nous présentons la déconvolution en gaussienne du pic principal.

6.2. Bandes d'absorption des liaisons Si-N et Si-O dans le pic principal

La figure (II.26), représente la déconvolution en gaussienne de la bande prédominante des spectres infrarouges des films élaborés avec un ratio $R=0.97$ et soumis à différentes température de recuit. Cette figure montre le non détection du pic de la liaison Si-N (S) et la présence d'une série des pics des liaisons Si-O. Nous pouvons interpréter ceci par l'association entière des atomes de silicium avec l'oxygène.

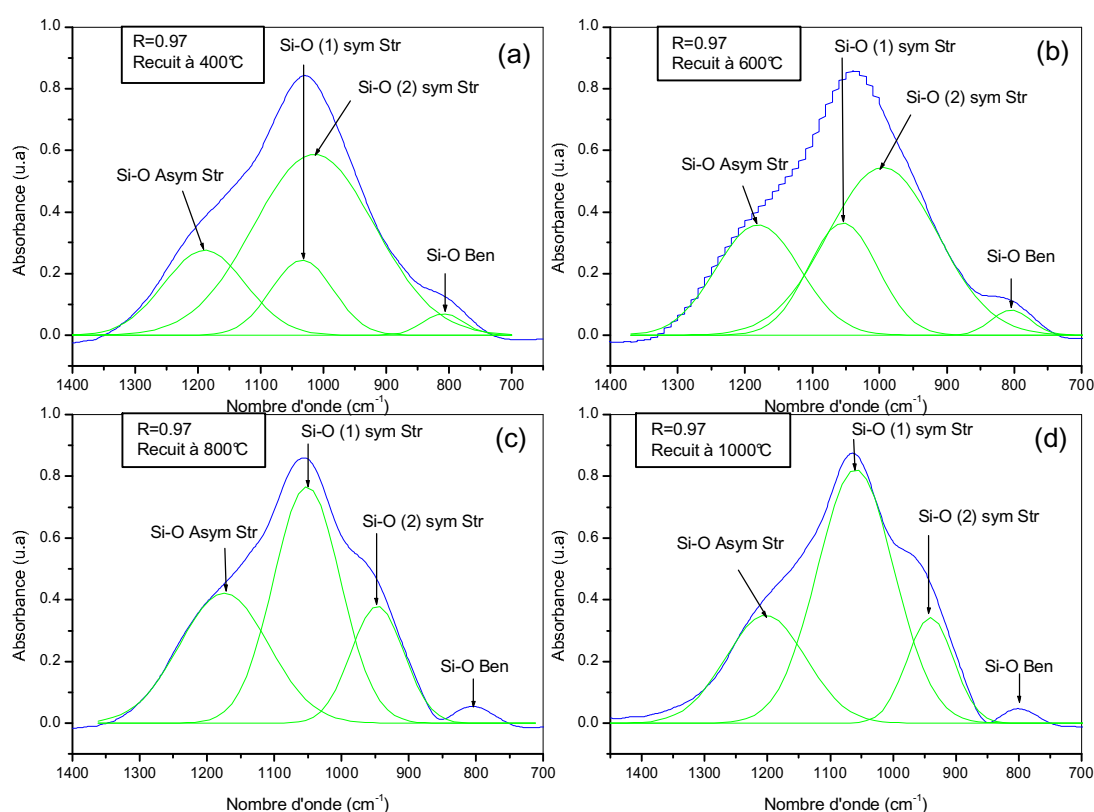


Fig. II.26 : Déconvolution en gaussienne de la bande prédominante des spectres infrarouges des films déposés à $R=0.97$. (a) : $T=400^{\circ}\text{C}$, (b) : $T=600^{\circ}\text{C}$, (c) : $T=800^{\circ}\text{C}$, (d) : $T=1000^{\circ}\text{C}$.

D'après la figure (II.26), nous remarquons que l'aire de la bande de la liaison Si-O (S) en mode de vibration d'élongation localisée autour de 1058 cm^{-1} augmente et le pic déplace vers les grands nombres d'ondes lorsque la température de recuit croît. Par contre, l'aire de la bande associée à la liaison Si-O (S) située alentour de 960 cm^{-1} a diminué. Les résultats obtenus montrent également que le pic associé à la liaison Si-O (B) en mode de

vibration de déformation devient de plus en plus notable avec l'augmentation de la température de recuit. Donc, le film se restructure vers la composition chimique de l'oxyde de silicium (SiO_2) connue par la présence de la liaison Si-O (B) [9].

6.3. Concentration de la liaison N-H (S)

Puisque la concentration de la liaison Si-H (S) est nulle dans les films proches de l' SiO_2 amorphe, nous présentons sur la figure (27) l'évolution de la concentration de la liaison N-H (S) en mode de vibration d'élongation, en fonction de la température de recuit. Cette figure montre une légère diminution de la concentration de la liaison N-H (S) lorsque la température de recuit augmente. Ce résultat peut être interprété par la concentration élevée de cette liaison dans le film élaboré à haut débit du gaz N_2O ou du ratio R.

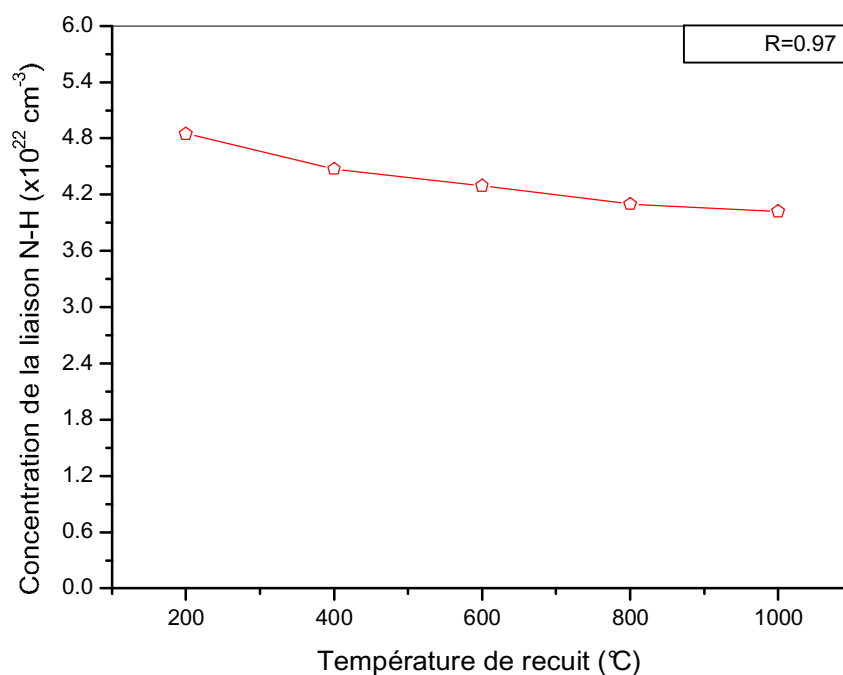


Fig. II.27 : Evolution de la concentration de la liaison N-H (S) en fonction de la température de recuit.

7. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons contribué à l'investigation des propriétés physico-chimiques des films minces d'oxynitride de silicium hydrogénés déposés par le procédé PECVD à partir des gaz réactifs suivants : NH_3 , SiH_4 et N_2O . L'analyse de ces films par la spectroscopie infrarouge nous a permis d'apporter plusieurs renseignements sur les liaisons

chimiques (types, quantités,...) présentes dans les films de SiO_xN_y :H et leurs évolution en fonction des conditions de dépôt et de recuit.

Les résultats obtenus ont montré que la composition chimique de nos films progresse graduellement de nitrure de silicium ($R=0$) vers celle de l'oxynitrure de silicium riches en oxygène ($R=0.97$) avec la croissance du ratio R . Nous pouvons interpréter ce résultat par l'incorporation progressif des atomes d'oxygène dans le réseau d'oxynitrure de silicium élaborés et prend graduellement la place des atomes d'azote dans les liaisons Si-N. Nous avons pu mettre en évidence trois types de SiO_xN_y l'un riches en azote ($0 \leq R \leq 0.77$), le deuxième riches en oxygène ($0.83 \leq R \leq 0.94$) et le troisième proche de l' SiO_2 ($R=0.97$). Les spectres infrarouges ont illustré aussi que l'hydrogène est lié majoritairement à l'atome de silicium pour former les liaisons Si-H (S) dans les films d'oxynitrure de silicium riches en azote. Néanmoins, cet atome s'oriente principalement vers l'association avec l'atome d'azote pour former les liaisons N-H (S) dans les films riches en oxygène.

De plus, le recuit thermique influe sur les atomes interstitiels d'oxygène (résiduels) qui diffusent vers les atomes substitutionnels d'azote et d'hydrogène dans les liaisons Si-N (S) et Si-H (S), pour former les liaisons Si-O et la structure des films progresse vers celle du SiO_2 .

Le traitement thermique des films minces d'oxynitrure de silicium hydrogénés met en évidence également qu'une importante quantité d'hydrogène est exodiffusée à travers la rupture des liaisons Si-H (S) et N-H (S).

8. BIBLIOGRAPHIE

- [1] **S.H. Mohamed**, “*FTIR and spectroscopic ellipsometry investigations of the electron beam evaporated silicon oxynitride thin films*”, Physica B, Vol. 406, 2011, pp. 211-215.
- [2] **J. Dupuis, E. Fourmond, J.F. Lelièvre, D. Ballutaud, M. Lemiti**, “*Impact of PECVD SiON stoichiometry and post-annealing on the silicon surface passivation*”, Thin Solid Films, Vol. 516, 2008, pp.6954-6958.
- [3] **M. Bedjaoui, B. Despax**, “*Physico-chemical, structural and physical properties of hydrogenated silicon oxynitride films elaborated by pulsed radiofrequency discharge*”, Thin Solid Films, Vol. 518, 2010, pp. 4142-4149.
- [4] **I. Pereyra, M.C.A. Fantini, M.I. Alayo, R.A.R. Oliveira, M. Ribeiro, W.L. Scopel**, “*Evidence of clusters size-dependent photoluminescence on silicon-rich silicon oxynitride films*”, Materials Science and Engineering B, Vol. 112, 2004, pp. 116-119.
- [5] **W.A. Lanford, M.J. Rand**, “*The hydrogen content of plasma-deposited silicon nitride*”, Journal of Applied Physics, Vol. 49, 1978, pp. 2473-2481.
- [6] **M.G. Hussein**, “*Optimization of PECVD Boron-Phosphorus Doped Silicon Oxynitride for Low-Loss Optical Waveguides*”, Thèse de doctorat, Université de Twente, 2007.
- [7] **M.G. Hussein, K. Wörhoff, G. Sengo, A. Driessen**, “*Optimization of plasma-enhanced chemical vapor deposition silicon oxynitride layers for integrated optics applications*”, Thin Solid Films, Vol. 515, 2007, pp. 3779-3786.
- [8] **S. Jeannot**, “*Développement de matériaux déposés par PECVD pour les interconnexions optiques dans les circuits intégrés par une approche "back-end"*”, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2006.
- [9] **F. Ay, A. Aydinli**, “*Comparative investigation of hydrogen bonding in silicon based PECVD grown dielectrics for optical waveguides*”, Optical Materials, Vol. 26, 2004, pp. 33-46.
- [10] **J. Dupuis, E. Fourmond, D. Ballutaud, N. Bererd, M. Lemiti**, “*Optical and structural properties of silicon oxynitride deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition* », Thin Solid Films, Vol. 519, 2010, pp. 1325-1333.
- [11] **C.K. Wong, H. Wong, M. Chan, C.W. Kok, H.P. Chan**, “*Minimizing hydrogen content in silicon oxynitride by thermal oxidation of silicon-rich silicon nitride*”, Microelectronics Reliability, Vol. 46, 2006, pp. 2056-2061.
- [12] **B. Hallam, B. Tjahjono, S. Wenham**, “*Effect of PECVD silicon oxynitride film composition on the surface passivation of silicon wafers*”, Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 96, 2012, pp. 173-179.
- [13] **R.A.R. Oliveira, M. Ribeiro, I. Pereyra, M.I. Alayo**, “*Silicon clusters in PECVD silicon-rich SiO_xN_y* ”, Materials Characterization, Vol. 50, 2003, pp. 161-166.

- [14] **M.I. Alayo, I. Pereyra, W.L. Scopel, M.C.A. Fantini**, “*On the nitrogen and oxygen incorporation in plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) SiO_xN_y films*”, Thin Solid Films, Vol. 402, 2002, pp. 154-161.
- [15] **K.F. Albertin, I. Pereyra**, “*Improved effective charge density in MOS capacitors with PECVD SiO_xN_y dielectric layer obtained at low RF power*”, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 354, 2008, pp. 2646-2651.
- [16] **C.K. Wong, H. Wong, C.W. Kok, M. Chan**, “*Silicon oxynitride prepared by chemical vapor deposition as optical waveguide materials*”, Journal of Crystal Growth, Vol. 288, 2006, pp. 171-175.
- [17] **J.A. Diniz, I. Doi, J.W. Swart**, “*Insulators obtained by electron cyclotron resonance plasmas on Si or GaAs*”, Materials Characterization, Vol. 50, 2003, pp. 135-147.
- [18] **Y. Ogawa, K. Ohdaira, T. Oyaidu, H. Matsumura**, “*Protection of organic light-emitting diodes over 50000 hours by Cat-CVD $\text{SiN}_x/\text{SiO}_x\text{N}_y$ stacked thin films*”, Thin Solid Films, Vol. 516, 2008, pp. 611-614.
- [19] **A. Benami, G. Santana, A. Ortiz, A. Ponce, D. Romeu, J. Aguilar-Hernandez, G. Contreras-Puente, J-C. Alonso**, “*Strong white and blue photoluminescence from silicon nanocrystals in SiN_x grown by remote PECVD using $\text{SiCl}_4/\text{NH}_3$* ”, Nanotechnology, Vol. 18, 2007, pp. 1-5.
- [20] **A. Benami, G. Santana, B.M. Monroy, A. Ortiz, J.C. Alonso, J. Fandino, J. Aguilar-Hernandez, G. Contreras-Puente**, “*Visible photoluminescence from silicon nanoclusters embedded in silicon nitride films prepared by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition*”, Physica E, Vol. 38, 2007, pp. 148-151.
- [21] **R. Mahamdi, L. Saci, F. Mansour, C. Molliet, P. Temple-Boyer and E. Scheid**, “*Physico-chemical properties of SiO_xN_y thin films*”, Int. J. Nano and Biomaterials, Vol. 2, 2009, p. 347.
- [22] **S. Dreer, P. Wilhartitz**, “*Critical evaluation of the state of the art of the analysis of light elements in thin films demonstrated using the examples of SiO_xN_y and AlO_xN_y films*”, Pure Appl. Chem, Vol. 76, 2004, pp. 1161-1213.
- [23] **F. Rebib, E. Tomasella, M. Dubois, J. Cellier, T. Sauvage, M. Jacquet**, “ *SiO_xN_y thin films deposited by reactive sputtering: Process study and structural characterization*”, Thin Solid Films, Vol. 515, 2007, pp. 3480-3487.
- [24] **Y. Liu, I-K. Lin, X. Zhang**, “*Mechanical properties of sputtered silicon oxynitride films by nanoindentation*”, Materials Science and Engineering A, Vol. 489, 2008, pp. 294-301.
- [25] **M. Modreanu, M. Gartner**, “*Investigation on optical properties of CVD films used in MOEMS applications*”, Journal of Molecular Structure, Vol. 565-566, 2001, pp. 519-523.

- [26] **M.I. Alayo, I. Pereyra, M.N.P. Carreno**, “*Thick SiO_xN_y and SiO_2 films obtained by PECVD technique at low Temperatures*”, Thin Solid Films, Vol. 332, 1998, pp. 40-45.
- [27] **A. Szekeres, T. Nikolova, S. Simeonov, A. Gushterov, F. Hamelmann, U. Heinzmann**, “*Plasma-assisted chemical vapor deposited silicon oxynitride as an alternative material for gate dielectric in MOS devices*”, Microelectronics Journal, Vol. 37, 2006, pp. 64-70.
- [28] **Y. Lin, M. Li, H. Shen**, “*Crystalline silicon surface passivation with SiON:H films deposited by medium frequency magnetron sputtering*”, Physics Procedia, Vol. 18, 2011, pp. 56-60.

Chapitre III

Caractérisation ellipsometrique des films de SiO_xN_y amorphes

Caractérisation ellipsométrique des films de SiO_xN_y amorphes

1. INTRODUCTION

Pour diverses applications, les paramètres issus de la caractérisation par ellipsométrie spectroscopique donnent plusieurs informations sur le matériau étudié. La structure et les propriétés optiques des films de SiO_xN_y élaborés par PECVD sont fortement liées aux paramètres de dépôt tels que la qualité et les débits des précurseurs utilisés, la fréquence, la puissance,...L'uniformité et la reproductibilité de l'indice de réfraction et de l'épaisseur des films sont des paramètres très intéressants. Nous présentons dans ce chapitre l'évolution des différents paramètres ellipsométriques tels que l'indice de réfraction, l'épaisseur, les fractions volumiques des constituants et la stœchiométrie de films étudiés en fonction des conditions de dépôt.

2. DETAILS EXPERIMENTAUX

2.1. Conditions de dépôt

Les conditions de dépôt sont déjà présentées dans le paragraphe (3.4) du premier chapitre.

2.3. Technique de caractérisation

La caractérisation ellipsométrique des films minces de SiO_xN_y élaborés par PECVD a été réalisée par un ellipsomètre à analyseur tournant, type SpecEL2000-VIA sur une gamme de longueur d'onde allant de 450 à 900nm et un angle d'incidence de 70° . A partir de cette technique, nous pouvons déduire l'indice de réfraction, l'épaisseur, la stœchiométrie et les fractions volumiques des films de SiO_xN_y . Les indices de réfraction de ces films sont estimés à une longueur d'onde de 830 nm, pour laquelle le coefficient d'extinction est quasiment nul et la composition des films est évaluée par l'application de la théorie de Maxwell-Garnett.

Les paramètres mesurables directement sont les angles ellipsométriques Psi (ψ) et Delta (Δ) définis par l'équation suivante [1-6]:

$$\rho = \tan(\psi)e^{(j\Delta)} = \frac{R_p}{R_s} \quad (\text{III.1})$$

Avec ρ : le rapport complexe du coefficient de réflexion de Fresnel, R_p et R_s sont les coefficients de réflexion de Fresnel pour un rayonnement polarisé perpendiculaire et parallèle respectivement à une incidence plane.

3. MODELISATION

3.1. Modèle de Maxwell-Garnett (MG)

Les propriétés optiques des films de SiO_xN_y ont été déterminées en se basant sur la théorie de Maxwell-Garnett. Dans la littérature, cette théorie considère que le film mince de SiO_xN_y comme étant un milieu hétérogène binaire composé généralement de dioxyde de silicium (SiO_2) et de nitrure de silicium (Si_3N_4) en proportions variables [7-12]. Dans notre travail, nous proposons un mélange ternaire, en ajoutant une proportion d'hydrogène (H_2) [13]. L'ajout de cette proportion d' H_2 est basé sur les résultats de la caractérisation FTIR des films SiO_xN_y préalablement étudiés [14].

En se basant sur la théorie des milieux effectifs, l'indice de réfraction du mélange (SiO_xN_y) sera décrit par l'équation suivante [13] :

$$\frac{\tilde{n}^2 - \tilde{n}_h^2}{\tilde{n}^2 + 2\tilde{n}_h^2} = f_{\text{SiO}_2} \frac{\tilde{n}_{\text{SiO}_2}^2 - \tilde{n}_h^2}{\tilde{n}_{\text{SiO}_2}^2 + 2\tilde{n}_h^2} + f_{\text{Si}_3\text{N}_4} \frac{\tilde{n}_{\text{Si}_3\text{N}_4}^2 - \tilde{n}_h^2}{\tilde{n}_{\text{Si}_3\text{N}_4}^2 + 2\tilde{n}_h^2} + f_{\text{H}_2} \frac{\tilde{n}_{\text{H}_2}^2 - \tilde{n}_h^2}{\tilde{n}_{\text{H}_2}^2 + 2\tilde{n}_h^2} \quad (\text{III.2})$$

Etant donné que les milieux sont transparents dans la gamme de 450 nm à 900 nm on peut écrire: $\tilde{n}^2 = (n - ik)^2 = n^2$, où " n " est l'indice de réfraction du film étudié et " k " est le coefficient d'extinction du milieu.

$$\frac{n^2 - n_h^2}{n^2 + 2n_h^2} = f_{\text{SiO}_2} \frac{n_{\text{SiO}_2}^2 - n_h^2}{n_{\text{SiO}_2}^2 + 2n_h^2} + f_{\text{Si}_3\text{N}_4} \frac{n_{\text{Si}_3\text{N}_4}^2 - n_h^2}{n_{\text{Si}_3\text{N}_4}^2 + 2n_h^2} + f_{\text{H}_2} \frac{n_{\text{H}_2}^2 - n_h^2}{n_{\text{H}_2}^2 + 2n_h^2} \quad (\text{III.3})$$

Avec :

- $f_{\text{SiO}_2} + f_{\text{Si}_3\text{N}_4} + f_{\text{H}_2} = 1$ (III.4)
- n_h est l'indice de réfraction du milieu hôte ;

- f_{SiO_2} , $f_{\text{Si}_3\text{N}_4}$, f_{H_2} représentent les fractions volumiques de SiO_2 , Si_3N_4 et de l' H_2 , respectivement et n_{SiO_2} , $n_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ et n_{H_2} sont leurs indices de réfractons.

Les valeurs des indices n_{SiO_2} , $n_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ et n_{H_2} ($n_{\text{H}_2} = n_{\text{Air}} = 1$) sont prises de la littérature [15]. L'épaisseur du film et les fractions volumiques des constituants sont déduits à partir du bon ajustement des paramètres ellipsométriques.

Dans le modèle de MG, le milieu hôte est identique à l'une des phases qui compose le mélange (SiO_xN_y). Dans notre travail, nous supposons que la phase Si_3N_4 est le milieu hôte, l'expression (III.3) s'écrit [13]:

$$\frac{n^2 - n_{\text{Si}_3\text{N}_4}^2}{n^2 + 2n_{\text{Si}_3\text{N}_4}^2} = f_{\text{SiO}_2} \frac{n_{\text{SiO}_2}^2 - n_{\text{Si}_3\text{N}_4}^2}{n_{\text{SiO}_2}^2 + 2n_{\text{Si}_3\text{N}_4}^2} + f_{\text{H}_2} \frac{n_{\text{H}_2}^2 - n_{\text{Si}_3\text{N}_4}^2}{n_{\text{H}_2}^2 + 2n_{\text{Si}_3\text{N}_4}^2} \quad (\text{III.5})$$

A partir des équations (II.4 et II.5), l'indice de réfraction du mélange (SiO_xN_y) en fonction de ses constituants est donnée par :

$$n = \sqrt{\frac{\left[(1 + 2f_{\text{SiO}_2} + 2f_{\text{H}_2})n_{\text{SiO}_2}^2 n_{\text{H}_2}^2 + 2(1 + 2f_{\text{SiO}_2} - f_{\text{H}_2})n_{\text{SiO}_2}^2 n_{\text{Si}_3\text{N}_4}^2 + 2(1 - 2f_{\text{SiO}_2} + f_{\text{H}_2})n_{\text{Si}_3\text{N}_4}^2 n_{\text{H}_2}^2 + 4(1 - f_{\text{SiO}_2} - f_{\text{H}_2})n_{\text{Si}_3\text{N}_4}^4 \right] n_{\text{Si}_3\text{N}_4}^2}{(1 - f_{\text{SiO}_2} - f_{\text{H}_2})n_{\text{SiO}_2}^2 n_{\text{H}_2}^2 + (2 - 2f_{\text{SiO}_2} + f_{\text{H}_2})n_{\text{SiO}_2}^2 n_{\text{Si}_3\text{N}_4}^2 + (2 + f_{\text{SiO}_2} - 2f_{\text{H}_2})n_{\text{Si}_3\text{N}_4}^2 n_{\text{H}_2}^2 + 2(2 + f_{\text{SiO}_2} + f_{\text{H}_2})n_{\text{Si}_3\text{N}_4}^4}} \quad (\text{III.6})$$

On peut aussi déterminer la stœchiométrie ($x = O/\text{Si}$ et $y = N/\text{Si}$) du film d'oxynitride de silicium (SiO_xN_y) en fonction des fractions volumiques (f_{SiO_2} , $f_{\text{Si}_3\text{N}_4}$), et des concentrations atomiques des éléments qui composent le matériau grâce aux relations ci-dessous [16-17]:

$$x = \frac{[O]}{[Si]} = \frac{f_{\text{SiO}_2} \cdot [O]_{\text{SiO}_2}}{f_{\text{SiO}_2} \cdot [Si]_{\text{SiO}_2} + f_{\text{Si}_3\text{N}_4} \cdot [Si]_{\text{Si}_3\text{N}_4}} \quad (\text{III.7})$$

$$y = \frac{[N]}{[Si]} = \frac{f_{\text{Si}_3\text{N}_4} \cdot [N]_{\text{Si}_3\text{N}_4}}{f_{\text{SiO}_2} \cdot [Si]_{\text{SiO}_2} + f_{\text{Si}_3\text{N}_4} \cdot [Si]_{\text{Si}_3\text{N}_4}} \quad (\text{III.8})$$

Où $[O]_{\text{SiO}_2}$, $[Si]_{\text{SiO}_2}$, $[N]_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ et $[Si]_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ sont respectivement les concentrations atomiques des éléments O, N et Si dans un matériau d'oxyde de silicium ou de nitrure de silicium [16-17]:

$$- [O]_{\text{SiO}_2} = 4.5 \cdot 10^{22} \text{ at/cm}^3 - [Si]_{\text{SiO}_2} = 2.25 \cdot 10^{22} \text{ at/cm}^3$$

$$- [N]_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 4.8 \cdot 10^{22} \text{ at/cm}^3, \quad -[\text{Si}]_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 3.6 \cdot 10^{22} \text{ at/cm}^3$$

3.2. Méthode de régression

Les valeurs des données théoriques $\tan \psi$ et $\cos \Delta$ sont obtenus à partir du modèle établi proposé. Les données expérimentales sont analysées par l'optimisation des valeurs $\tan \psi$ et $\cos \Delta$ calculées. Le processus d'optimisation a été effectué en utilisant la méthode de Simplex [18] pour minimiser une fonction d'écart χ^2 , qui est définie par l'équation suivante [19-21] :

$$\chi^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\tan \psi_{\text{exp}}^i - \tan \psi_{\text{th}}^i)^2 + (\cos \Delta_{\text{exp}}^i - \cos \Delta_{\text{th}}^i)^2 \quad (\text{III.9})$$

Où N est le nombre des mesures, et $(\psi_{\text{exp}}^i \text{ et } \Delta_{\text{exp}}^i)$ et $(\psi_{\text{th}}^i \text{ et } \Delta_{\text{th}}^i)$ représentent les angles ellipsométriques expérimentaux et théoriques, respectivement.

4. RESULTATS ET DISCUSSION

Tous les paramètres ellipsométriques tels que les indices de réfraction, les épaisseurs,... seront déterminés à partir d'un ajustement satisfaisant des angles ψ et Δ ellipsométriques expérimentaux et théoriques, puis étudiés.

4.1. Ajustement des angles ellipsométriques expérimentaux et théoriques

Les figures (III.1), (III.2), et (III.3) montrent une bonne superposition entre les spectres ellipsométriques expérimentaux et théoriques relevés à 70° d'angle d'incidence, pour une gamme des longueurs d'onde allant de 450 nm à 900 nm. L'ajustement des angles ellipsométriques théoriques et expérimentaux a été réalisé par la procédure de minimisation de Simplex de la fonction d'erreur χ^2 ($1,2 \times 10^{-5} < \chi^2 < 1,7 \times 10^{-6}$). Les valeurs de ces erreurs sont en bon accord avec ceux reportés dans la littérature pour des films similaires [7-8, 19, 21]. Les valeurs optimales des différents paramètres considérés dans le modèle proposé peuvent être déduites.

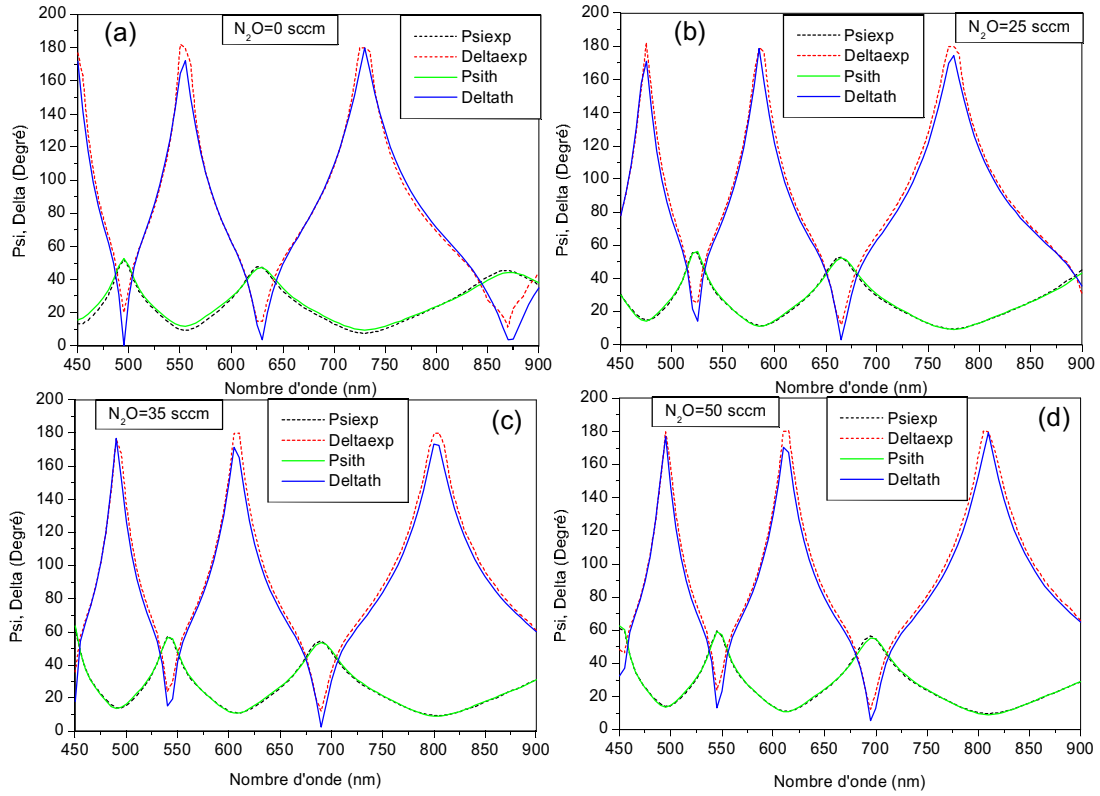


Fig. III.1 : *Superposition des spectres ellipsométriques expérimentaux et théoriques.*
 (a): $\text{N}_2\text{O}=0\text{sccm}$ [13], (b): $\text{N}_2\text{O}= 25\text{sccm}$, (c): $\text{N}_2\text{O}=35\text{sccm}$, (d): $\text{N}_2\text{O} =50\text{sccm}$.

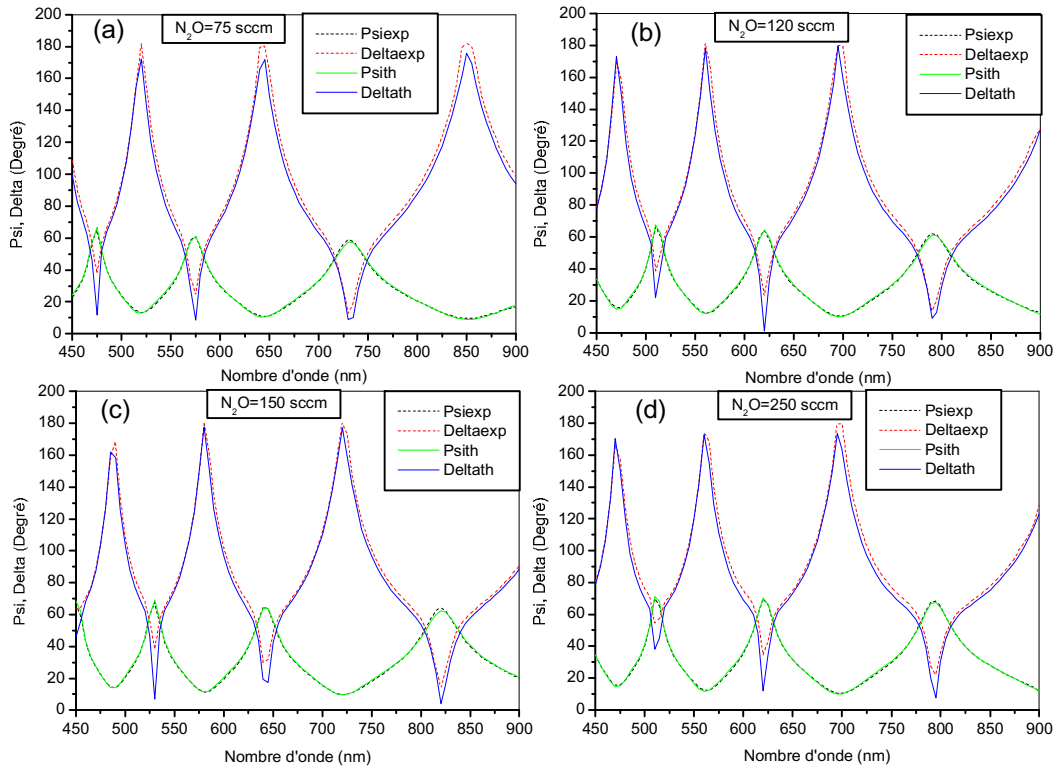


Fig. III.2 : *Superposition des spectres ellipsométriques expérimentaux et théoriques.*
 (a): $\text{N}_2\text{O}=75\text{sccm}$, (b): $\text{N}_2\text{O} =120\text{sccm}$ [13], (c): $\text{N}_2\text{O}=150\text{sccm}$, (d): $\text{N}_2\text{O}=250\text{sccm}$.

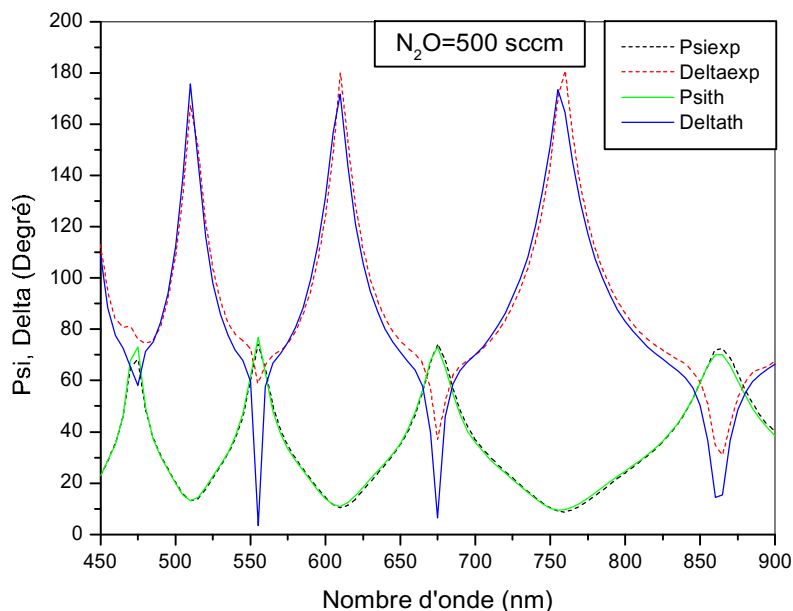


Fig. III.3 : *Superposition des spectres ellipsométriques expérimentaux et théoriques.*
 $\text{N}_2\text{O} = 500$ sccm.

4.2. Epaisseur des films de SiO_xN_y

Après avoir déduit les différentes valeurs des épaisseurs des films minces de SiO_xN_y natifs élaborés par PECVD, nous présentons sur la figure (III.4) la variation de l'épaisseur en fonction du débit de gaz N_2O .

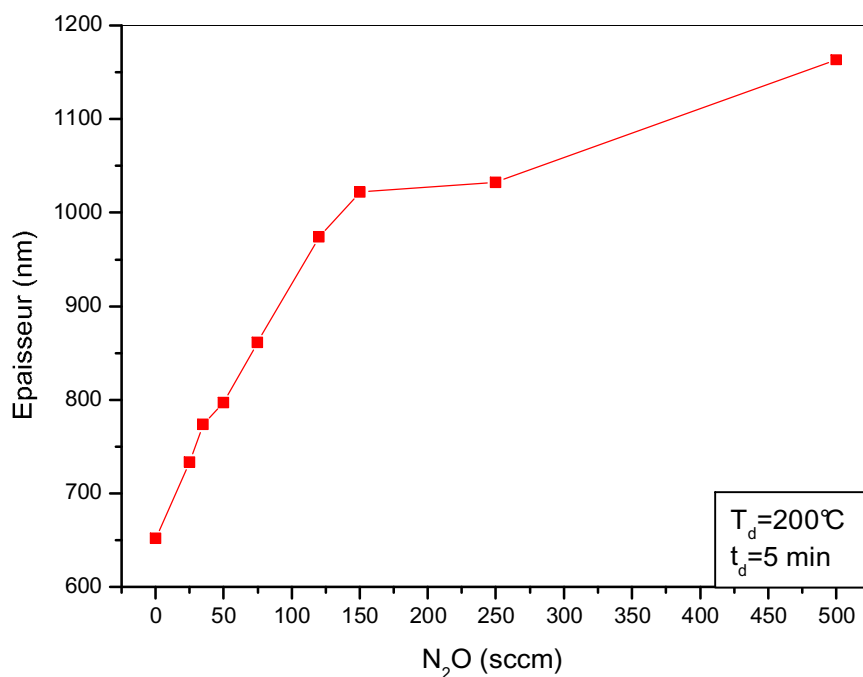


Fig. III.4 : *Variation de l'épaisseur des couches de SiO_xN_y en fonction du débit de N_2O .*

Cette figure montre, que l'épaisseur des couches minces de SiO_xN_y augmente graduellement de 651 à 1163nm lorsque le débit de N_2O varie entre 0 et 500 sccm. Cette augmentation peut être expliquée par la quantité considérable des atomes d'oxygène, libérés du gaz N_2O durant le processus d'élaboration. Durant cette transformation, ces atomes seront incorporés dans les films de SiO_xN_y .

4.2. Vitesse de dépôts des films minces de SiO_xN_y

En divisant l'épaisseur du film déposé par la durée constante de dépôts (5 minutes), nous pouvons tracer la vitesse de croissance en fonction du débit de gaz N_2O (Fig. III.5).

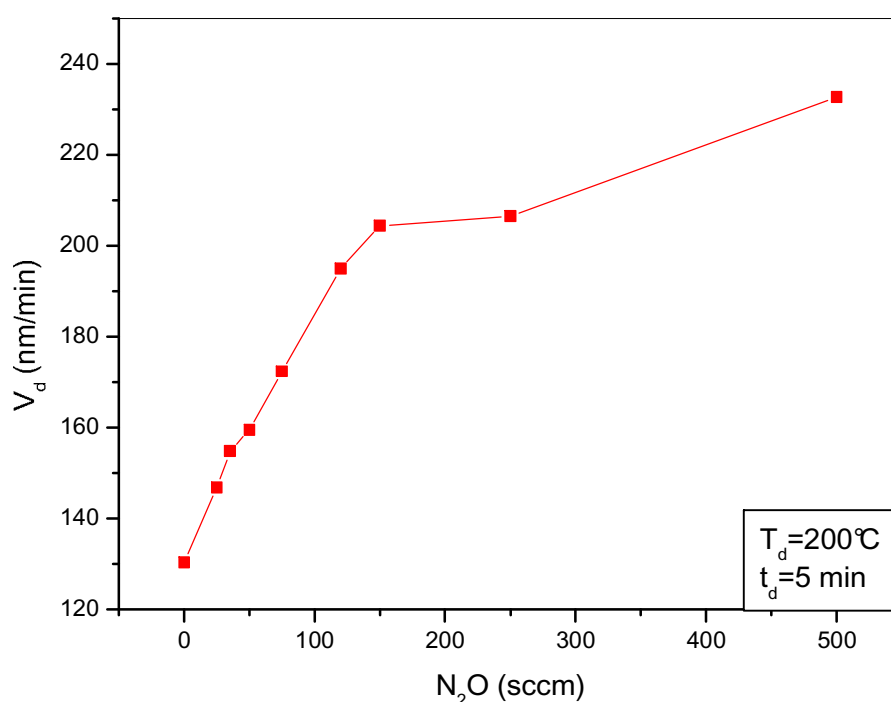


Fig. III.5 : Variation de la vitesse de déposition des films minces de SiO_xN_y en fonction du débit de gaz N_2O [13].

Cette figure montre que la vitesse de dépôt augmente avec accroissement du débit de gaz N_2O jusqu'à la valeur de 150 sccm. Ceci peut être dû, à la haute réactivité de l'oxygène avec le silane par rapport à l'ammoniac. A delà de cette valeur, la variation de la vitesse diminue, qui se manifeste par une saturation partielle des réactions chimiques dans la phase gazeuse : l'excès dans le débit de gaz de protoxyde d'azote (N_2O) peut être le responsable de la consommation entière de silane (SiH_4).

4.3. Fractions volumiques de SiO_2 et Si_3N_4

La figure (III.6), représente la variation des fractions volumiques de l'oxyde de silicium (SiO_2) et du nitrure de silicium (Si_3N_4) en fonction du débit de gaz N_2O . Cette figure montre une croissance graduelle de la fraction volumique de SiO_2 lorsque le débit de gaz N_2O augmente. Par contre, l'augmentation du débit de gaz N_2O est exprimée par la décroissance du pourcentage de la fraction volumique de Si_3N_4 dans les films élaborés. Ceci peut être lié, au remplacement progressif des atomes d'azote par ceux de l'oxygène. De plus, nous remarquons que le pourcentage de la fraction volumique de SiO_2 est de 0.86% (pourcentage n'est pas négligeable) pour un débit de gaz N_2O nul. Ceci peut être dû, à la présence de l'oxyde native, parce que les échantillons sont caractérisés par ellipsométrie après plusieurs mois de la date du dépôt et/ou du traitement du signal numérique de l'ellipsomètre.

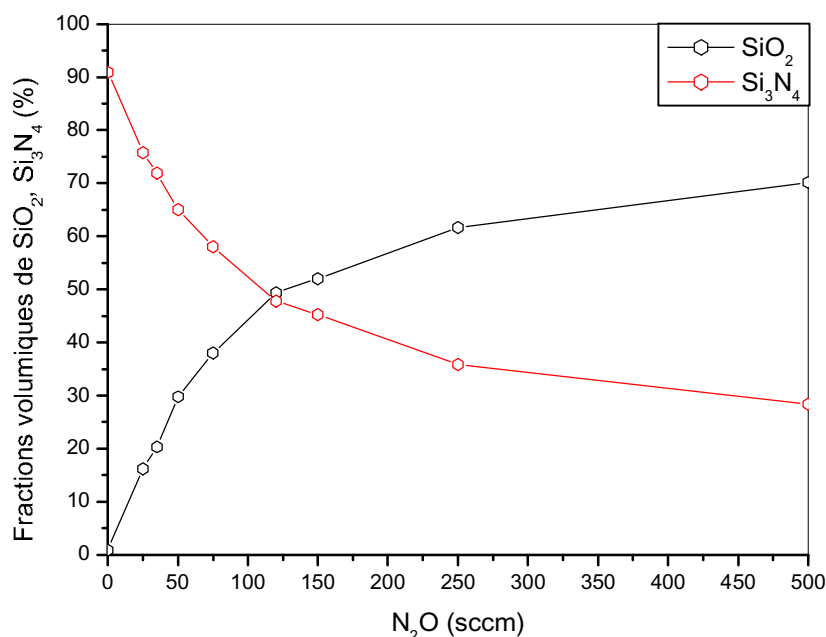


Fig. III.6 : Variation des fractions volumiques de SiO_2 et Si_3N_4 en fonction du débit de gaz N_2O [13].

4.4. Fraction volumique de l'hydrogène

La figure (III.7), illustre le pourcentage de la fraction volumique de l'hydrogène dans les films de SiO_xN_y en fonction du débit de gaz N_2O .

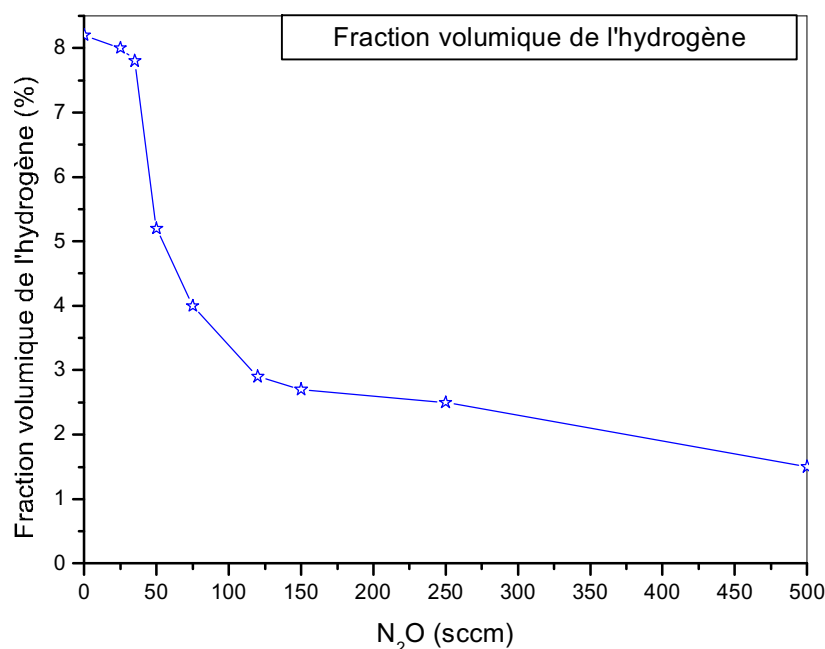


Fig. III.7 : Variation de la fraction volumique de l'hydrogène en fonction du débit de N_2O [13].

D'après cette figure, nous observons que la fraction volumique de l'hydrogène décroît graduellement de 8.2 % à 1.5 % lorsque le débit de gaz N_2O augmente de 0 à 500 sccm. Ce résultat peut être attribué à la substitution des atomes d'hydrogène par ceux d'oxygène pour créer les liaisons Si-O au lieu des liaisons Si-H [14,22-26].

4.5. Indices de réfraction des films

La figure (III.8), représente une superposition des profils de l'indice de réfraction (n) avec la longueur d'onde (λ) pour différents débits de gaz N_2O . Nous remarquons un déplacement graduel dans le profil de l'indice de réfraction du film de SiO_xN_y de profil de l'indice de réfraction de Si_3N_4 à celui de SiO_2 lorsque le débit de gaz N_2O augmente. Ceci peut être interprété par la croissance graduelle de l'incorporation de la phase SiO_2 dans les films de SiO_xN_y élaborés.

Le coefficient d'extinction étant près de zéro, nous obtenons directement l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde λ , à $\lambda = 830$ nm (Fig. III.9), l'indice de réfraction décroît avec l'augmentation de l'oxygène dans la composition du film de SiO_xN_y élaboré. A partir de cette courbe, l'indice de réfraction relative au nitrure de silicium est de l'ordre de 1.92, cette valeur est proche de la valeur théorique 2.02. Cet écart remarquable peut être

interprété par la présence des atomes d'hydrogène piégés et inhérents au processus PECVD (une fraction volumique considérable de l'hydrogène (8.2%)), par l'existence d'une couche d'oxyde natif très fine et par les erreurs attribuées aux mesures et aux calculs.

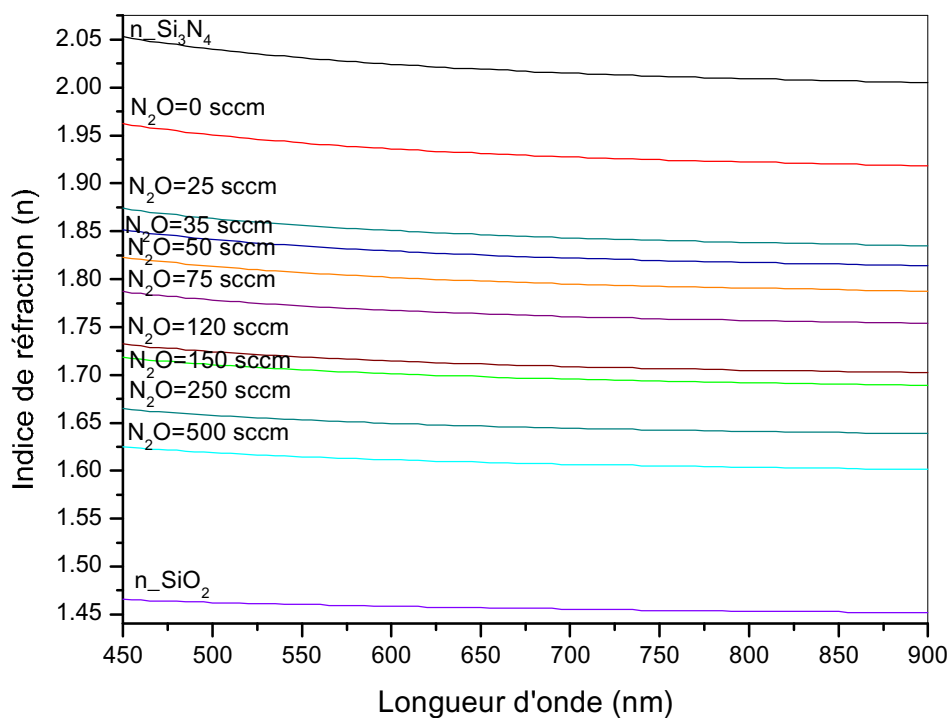


Fig. III.8 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde [13].

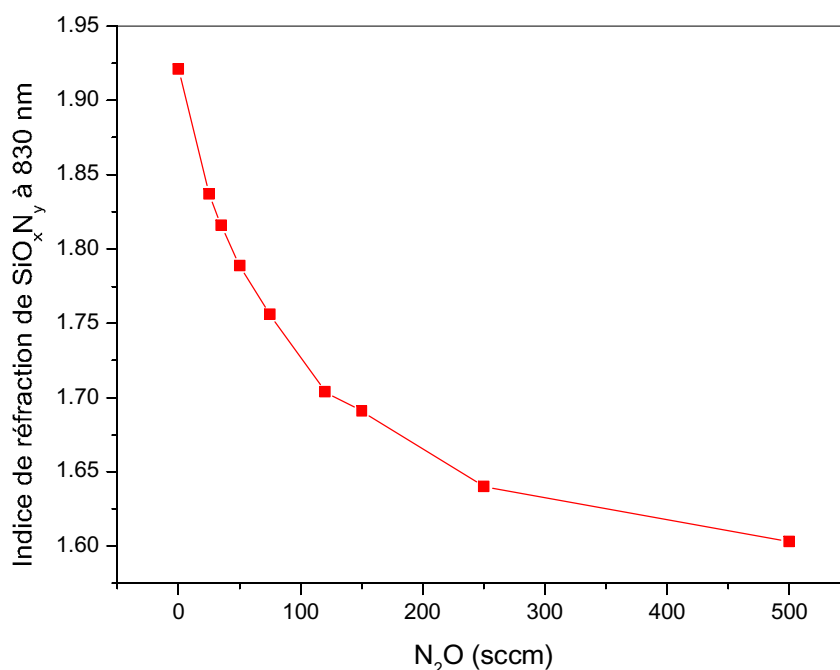


Fig. III.9 : Variation de l'indice de réfraction en fonction du débit de gaz N_2O [13].

Les valeurs de l'indice de réfraction du film de SiO_xN_y décroissent avec l'ajout du gaz N_2O . Ces valeurs s'approchent vers une valeur limite de 1,46 qui correspond à l'indice de réfraction du SiO_2 .

Notons que la présence de l'oxyde natif, de quelques angströms d'épaisseur, est négligeable par rapport à l'épaisseur du film étudié. Pour cela, nous n'avons pas pris en considération cette couche dans le modèle élaboré.

4.6. Stœchiométrie des films de SiO_xN_y

A partir des équations (III.7) et (III.8), nous pouvons déterminer les coefficients stœchiométriques $x = \text{O/Si}$ et $y = \text{N/Si}$ des films de SiO_xN_y en se basant sur le modèle de MG et les résultats obtenus par les mesures ellipsométriques. La figure (III.10) illustre, l'évolution des x et y des films de SiO_xN_y en fonction du débit de gaz N_2O . Les courbes montrent, que le pourcentage du rapport O/Si augmente graduellement lorsque le débit de gaz N_2O croît. Par contre, le pourcentage du rapport N/Si décroît progressivement avec l'ajout du débit de gaz N_2O . Ceci, peut être expliqué par la substitutions des atomes d'azote par ceux d'oxygène.

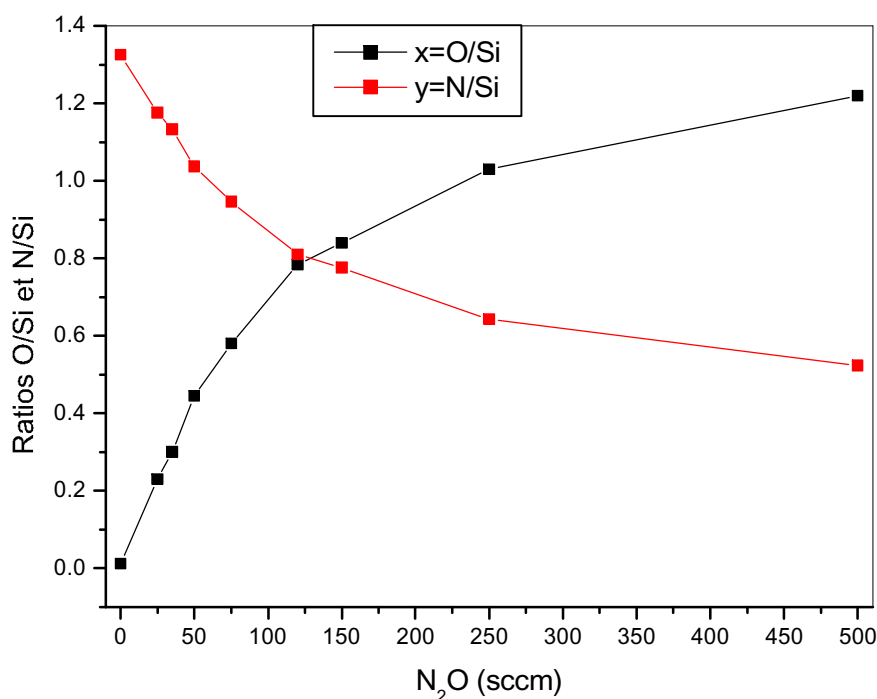


Fig. III. 10 : Variation de la stœchiométrie des films de SiO_xN_y en fonction du débit de gaz N_2O .

4.7. Comparaison des stœchiométries des films de SiO_xN_y obtenus par l'ellipsométrie et par l'RBS

Pour valider nos résultats théoriques issus de l'ellipsométrie, nous avons exploité des résultats des mesures de spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford ou RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) obtenus au sien du LAAS CNRS de Toulouse. Cette technique est une méthode de caractérisation de la composition atomique des films. L'échantillon à analyser est bombardé par un faisceau d'ions (Hélium en générale). Ces ions ayant une énergie d'accélération de quelques millions de l'électron volts E_0 , entrent en interaction coulombienne avec les électrons et les noyaux des atomes à détecter (cible), et sont rétrodiffusé par la suite avec un angle θ et une énergie KE_0 . Le facteur k appelé facteur cinématique est lié aux masses des noyaux incidents et cibles, ainsi qu'à θ . Le spectre RBS représente le nombre des ions rétrodiffusés en fonction de leur énergie. Les paramètres chimiques de la couche à analyser sont déterminés par simulation numérique du spectre expérimental [27-29].

Les figures (III.11 et III.12), illustrent l'évolution des pourcentages des fractions volumiques de SiO_2 et Si_3N_4 en fonction du débit de gaz N_2O obtenus par les deux méthodes (RBS et ellipsométrie). Pour plus de précision sur les mesures RBS, nous avons tracés les barres d'erreur. Lorsque le taux d'oxygène augmente, nous observons un bon accord entre $x=\text{O}/\text{Si}$ obtenu par ellipsométrie et RBS (fig. III.11) et les barres d'erreurs montrent une bonne précision. Donc, l'introduction de la fraction volumique de l'hydrogène dans la théorie de MG a donné des résultats fiables dans le ratio $x=\text{O}/\text{Si}$ et valide notre modèle théorique.

Par contre, nous trouvons un désaccord considérable sur les coefficients stœchiométrique $y=\text{N}/\text{Si}$ obtenu par les deux méthodes. Ces différences dans les courbes sont physiquement difficile a expliquer d'une part, et d'autre part, par cette méthode de caractérisation, quelques molécules peuvent s'échapper à travers le système de pompage et n'atteignent pas le détecteur RBS. Cependant, nous devons aussi prendre en considération les erreurs de mesures très importantes de l'RBS (estimé entre 10 et 40%) [13]. Dans ce cas, l'information est essentiellement qualitative plutôt que quantitative. De plus, par cette méthode les erreurs de calculs augmentent avec la contribution des atomes les plus légers. En effet, l'efficacité du détecteur RBS dépend du nombre atomique Z des atomes ciblés. Cette méthode est préférable pour l'analyse des atomes plus lourds.

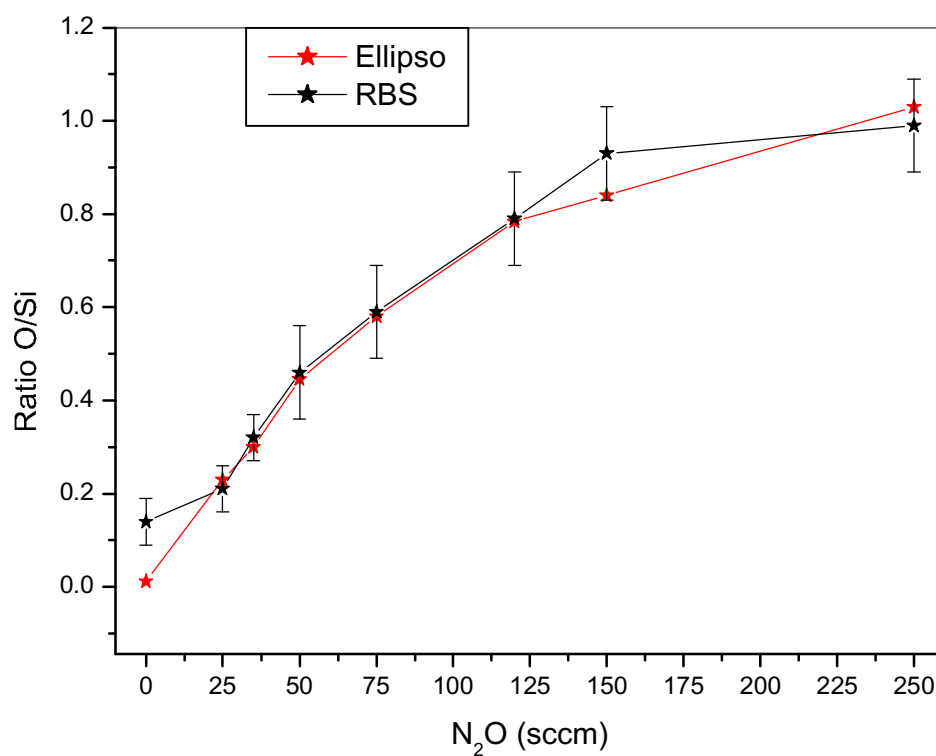


Fig. III.11 : Variation de la stœchiométrie O/Si en fonction du débit de N_2O [13].

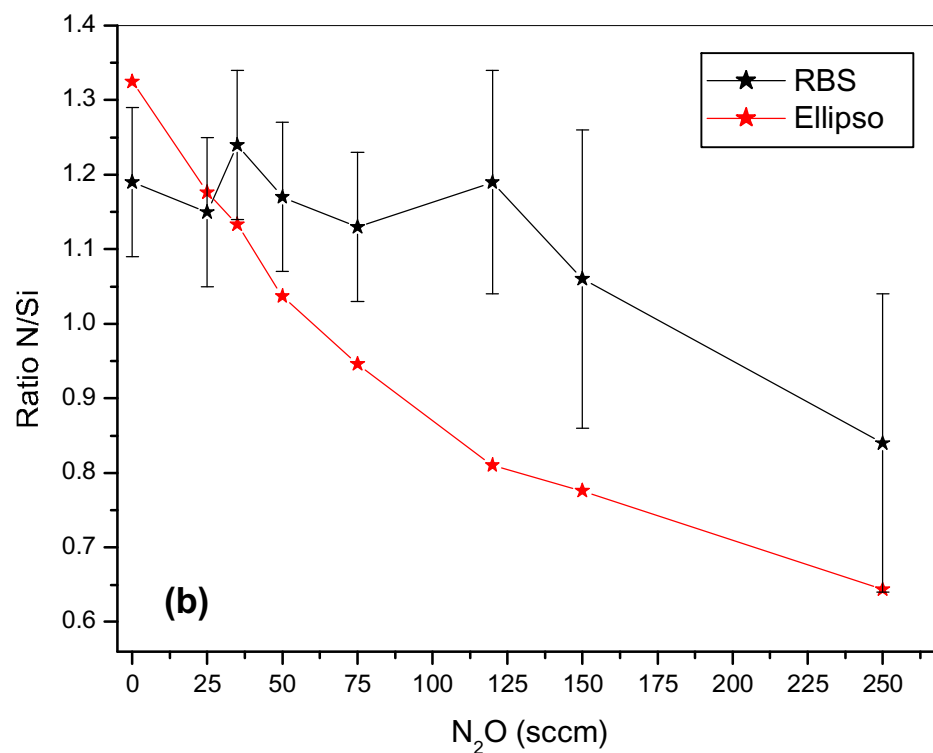


Fig. III.12 : Variation de la stœchiométrie N/Si en fonction du débit de gaz N_2O [13].

5. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons extrait les différents paramètres des films d'oxynitride de silicium élaborés par PECVD. Ensuite, nous avons étudié en détail l'effet du débit de gaz N_2O sur les propriétés optiques et compositionnelles des films de SiO_xN_y tels que l'indice de réfraction, l'épaisseur et la stœchiométrie,...en utilisant l'ellipsométrie spectroscopique. Nous avons montré que la structure du film déposé peut être décrite par un mélange des trois phases SiO_2 , Si_3N_4 et de H_2 où vide incorporées dans une phase à amorphe de SiO_xN_y . Les résultats obtenus ont montré que les pourcentages des fractions volumiques SiO_2 , Si_3N_4 et H_2 dans les films d'oxynitride de silicium hydrogéné et ainsi leurs stœchiométries dépendent du débit de protoxyde d'azote (N_2O). De plus, l'indice de réfraction a varié de 1.92 à 1.60 lorsque le débit de N_2O augmente de 0 à 500 sccm. Les analyses ellipsométrique sont montré également que la composition chimique du film de SiO_xN_y progresse de nitrure de silicium à d'oxynitride de silicium proche à l'oxyde de silicium.

Enfin, nous avons validé notre modèle à travers une comparaison de nos résultats ellipsométriques avec ceux obtenus par les mesures RBS.

6. BIBLIOGRAPHIE

- [1] **J. Rivory**, “*Characterization of inhomogeneous dielectric films by spectroscopic ellipsometry*”, Thin Solid Films, Vol. 313-314, 1998, pp 333-340.
- [2] **H. Fujiwara**, “*Spectroscopic ellipsometry principles and applications*”, John Wiley & Sons Ltd The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England, 2007.
- [3] **K. Polikreti, C. Christofides**, “*Spectroscopic ellipsometry as a tool for the optical characterization and ageing studies of varnishes used in Post-Byzantine icon reconstructions*”, Journal of Cultural Heritage, Vol. 7, 2006, pp. 30-36.
- [4] **Y-S. Lai, J.S. Chen**, “*Spectroscopic ellipsometry study on the structure of $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{Si}$ gate dielectric stacks*”, Thin Solid Films, Vol. 420-421, 2002, pp. 117-121.
- [5] **S. Kohli, J. Theil, P. McCurdy, P. Dipppo, R. Ahrenkiel, C. Rithner, P. Dorhout**, “*Spectroscopic ellipsometry and photoluminescence measurements of as-deposited and annealed silicon rich oxynitride films*”, Thin Solid Films, Vol. 516, 2008, pp. 4342-4350.
- [6] **S.H. Mohamed**, “*FTIR and spectroscopic ellipsometry investigations of the electron beam evaporated silicon oxynitride thin films*”, Physica B, Vol. 406, 2011, pp. 211-215.
- [7] **R. Radoi, C. Gherasim, M. Dinescu**, “*Characterisation of laser ablated silicon oxynitride thin films*”, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 286, 1999, pp 309-312.
- [8] **A. Mahdjoub, L. Zighed**, “*New designs for graded refractive index antireflection coatings*”, Thin Solid Films, Vol. 478, 2005, pp. 299-304.
- [9] **B. Hajji, P. Temple-Boyer, F. Olivieâ, A. Martinez**, “*Electrical characterisation of thin silicon oxynitride films deposited by low pressure chemical vapour deposition*”, Thin Solid Films, Vol. 354, 1999, pp. 9-12.
- [10] **J. Viard, R. Berjoan & J. Durand**, “*Composition-density Refractive and Index Relations in PECVD Silicon Oxynitrides Thin Films*”, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 17, 1997, pp. 2001-2005.
- [11] **P.G. Snyder, Y.M. Xisng, & J.A. Wssllarn**, “*Graded refractive index silicon oxynitride thin film characterized by spectroscopic ellipsometry*”, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 4, 1992, pp. 1462-1466.
- [12] **W. R. Knolle**, “*Correlation of refractive index and silicon content of silicon oxynitride films*”, Thin Solid Films, Vol. 168, 1989, pp. 123-132.
- [13] **R. Mahamdi, M. Boulesbaa, L. Saci, F. Mansour, C. Molliet, M. Collet and P. Temple-Boyer**, “*Ellipsometric and RBS studies of SiO_xN_y films elaborated by PECVD*”, J. Nanosci. Nanotechnol, Vol. 11, 2011, pp. 9118-9122.

- [14] **R. Mahamdi, L. Saci, F. Mansour, C. Molliet, P. Temple-Boyer and E. Scheid**, “*Physico-chemical properties of SiO_xN_y thin films*”, Int. J. Nano and Biomaterials, Vol. 2, 2009, pp. 347-353.
- [15] **E.D. Palik**, “*Handbook of optical constants of solids*”, ed. Academic Press Handbook Series, Orlando, 1985.
- [16] **B. Hajji**, “*Réalisation technologique des capteurs ESFET : étude des oxynitrures de silicium an tant que grille ionosensible*”, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 1999.
- [17] **P. Temple Boyer**, “*Nouveau procédés d’obtention d’oxynitride de silicium*” Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse France, 1995.
- [18] **J.A. Nelder, R. Mead**, “*A simplex method for function minimization*”, Computer Journal, Vol 7, 1965, pp 308-313.
- [19] **S. Callard, A. Gagnaire, J. Josephu**, “*Characterization of graded refractive index silicon oxynitride thin films by spectroscopic ellipsométrie*”, Thin Solid Films, Vol. 313-314, 1998, pp. 384-388.
- [20] **A-S. Callard**, «*Elaboration et caractérisation de couches diélectriques pour l’optique* », Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Lyon, 1996.
- [21] **Y-M Xiong, P.G. Snyder, J.A. Woollam, G. A. Al-Jumaily, F. J. Gagliardi, E. R. Krosche**, “*Controlled index of refraction silicon oxynitride films characterized by variable angle spectroscopic ellipsometry*”, Thin solid films, Vol. 206, 1991, pp. 248-253.
- [22] **J.H. Lee, C.H. Jeong, J.T. Lim, V.A. Zavaleyev, S.J. Kyung, G.Y. Yeom**, “ *SiO_xN_y thin film deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition at low temperature using $\text{HMDS-O}_2\text{-NH}_3\text{-Ar}$ gas mixtures*”, Surface & Coatings Technology, Vol. 201, 2007, pp. 4957-4960.
- [23] **I. Pereyra, M.C.A. Fantini, M.I. Alayo, R.A.R. Oliveira, M. Ribeiro, W.L. Scopel**, “*Evidence of clusters size-dependent photoluminescence on silicon-rich silicon oxynitride films*”, Materials Science and Engineering B, Vol. 112, 2004, pp. 116–119.
- [24] **M.I. Alayo, I. Pereyra, W.L. Scopel, M.C.A. Fantini**, “*On the nitrogen and oxygen incorporation in plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) SiO_xN_y films*”, Thin Solid Films, Vol. 402, 2002, pp. 154-161.
- [25] **J. Dupuis, E. Fourmond, J.F. Lelièvre, D. Ballutaud, M. Lemiti**, “*Impact of PECVD SiON stoichiometry and post-annealing on the silicon surface passivation*”, Thin Solid Films, Vol. 516, 2008, pp.6954-6958.
- [26] **M.G. Hussein, K. Wörhoff, G. Sengo, A. Driessen**, “*Optimization of plasma-enhanced chemical vapor deposition silicon oxynitride layers for integrated optics applications*”, Thin Solid Films, Vol. 515, 2007, pp. 3779-3786.

- [27] **M. Saadaoui**, “*Optimisation des circuits passifs Micro-ondes suspendus sur Membrane diélectrique*”, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, 2005.
- [28] **M. Lamhamdi**, “*Développement d’outils d’analyse des matériaux pour l’étude du chargement des diélectriques : Application à la fiabilité des micro-commutateurs RF à actionnement électrostatique*”, thèse de doctorat, Université Toulouse III, Paul Sabatier, 2008.
- [29] **W. Bohne, J. Rohrich, A. Schopke, B. Selle, I. Sieber, W. Fuhs, A. del Prado, E. San Andres, I. Martil, G. Gonzalez-Diaz**, “*Compositional analysis of thin $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ films by heavy-ion ERDA, standard RBS, EDX and AES: a comparison*”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 217, 2004, pp. 237-245.

Chapitre IV

**Effet du traitement thermique sur les
paramètres ellipsométriques des films
de SiO_xN_y**

Effet du traitement thermique sur les paramètres ellipsométriques des films de SiO_xN_y

1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons présenter la caractérisation par ellipsométrie spectroscopique des films de SiO_xN_y recuits à différentes conditions afin d'étudier l'effet du traitement thermique sur les propriétés optiques et compositionnelles de ces films élaborés par la technique PECVD. De plus, nous exposons l'évolution de différents paramètres ellipsométriques tels que l'indice de réfraction, l'épaisseur, les fractions volumiques des constituants et la stœchiométrie de ces films en fonction des conditions de recuit.

2. DETAILS EXPERIMENTAUX

Les conditions d'élaboration et de traitement thermique des différents échantillons d'oxynitride de silicium sont déjà exposées dans le premier chapitre.

3. MODELISATION

Dans ce chapitre, nous poursuivons la même méthodologie citée au chapitre précédent (paragraphe 3) pour déterminer les paramètres ellipsométriques des films de SiO_xN_y recuits à différentes températures pour des taux variables de gaz allant de 0 à 500 sccm. En se basant sur les résultats obtenus par l'étude FTIR (chapitre 2) et vu le nombre important des débits de gaz N_2O , nous avons jugé nécessaire de regrouper nos films en trois série: l'une riche en azote (taux N_2O compris entre 0 et 50 sccm), la deuxième riche en oxygène (N_2O varie de 75 à 250 sccm) et la troisième très riche en oxygène (N_2O = 500 sccm).

4. RESULTATS ET DISCUSSION

4.1. Films riches en azote

4.1.1. Ajustement des spectres ellipsométriques expérimentaux et théoriques

Les figures (IV.1-4), illustrent un ajustement satisfaisant entre les spectres ellipsométriques expérimentaux et théoriques des films minces d'oxynitride de silicium riches en azote soumis à différentes températures de recuit. Les valeurs optimales des paramètres considérés dans notre modèle [1] sont déduites et discutés ultérieurement.

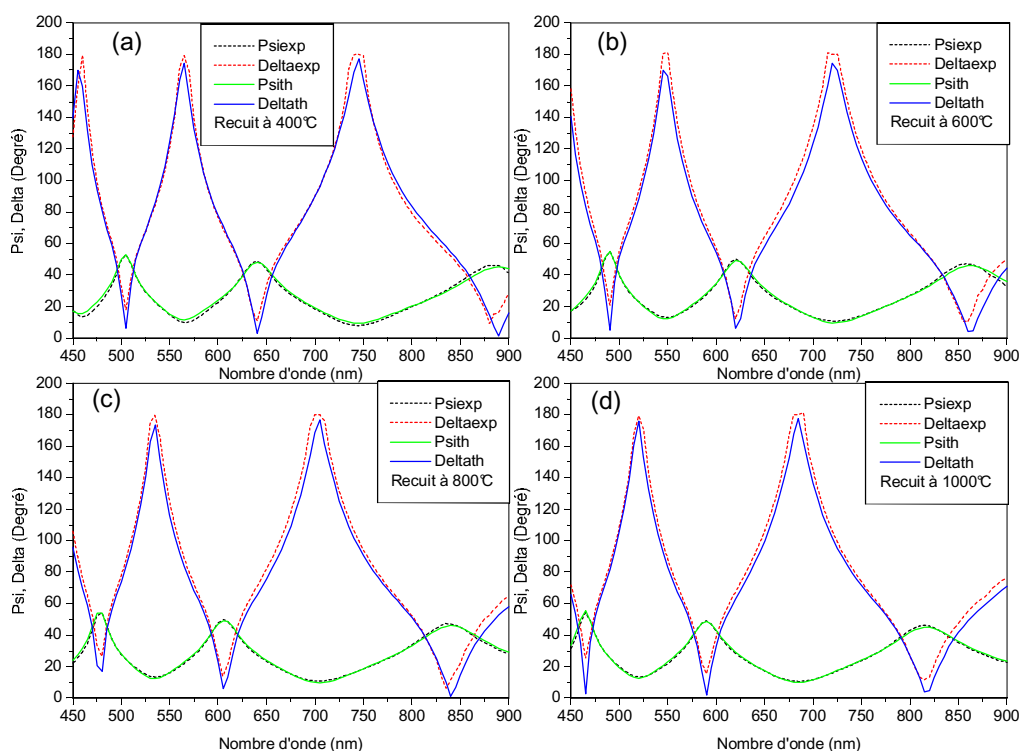


Fig. IV.1 : Superposition des spectres ellipsométriques théoriques et expérimentaux du film de SiO_xN_y ($\text{N}_2\text{O}=0$ sccm). (a) : $T=400^\circ\text{C}$, (b) : $T=600^\circ\text{C}$, (c) : $T=800^\circ\text{C}$, (d) : $T=1000^\circ\text{C}$.

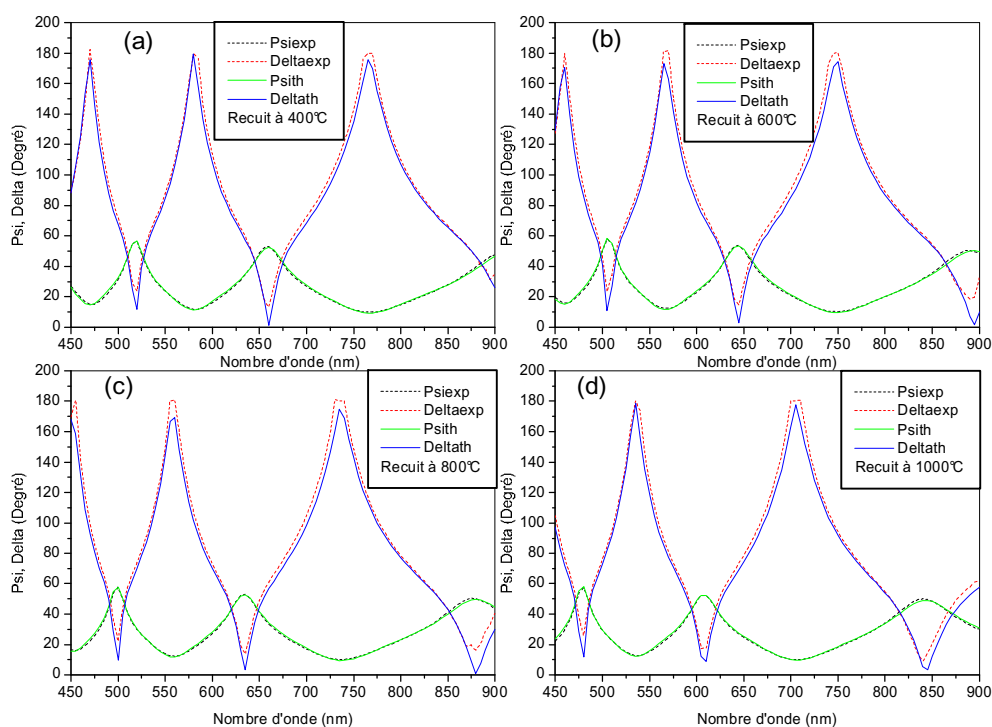


Fig. IV.2 : Superposition des spectres ellipsométriques théoriques et expérimentaux du film SiO_xN_y ($\text{N}_2\text{O}=25$ sccm). (a) : $T=400^\circ\text{C}$, (b) : $T=600^\circ\text{C}$, (c) : $T=800^\circ\text{C}$, (d) : $T=1000^\circ\text{C}$.

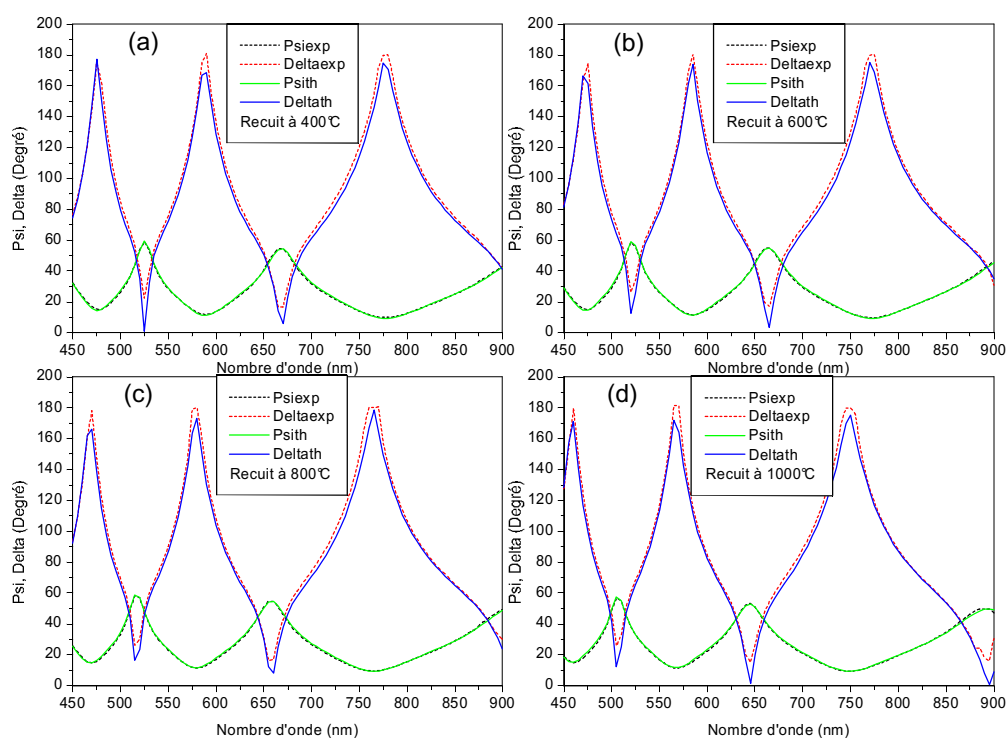


Fig. IV.3 : Superposition des spectres ellipsométriques théoriques et expérimentaux du film de SiO_xN_y ($\text{N}_2\text{O}=35$ sccm). (a) : $T=400^\circ\text{C}$, (b) : $T=600^\circ\text{C}$, (c) : $T=800^\circ\text{C}$, (d) : $T=1000^\circ\text{C}$.

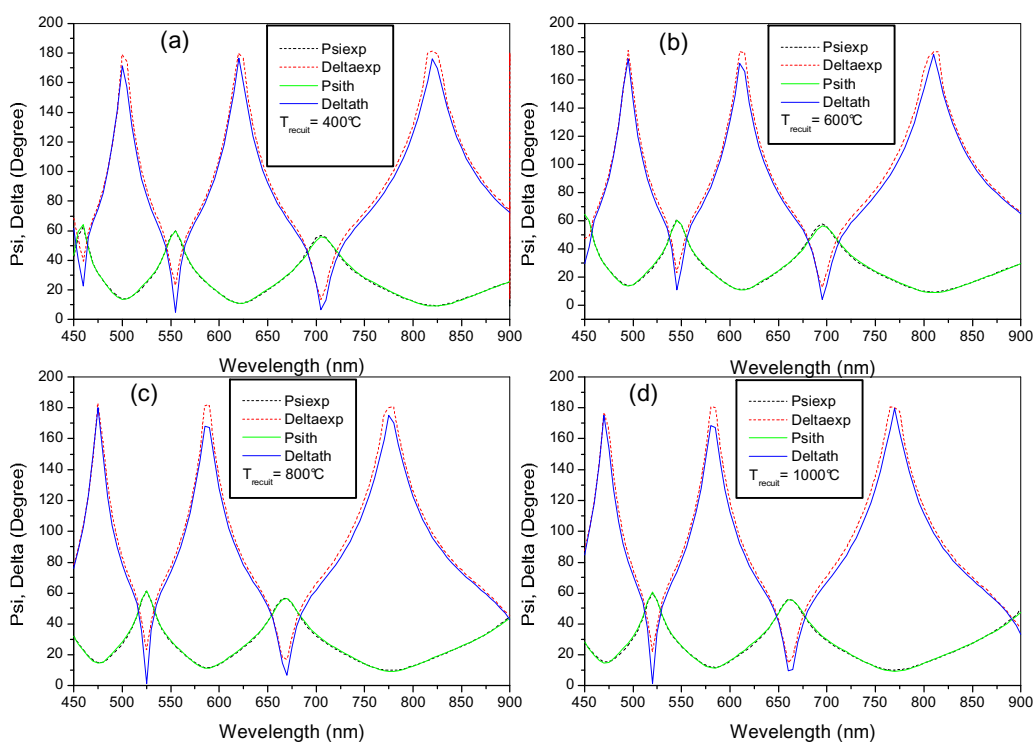


Fig. IV.4 : Superposition des spectres ellipsométriques théoriques et expérimentaux du film de SiO_xN_y ($\text{N}_2\text{O}=50$ sccm). (a) : $T=400^\circ\text{C}$, (b) : $T=600^\circ\text{C}$, (c) : $T=800^\circ\text{C}$, (d) : $T=1000^\circ\text{C}$.

4.1.2. Epaisseur et l'indice de réfraction des films

Les figures (IV.5-8), illustrent les variations de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des films SiO_xN_y riches en azote en fonction de la température de recuit. A partir de 400°C , nous remarquons que l'épaisseur des films décroît presque linéairement avec la croissance de la température de recuit. Ce résultat peut être expliqué par l'effet de la densification qui entraîne une disparition des micro-vides et/ou des atomes d'hydrogène dans le film. De plus, ces figures montrent aussi une décroissance de l'indice de réfraction des films pour un traitement thermique d'une température inférieure ou égale à 600°C . Ceci peut être expliqué par la disparition des atomes d'azote à travers la rupture des liaisons N-H [2-5] et la décomposition de Si-N [6] et l'exo-diffusion de l'azote hors les films [7]. Au-delà de 600°C , l'indice de réfraction croît graduellement avec le rétrécissement du film. Cette évolution peut être interprétée par le frittage [8-9] du matériau et la désorption de l'hydrogène (la diffusion de l'hydrogène hors les films durant le processus de recuit) [10]. Ces variations complexes, peuvent être interprétées de plus par l'inhomogénéité de couches déposées.

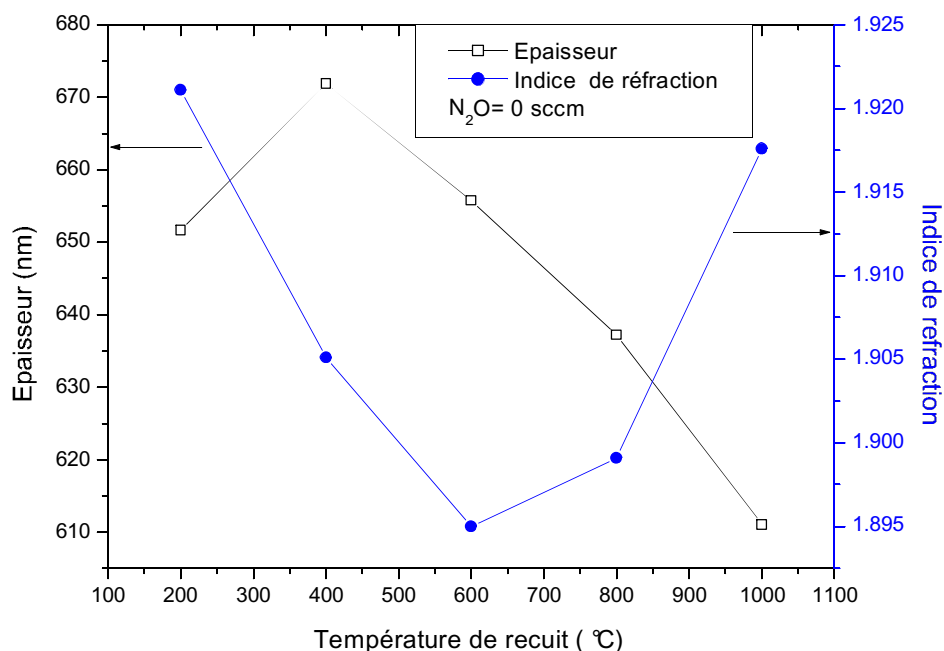


Fig. IV.5 : Variation de l'épaisseur et de l'indice de réfraction du film de SiO_xN_y ($\text{N}_2\text{O}=0$ sccm) en fonction de la température de recuit.

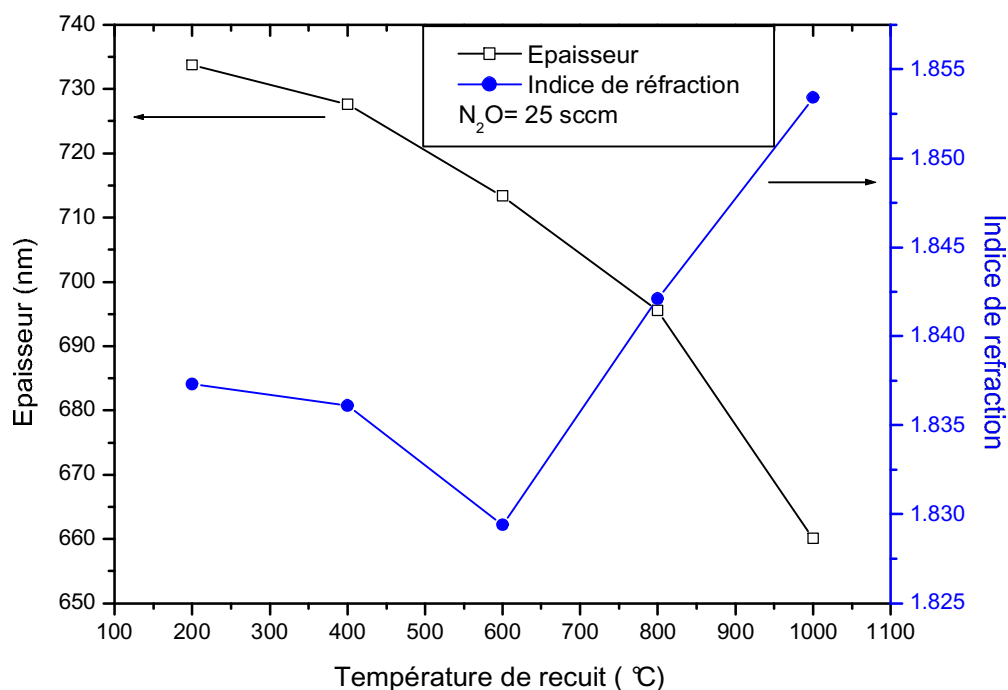


Fig. IV.6 : Variation de l'épaisseur et de l'indice de réfraction du film de SiO_xN_y ($\text{N}_2\text{O}=25$ sccm) en fonction de la température de recuit.

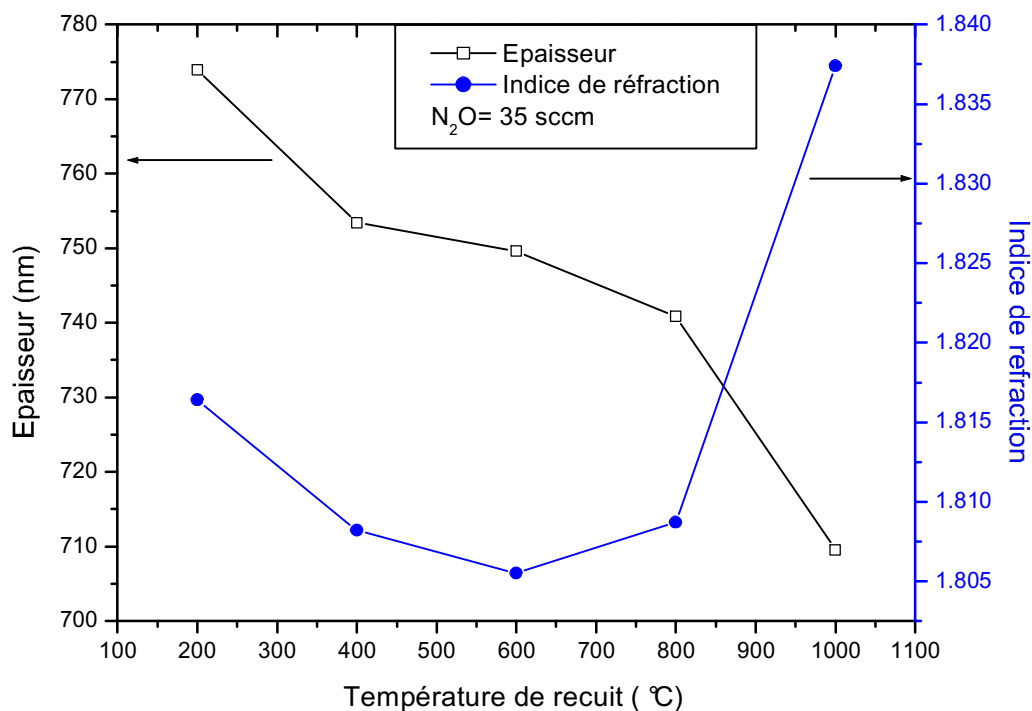


Fig. IV.7 : Variation de l'épaisseur et de l'indice de réfraction du film De SiO_xN_y ($\text{N}_2\text{O}=35$ sccm) en fonction de la température de recuit.

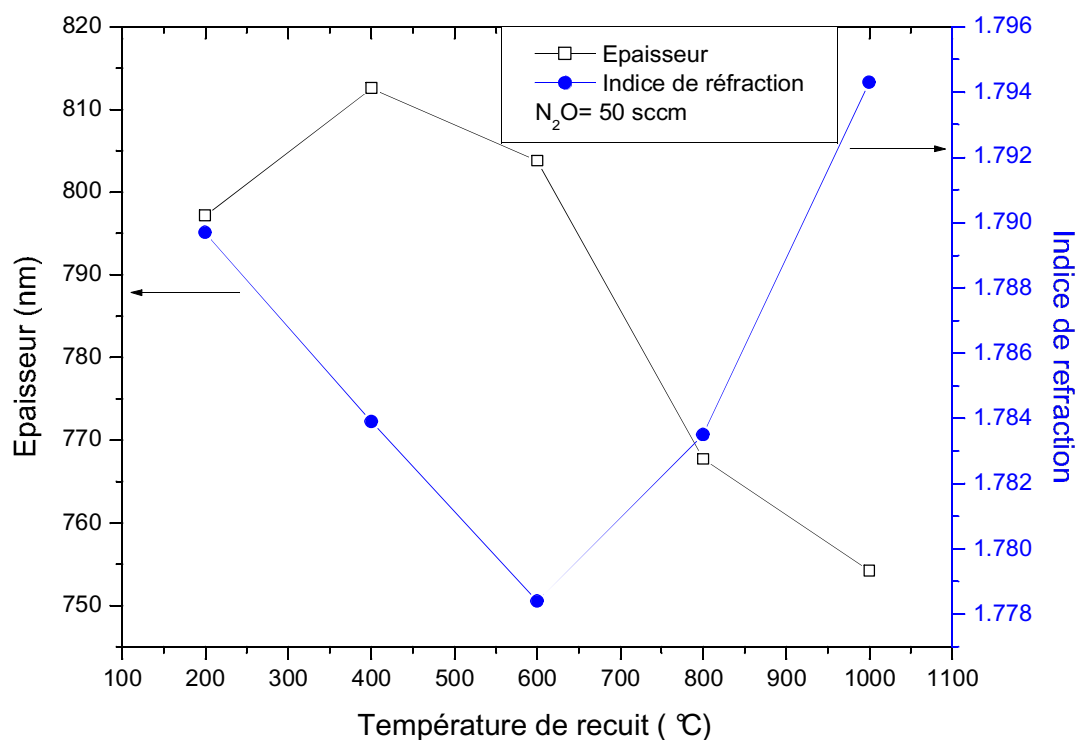


Fig. IV.8 : Variation de l'épaisseur et de l'indice de réfraction du film de SiO_xN_y ($\text{N}_2\text{O}=50$ sccm) en fonction de la température de recuit.

4.1.3. Fractions volumiques de SiO_2 et Si_3N_4 des films

Les figures (IV.9-12), représentent l'effet de la température de recuit sur les fractions volumiques de SiO_2 et Si_3N_4 . Ces figures montrent, une croissance graduelle de la fraction volumique de SiO_2 avec l'augmentation de la température de recuit. Par contre, une diminution de la fraction volumique de Si_3N_4 , est observée. Ceci peut être expliqué par une diffusion des atomes interstitiels d'oxygène vers les sites substitutionnels d'azote et d'hydrogène dans les liaisons Si-N et Si-H, respectivement. Notons que la fraction volumique de Si_3N_4 augmente légèrement à partir de 600°C de recuit. Ceci peut être dû à la désorption d'une quantité importante d'hydrogène hors des films et par conséquent une diminution de sa fraction volumique. Par contre, dans le cas des films déposés avec un taux de $\text{N}_2\text{O}=35$ sccm l'augmentation de la fraction volumique de Si_3N_4 est très remarquable à partir de la température de recuit 600°C. Ceci est très difficile à expliquer peut être un artefact de mesure ou l'inhomogénéité des couches élaborés.

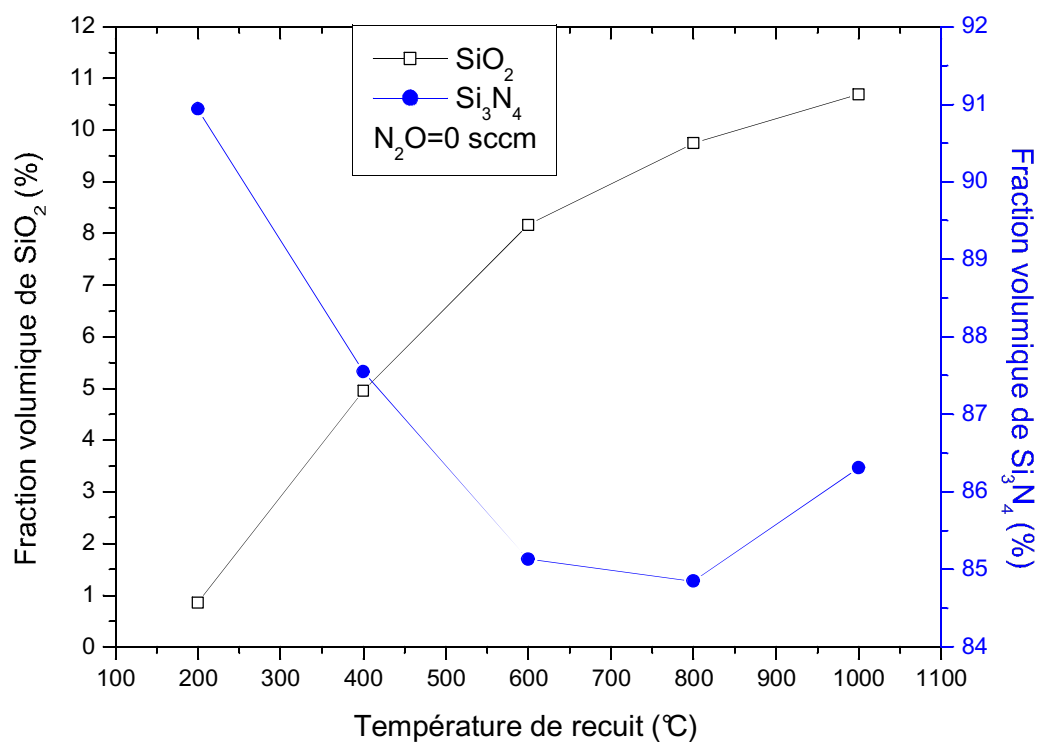


Fig. IV.9 : Variation des fractions volumiques de SiO_2 et Si_3N_4 de film ($\text{N}_2\text{O}=0$ sccm) en fonction de la température de recuit.

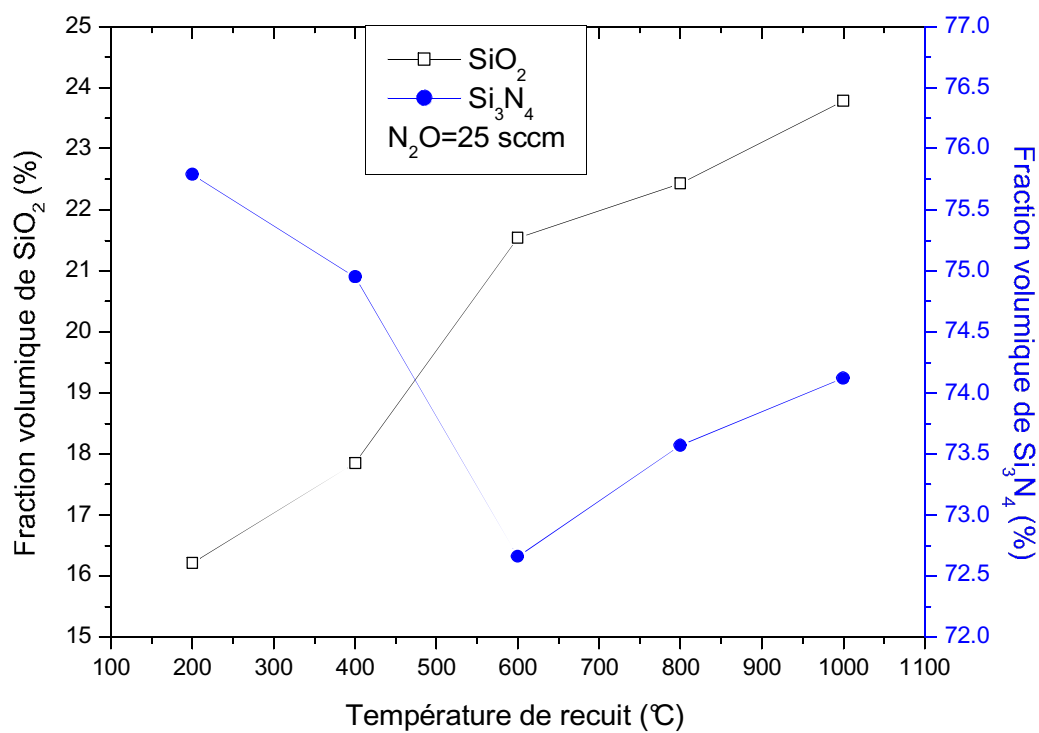


Fig. IV.10 : Variation des fractions volumiques de SiO_2 et Si_3N_4 de film ($\text{N}_2\text{O}=25$ sccm) en fonction de la température de recuit.

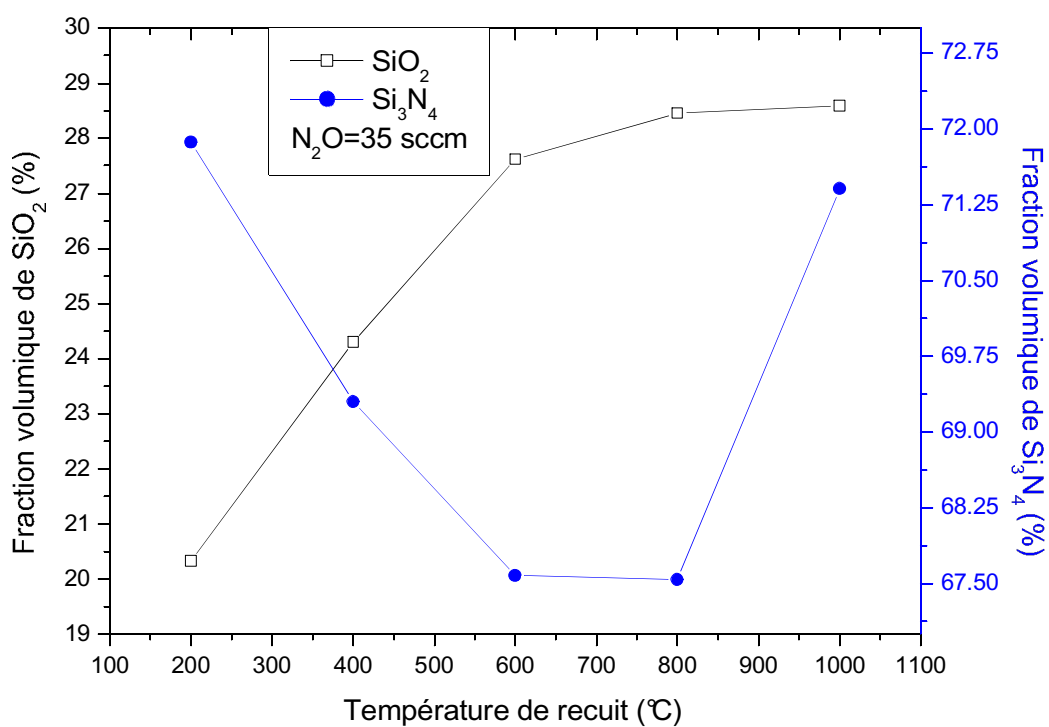


Fig. IV.11 : Variation des fractions volumiques de SiO_2 et Si_3N_4 de film ($\text{N}_2\text{O}=35$ sccm) en fonction de la température de recuit.

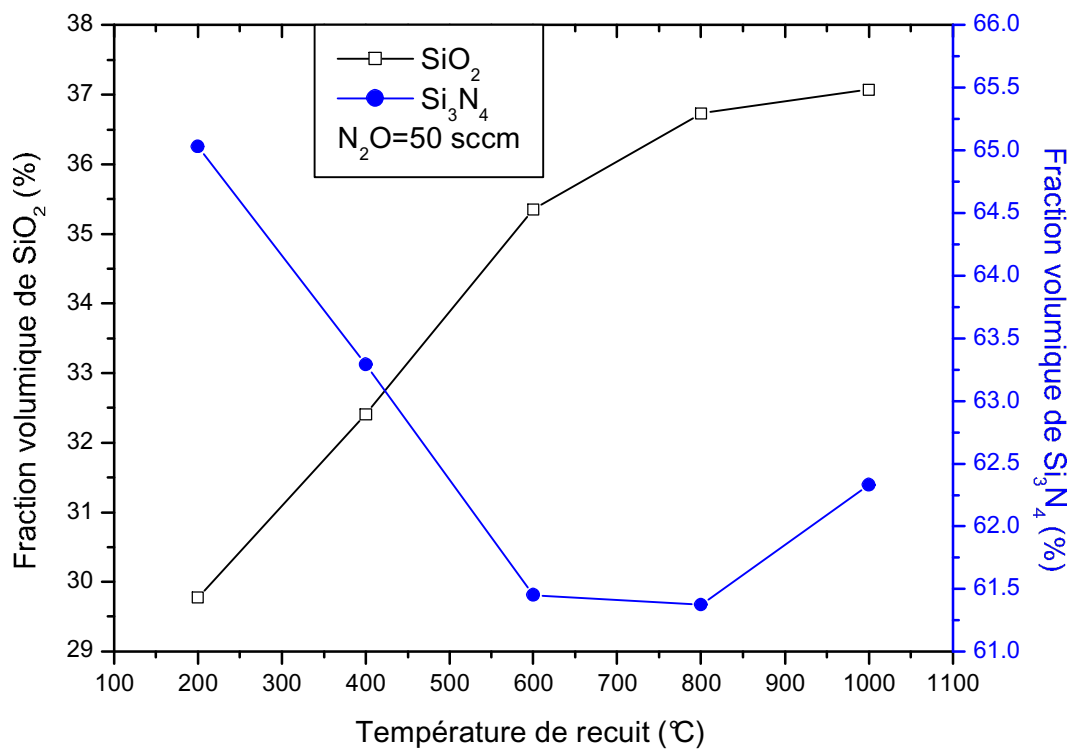


Fig. IV.12 : Variation des fractions volumiques de SiO_2 et Si_3N_4 de film ($\text{N}_2\text{O}=50$ sccm) en fonction de la température de recuit.

4.1.4. Fractions volumiques de H_2 des films

La variation de la fraction volumique de l'hydrogène dans les films riches en azote en fonction de la température de recuit est illustrée sur la figure (IV.13). Ces films peuvent être appelés des films d'oxynitride de silicium hydrogénés ou $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{H}$.

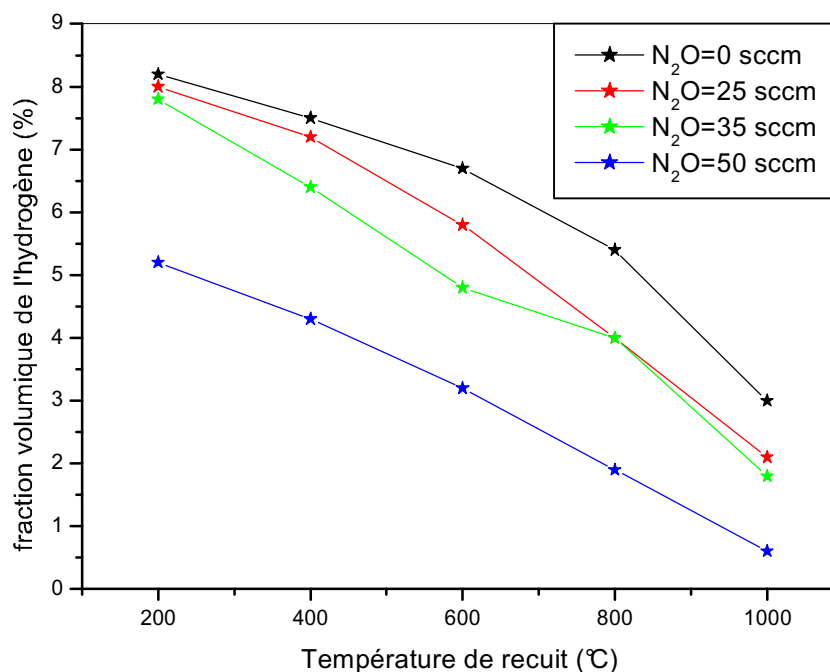


Fig. IV.13 : Evolution de la fraction volumique de H_2 en fonction de la température de recuit.

Les courbes tracées sur cette figure, montrent que la fraction volumique de l'hydrogène décroît progressivement avec l'augmentation de la température de recuit. Ce résultat peut être attribué à la rupture des liaisons hydrogénées (Si-H et N-H) [2-5] et l'exo-diffusion de l'hydrogène c'est-à-dire sa désorption.

4.1.5. Stœchiométrie des films

Nous illustrons sur les figures (IV.14-17), la variation de la stœchiométrie des films minces de SiO_xN_y riches en azote avec la température de recuit. D'après ces figures, nous observons, une augmentation du ratio $x=\text{O}/\text{Si}$ des films lorsque la température de recuit croît. Par contre, le ratio $y=\text{N}/\text{Si}$ diminue en fonction de l'augmentation de la température de recuit. Nous pouvons expliquer ceci, par la diffusion des atomes interstitiels d'oxygène vers les sites substitutionnels d'azote et d'hydrogène dans les liaisons Si-N et Si-H, respectivement.

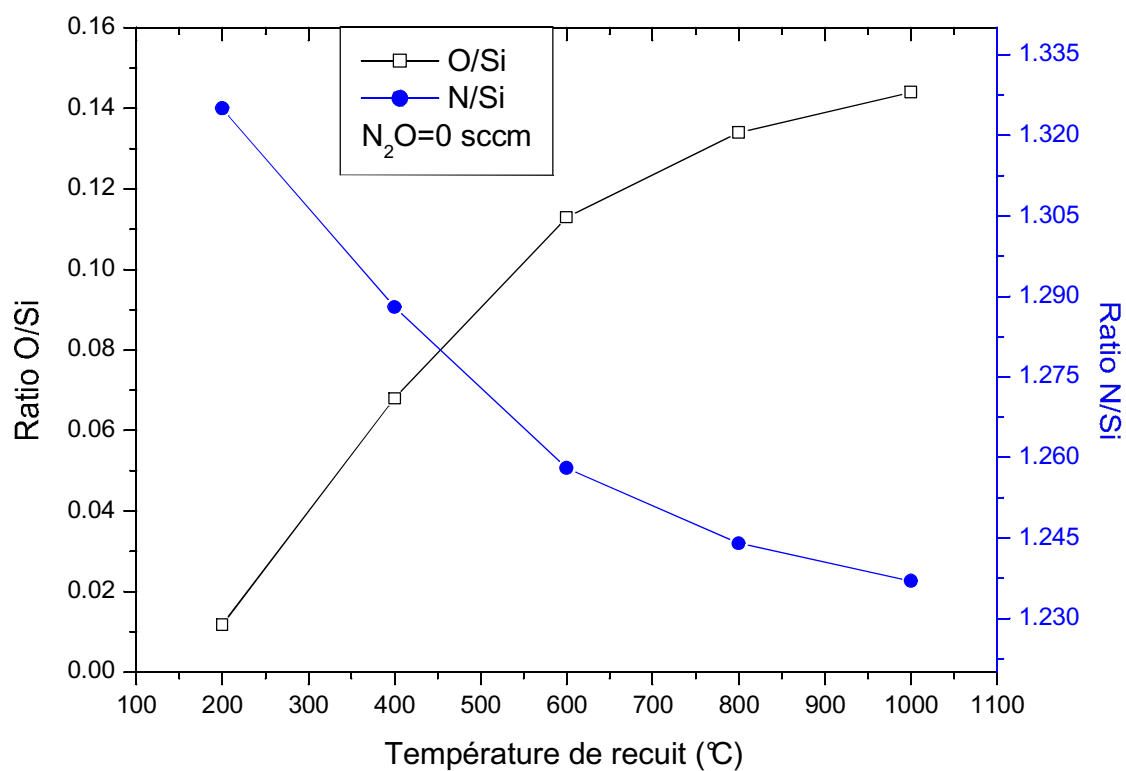


Fig. IV.14 : Variation de la stœchiométrie en fonction de la température de recuit ($\text{N}_2\text{O}=0$ sccm).

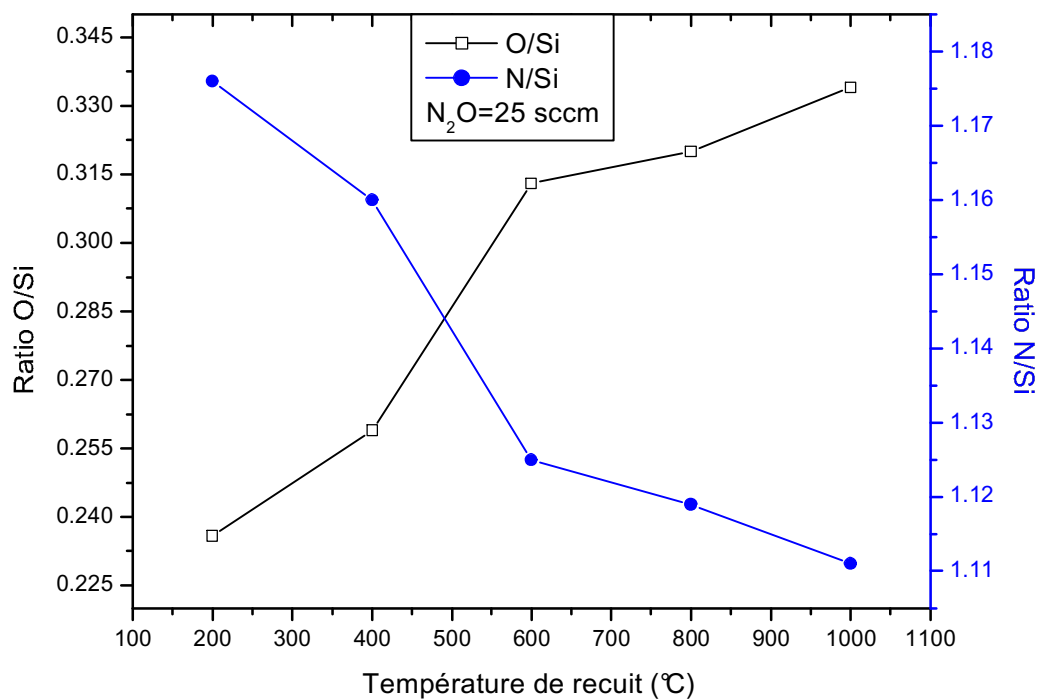


Fig. IV.15 : Variation de la stœchiométrie en fonction de la température de recuit ($\text{N}_2\text{O}=25$ sccm).

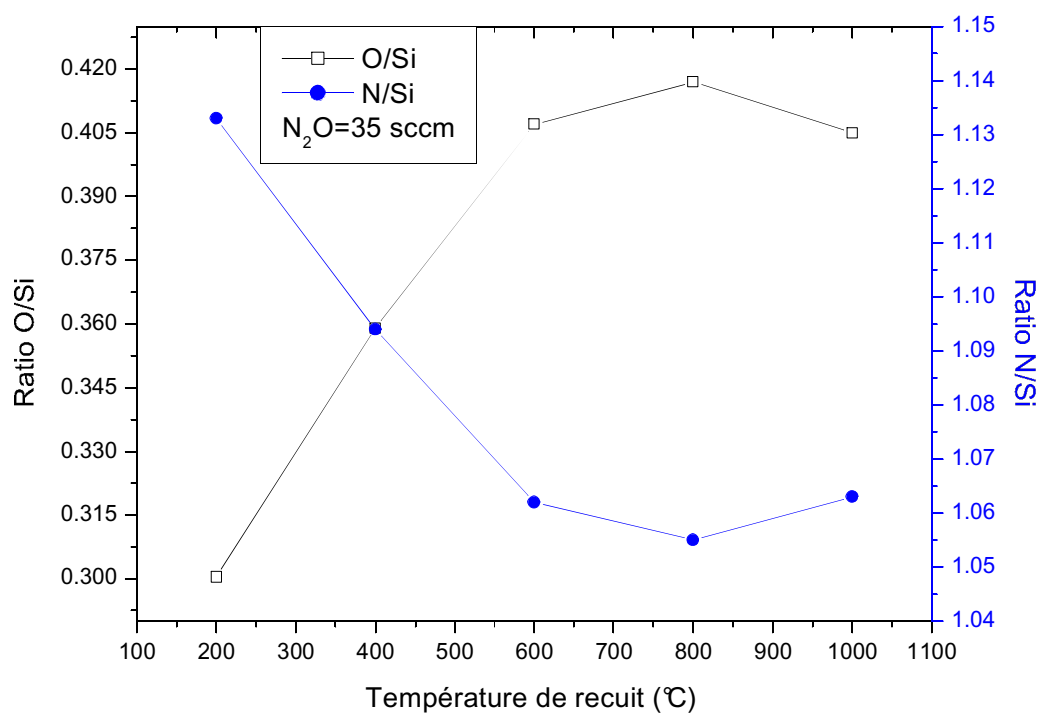


Fig. IV.16 : Variation de la stœchiométrie en fonction de la température de recuit ($\text{N}_2\text{O}=35$ sccm).

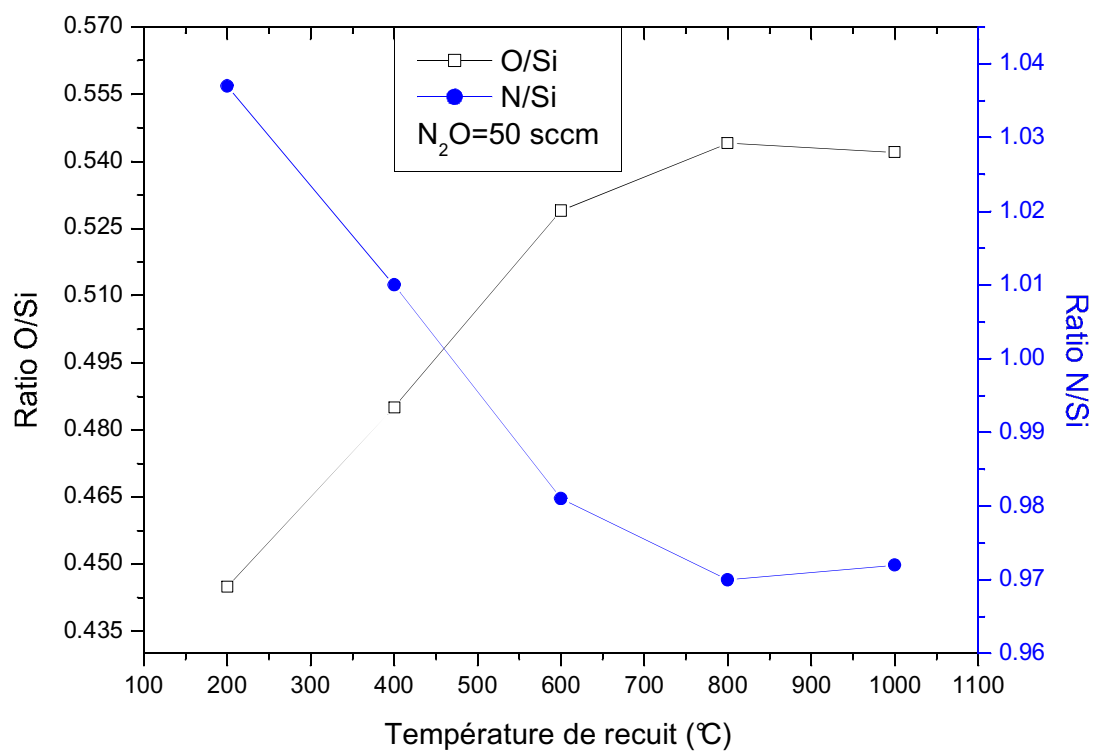


Fig. IV.17 : Variation de la stœchiométrie en fonction de la température de recuit ($\text{N}_2\text{O}=50$ sccm).

4.2. Films riches en oxygène

4.2.1. Ajustement des angles ellipsométriques expérimentaux et théoriques

La superposition des spectres ellipsométriques expérimentaux et théoriques obtenus après les divers recuits réalisés sur les films de SiO_xN_y riches en oxygène est illustrée sur les figures (IV.18-21). Ces figures montrent un bon ajustement entre les angles expérimentaux et ceux obtenus par le modèle de MG. Les différentes valeurs optimales des paramètres considérés de notre modèle sont déduites et discutés en fonction de la température de recuit.

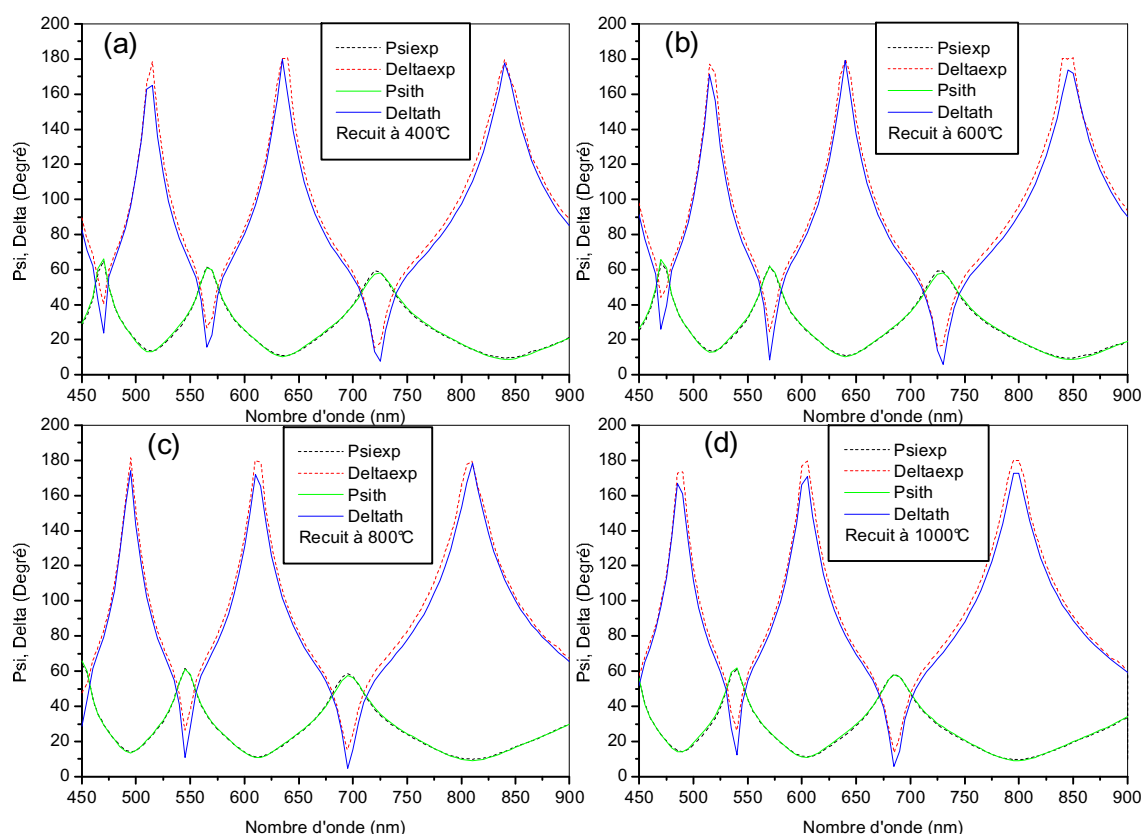


Fig. IV.18 : Superposition des spectres théoriques et expérimentaux du film ($\text{N}_2\text{O}=75$ sccm).
(a) : $T=400^\circ\text{C}$, (b) : $T=600^\circ\text{C}$, (c) : $T=800^\circ\text{C}$, (d) : $T=1000^\circ\text{C}$.

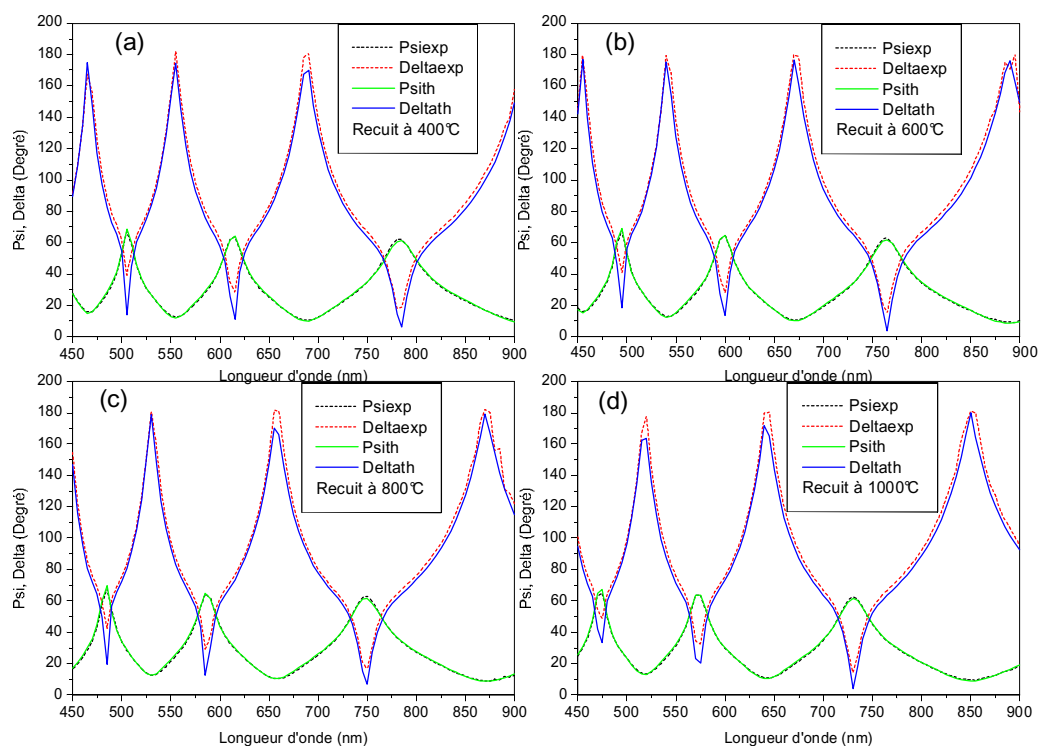


Fig. IV.19 : Superposition des spectres théoriques et expérimentaux du film ($N_2O=120$ sccm) (a) : $T=400^\circ\text{C}$, (b) : $T=600^\circ\text{C}$, (c) : $T=800^\circ\text{C}$, (d) : $T=1000^\circ\text{C}$.

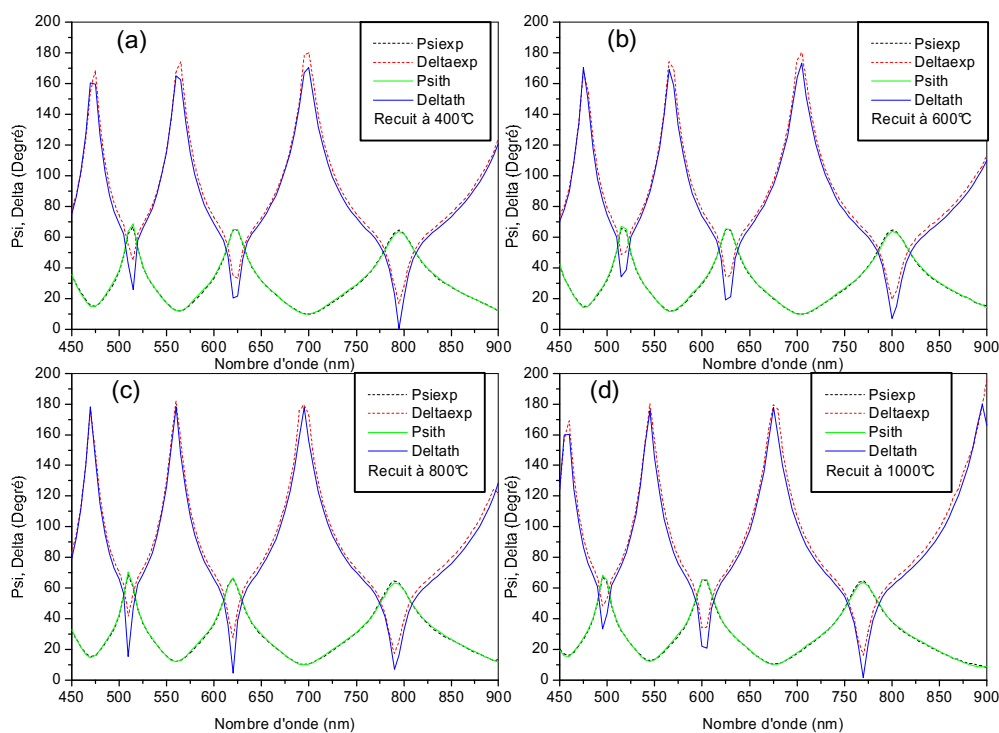


Fig. IV.20 : Superposition des spectres ellipsométriques théoriques et expérimentaux du film de SiO_xN_y ($N_2O=150$ sccm). (a) : $T=400^\circ\text{C}$, (b) : $T=600^\circ\text{C}$, (c) : $T=800^\circ\text{C}$, (d) : $T=1000^\circ\text{C}$.

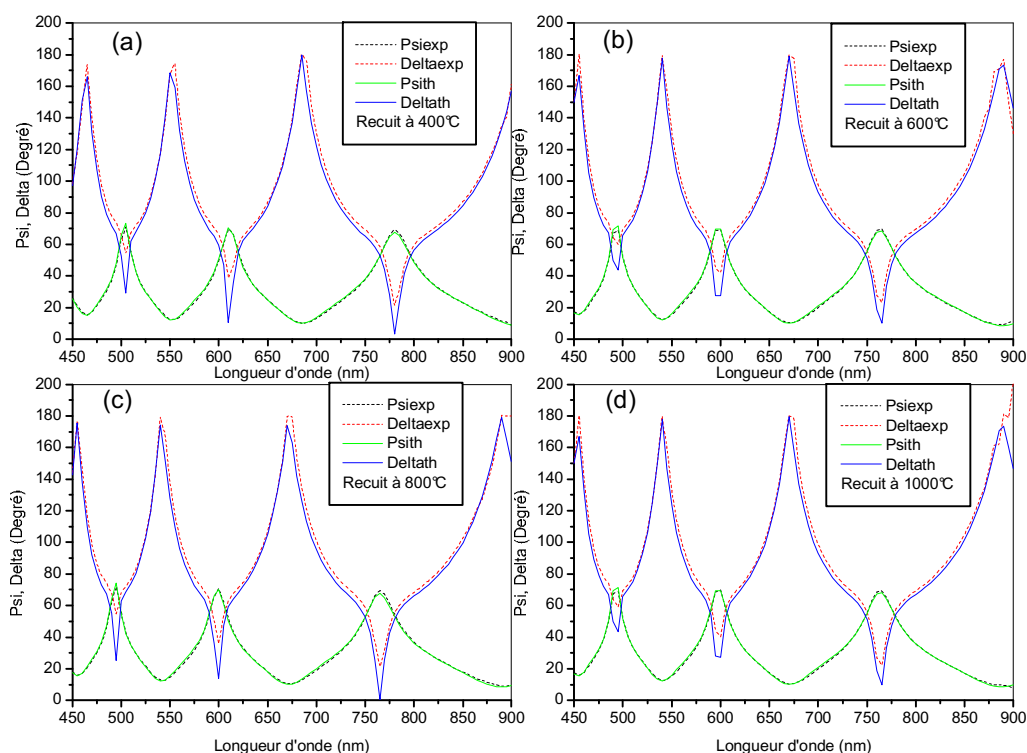


Fig. IV.21 : Superposition des spectres ellipsométriques théoriques et expérimentaux du film de SiO_xN_y ($\text{N}_2\text{O}=250$ sccm). (a) : $T=400^\circ\text{C}$, (b) : $T=600^\circ\text{C}$, (c) : $T=800^\circ\text{C}$, (d) : $T=1000^\circ\text{C}$.

4.2.2. Epaisseur et l'indice de réfraction des films

L'indice de réfraction et d'épaisseur des films minces de SiO_xN_y riches en oxygène obtenus après les divers recuits sont tracés en fonction de la température de recuit sur les figures (IV.22-25). Ces courbes montrent que les épaisseurs des différents films décroissent avec la croissance de la température de recuit. Ceci peut être expliqué par la densification des films à cause de la disparition des micro-vides et/ou les atomes d'hydrogène et d'azote. Cependant, pour un recuit inférieur à 600°C , l'indice de réfraction des films riches en oxygène décroît progressivement avec l'élévation de la température de recuit. Ceci peut être dû à la libération des atomes d'azote (à travers la rupture des liaisons N-H [2-5] et la décomposition de Si-N [6]) qui s'exo-diffuse ensuite hors des films. A partir de 600°C , l'indice de réfraction augmente graduellement avec le rétrécissement du film. Cette remarque peut être justifiée par le frittage du matériau [8-9].

Ces variations complexes, très difficiles à expliquer, peuvent être dues à l'inhomogénéité des couches déposées.

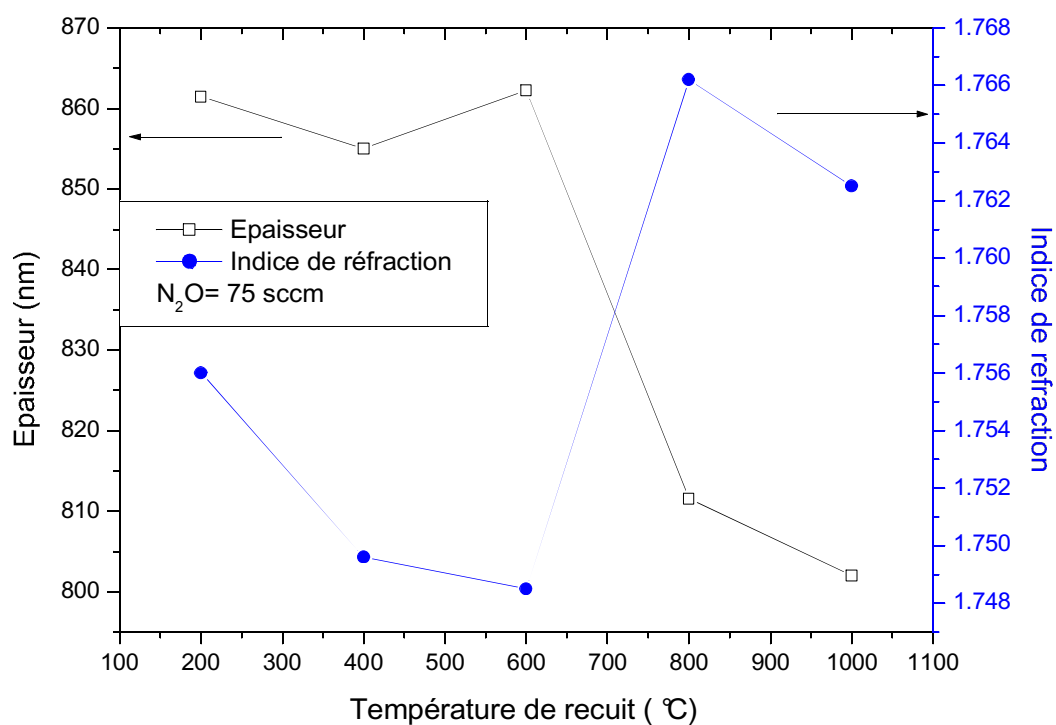


Fig. IV.22 : Variation de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des films de SiO_xN_y riches en oxygène en fonction du recuit.

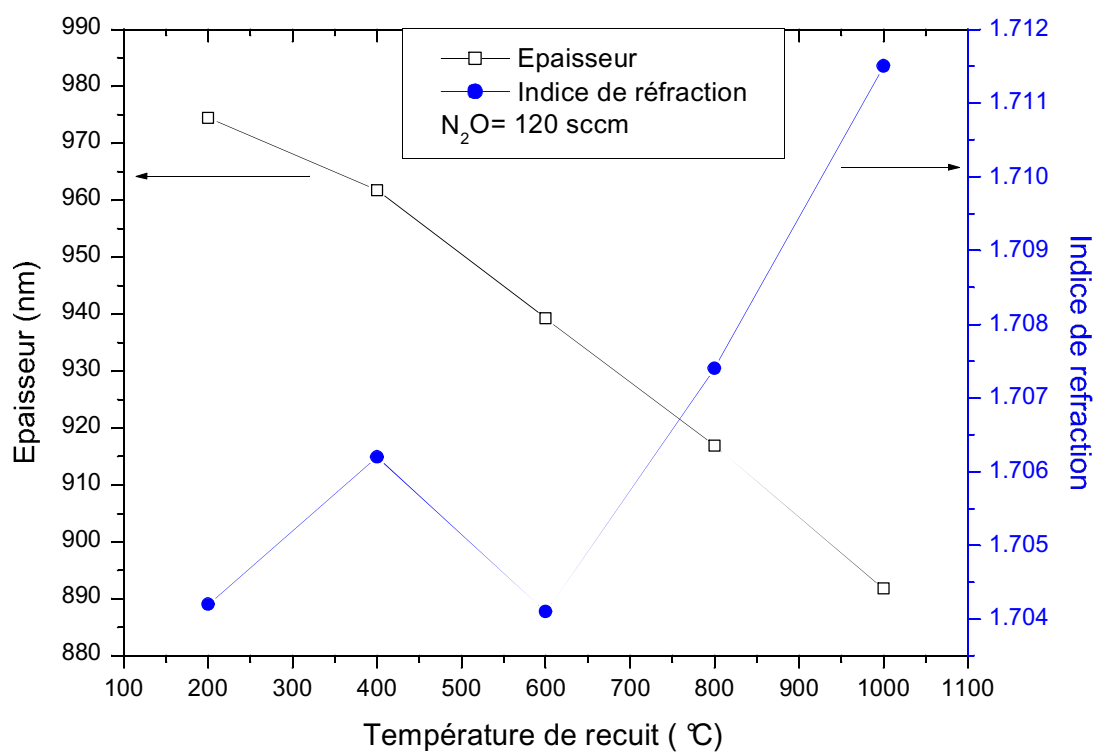


Fig. IV.23 : Variation de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des films de SiO_xN_y riches en oxygène en fonction du recuit.

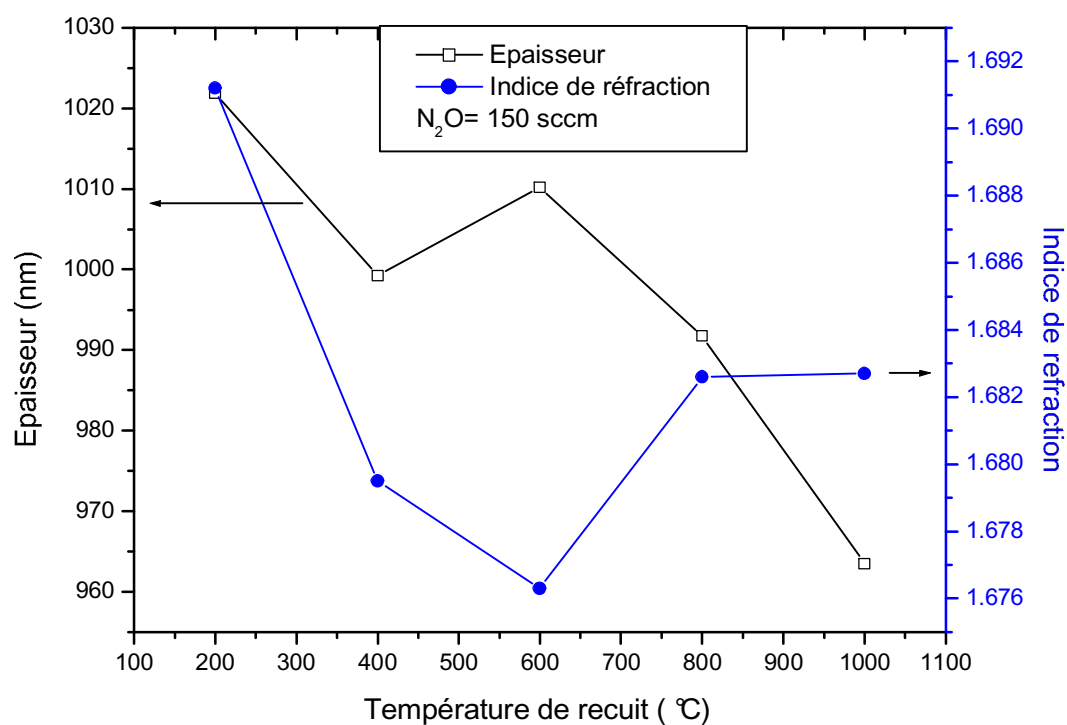


Fig. IV.24: Variation de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des films de SiO_xN_y riches en oxygène en fonction du recuit.

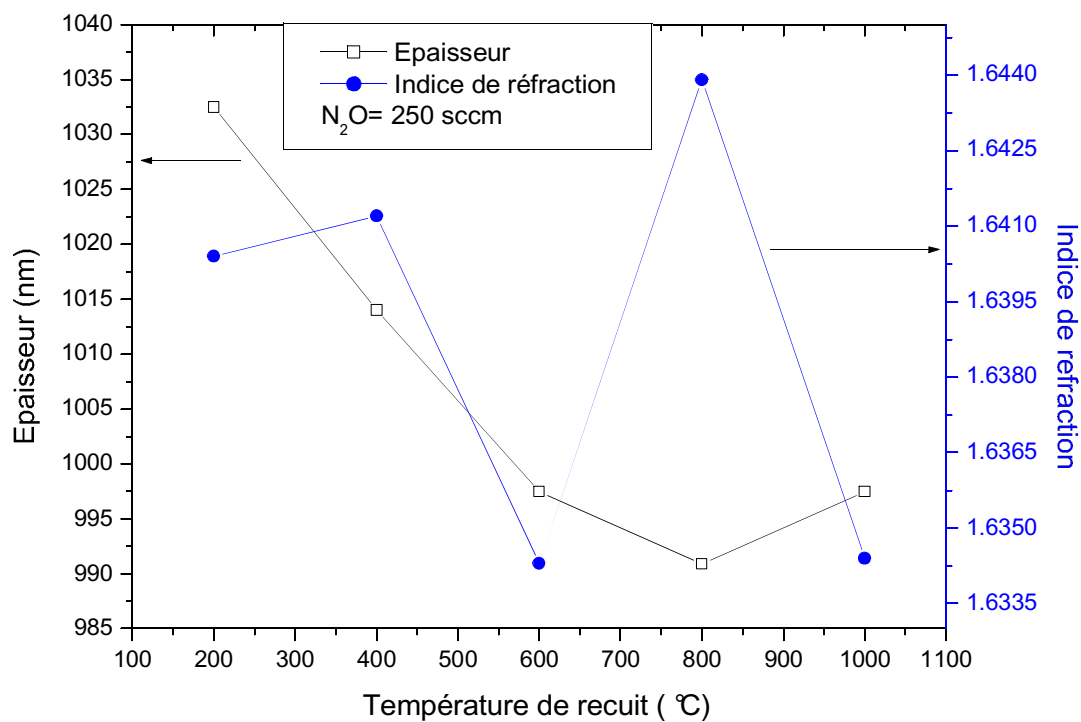


Fig. IV.25 : Variation de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des films de SiO_xN_y riches en oxygène en fonction du recuit.

4.2.3. Fractions de SiO_2 et Si_3N_4 des films

L'évolution des fractions volumiques SiO_2 et Si_3N_4 des films minces de SiO_xN_y riches en oxygène en fonction de la température de recuit est illustré sur les figures (IV.26-29). Nous remarquons que les fractions volumiques de SiO_2 croient progressivement avec l'élévation de la température de recuit. Par contre, une diminution des fractions volumiques de Si_3N_4 , est observée. Ceci peut être expliqué par, la diffusion des atomes interstitiels d'oxygène vers les sites substitutionnels des atomes d'azote et d'hydrogène dans les liaisons Si-N et Si-H.

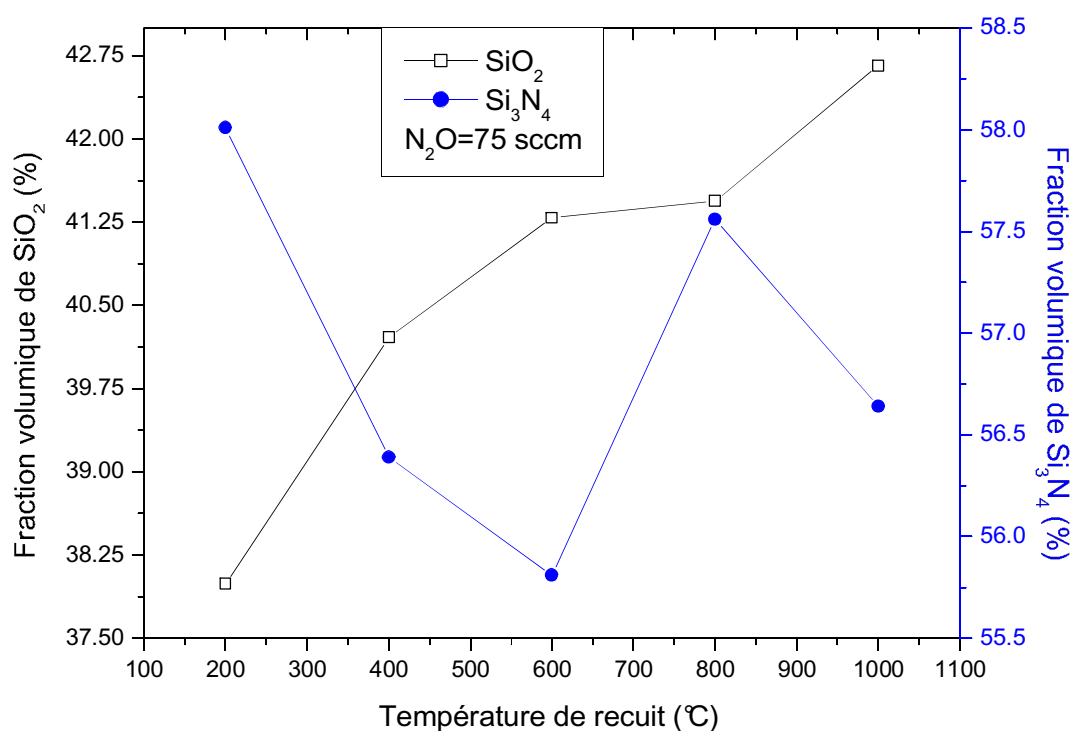


Fig. IV.26 : Variation des fractions volumiques de SiO_2 et Si_3N_4 des films riches en oxygène ($\text{N}_2\text{O}=75$ sccm) en fonction de la température de recuit.

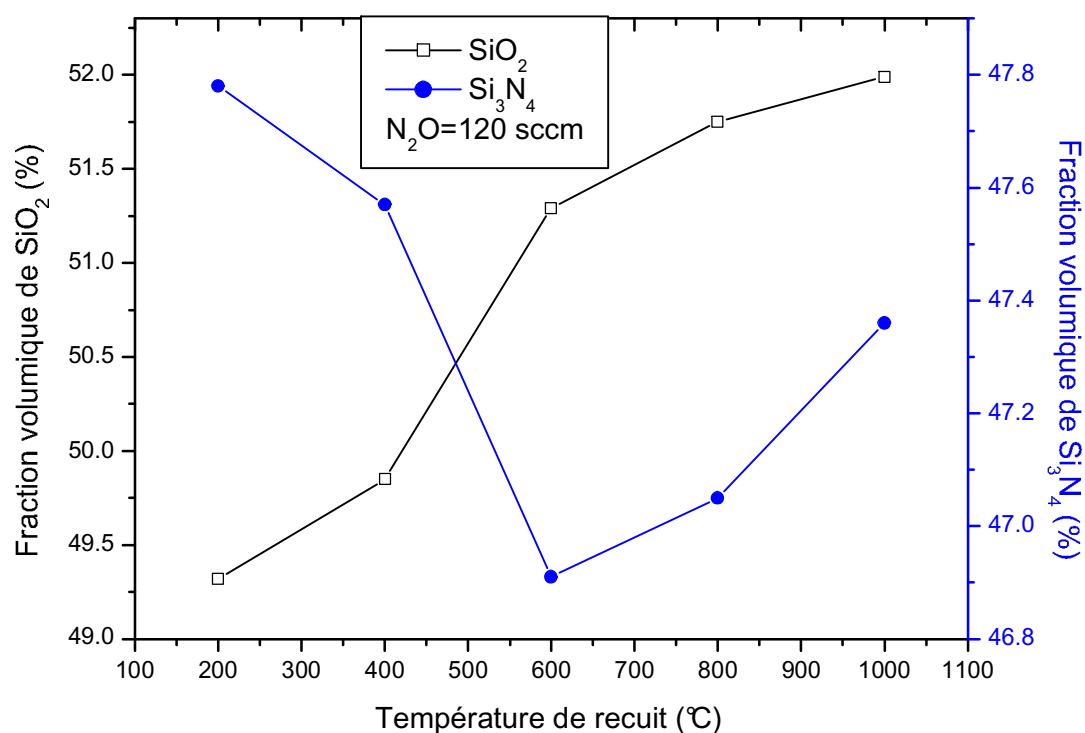


Fig. IV.27 : Variation des fractions volumiques de SiO_2 et Si_3N_4 des films riches en oxygène ($\text{N}_2\text{O}=120$ sccm) en fonction de la température de recuit.

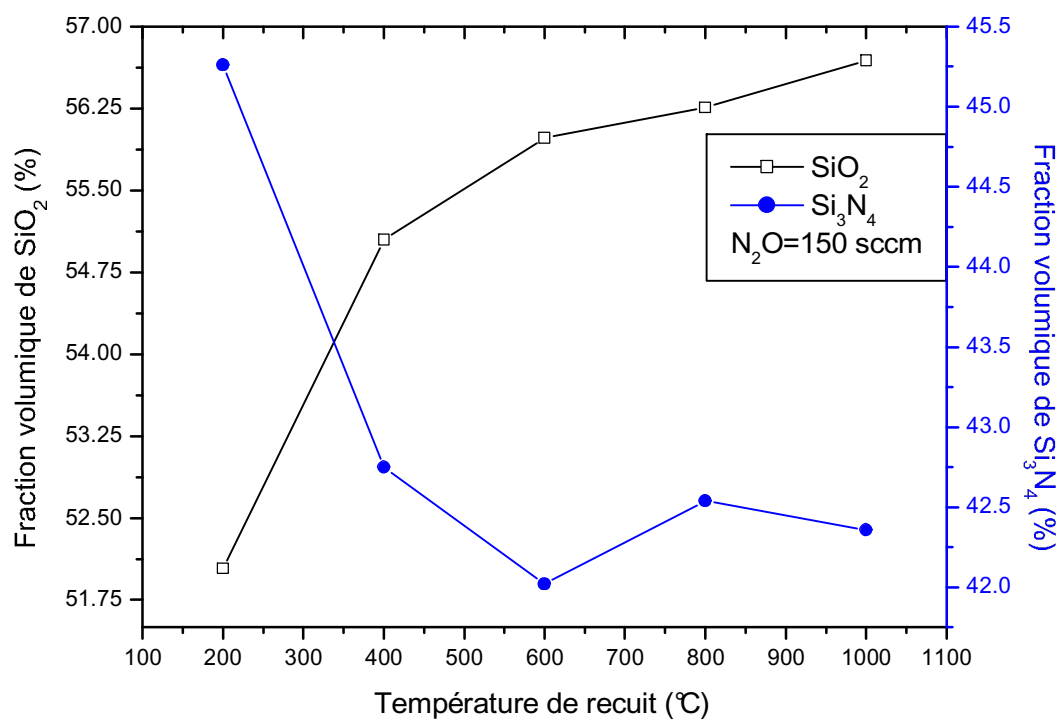


Fig. IV.28 : Variation des fractions volumiques de SiO_2 et Si_3N_4 des films riches en oxygène ($\text{N}_2\text{O}=150$ sccm) en fonction de la température de recuit.

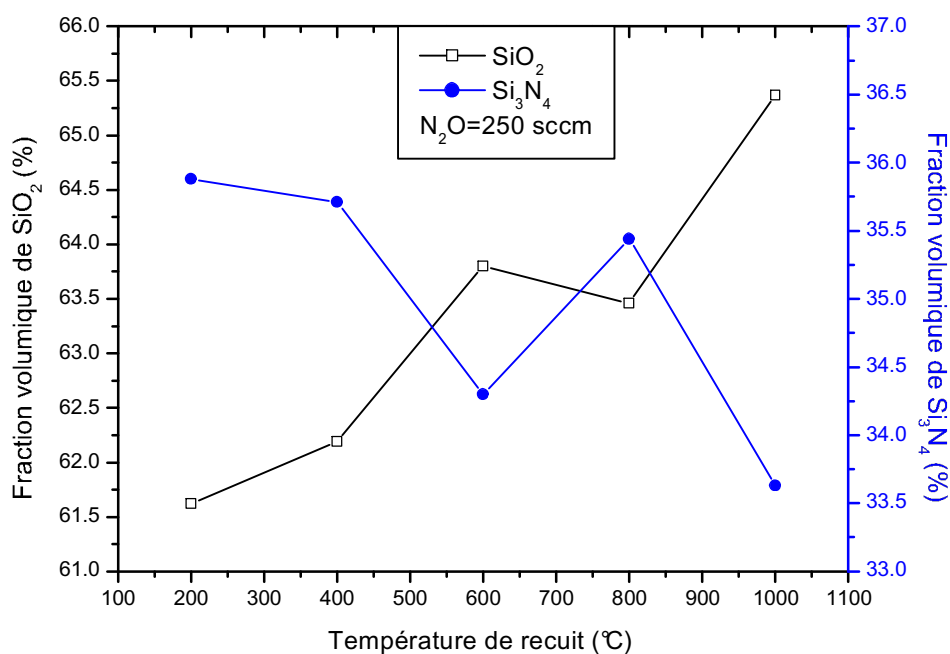


Fig. IV.29 : Variation des fractions de SiO_2 et Si_3N_4 en fonction de la température de recuit.

4.2.4. Fraction volumique de H_2 des films

La figure (IV.30), représente la variation de la fraction volumique de l'hydrogène (H_2) des films riches en oxygène en fonction de la température de recuit.

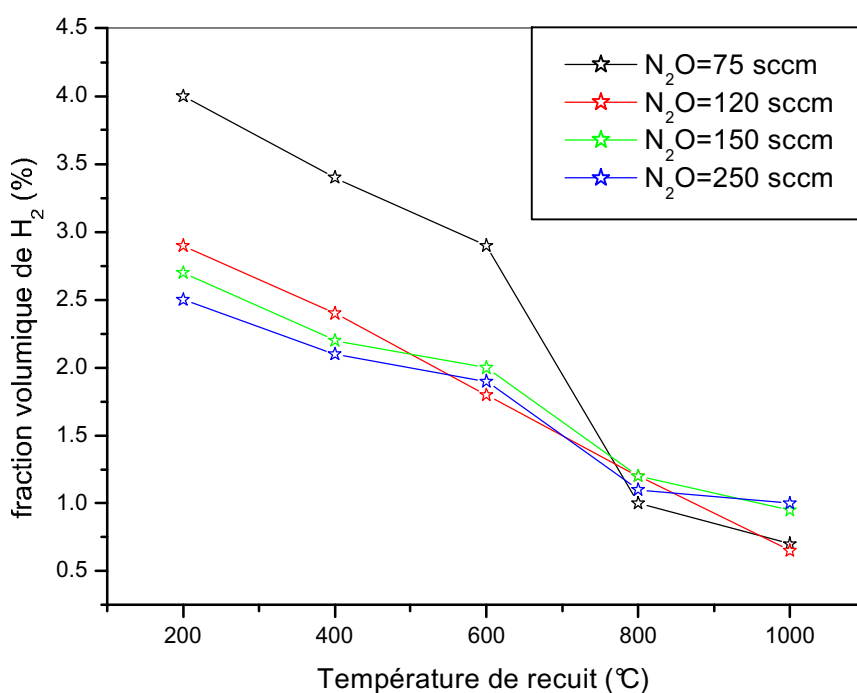


Fig. IV.30 : Evolution de la fraction volumique de H_2 en fonction de la température de recuit.

Cette figure montre, une diminution progressive de la fraction volumique de l'hydrogène lorsque la température de recuit augmente. Ceci peut être expliqué par la rupture des liaisons hydrogénées (N-H et Si-H) [2-5] et la désorption ou l'exo-diffusion de l'hydrogène. A partir de 800°C, la variation de la diminution de la fraction volumique de l' H_2 n'est pas remarquable. Par contre, l' H_2 existe toujours dans les films malgré les hautes températures de recuit.

4.2.5. Stœchiométrie des films

Les figures (IV.31-34), représentent l'effet du recuit sur la stœchiométrie ($x=\text{O}/\text{Si}$, $y=\text{N}/\text{Si}$) des films minces de SiO_xN_y . Ces figures montrent, que le ratio O/Si augmente progressivement lorsque la température de recuit croît. Par contre, le ratio N/Si décroît graduellement avec l'élévation de la température de recuit. Nous pouvons expliquer ceci, par la diffusion des atomes interstitiels d'oxygène vers les sites substitutionnels des atomes d'azote et d'hydrogène dans les liaisons Si-N (S) et Si-H (S).

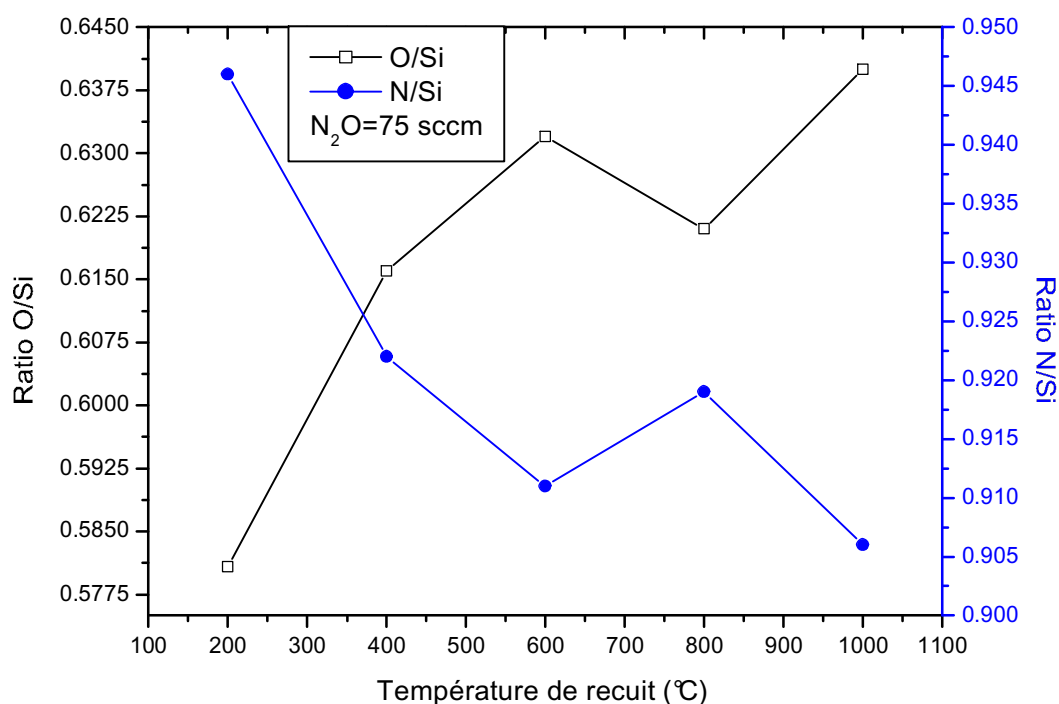


Fig. III.31 : Variation de la stœchiométrie en fonction de la température de recuit des films de SiO_xN_y déposés à $\text{N}_2\text{O}=75$ sccm.

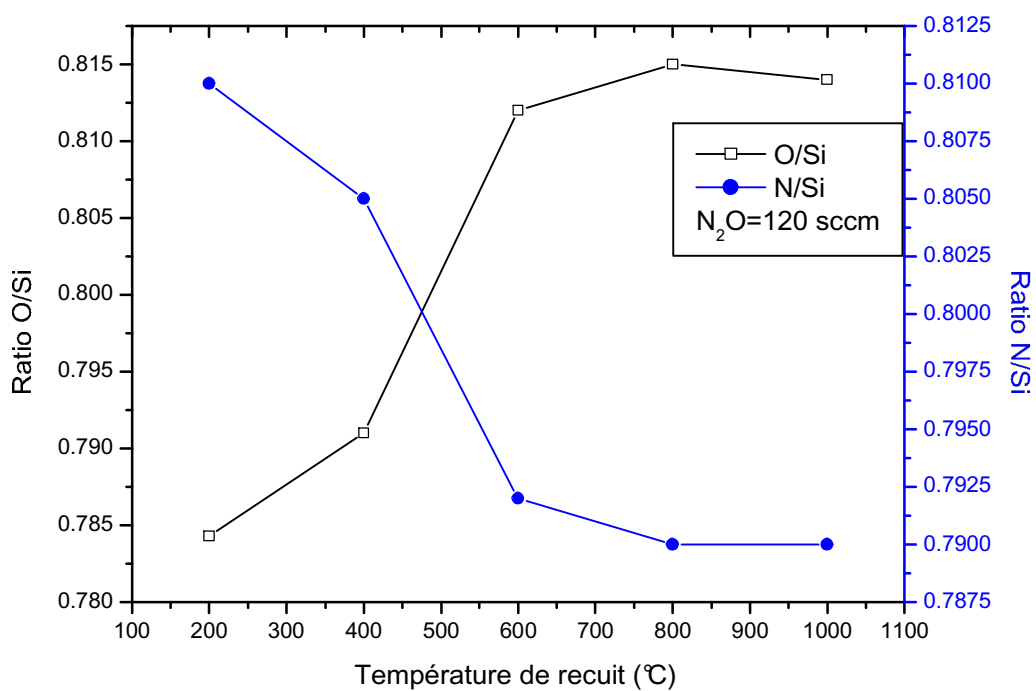


Fig. III.32 : Variation de la stœchiométrie en fonction de la température de recuit des films de SiO_xN_y déposés à $\text{N}_2\text{O} = 120$ sccm.

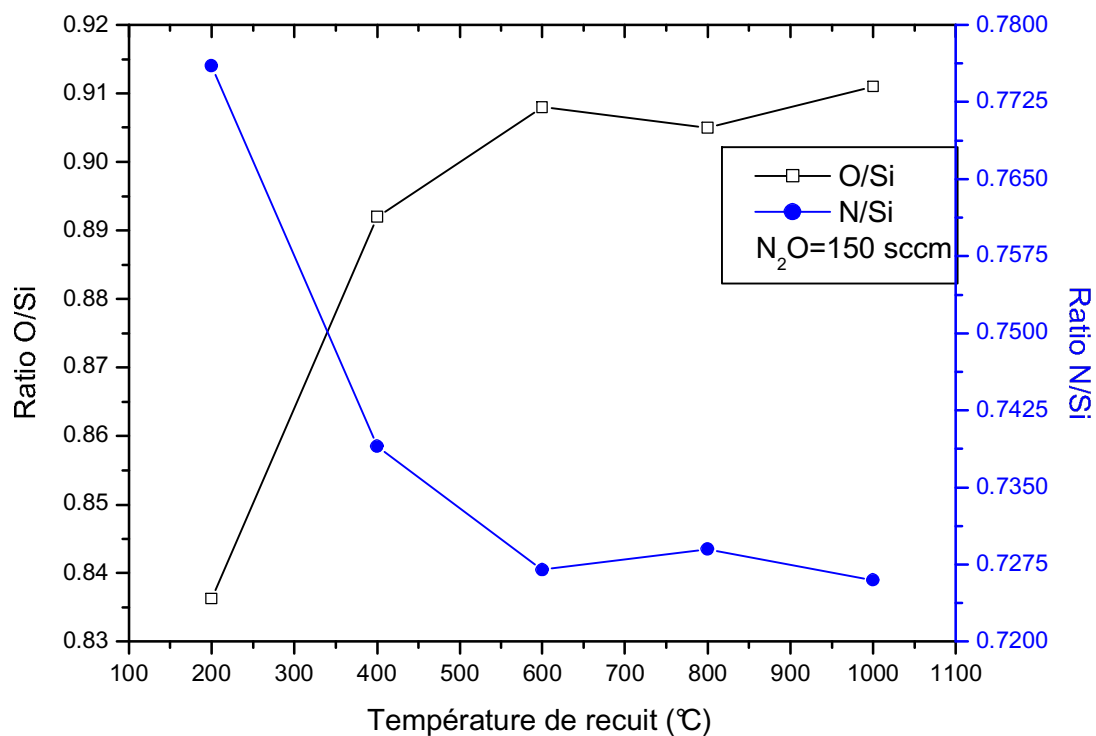


Fig. III.33 : Variation de la stœchiométrie en fonction de la température de recuit des films de SiO_xN_y déposés à $\text{N}_2\text{O} = 150$ sccm.

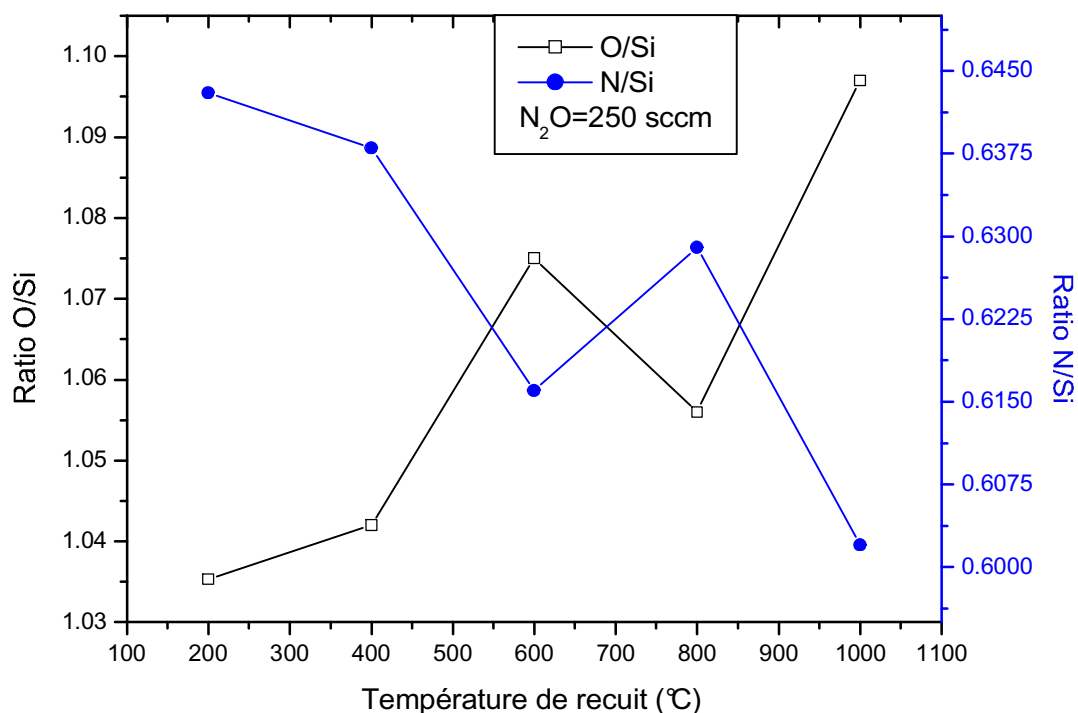


Fig. III.34 : Variation de la stœchiométrie en fonction de la température de recuit des films de SiO_xN_y déposés à $\text{N}_2\text{O}=250$ sccm.

4. 3. Films proche de SiO_2

4.3.1. Ajustement des angles ellipsométriques expérimentaux et théoriques

La figure (IV.35), représente la superposition des spectres ellipsométriques expérimentaux et théoriques obtenus après les divers recuits réalisés sur les films de SiO_xN_y très riches en oxygène. Cette figure montre un bon ajustement entre les angles expérimentaux et ceux obtenus par le modèle de MG. Les différentes valeurs optimales des paramètres considérés de notre modèle sont déduites et discutés en fonction de la température de recuit.

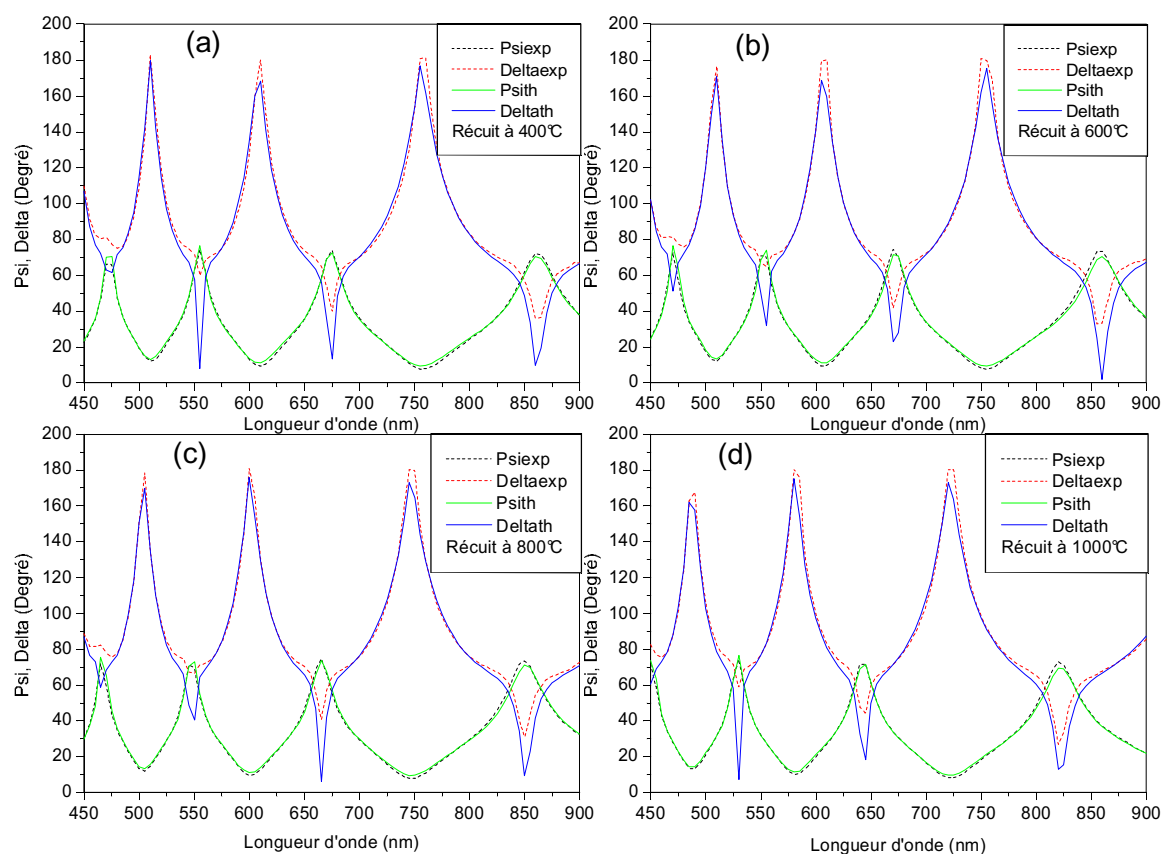


Fig. IV.35 : Superposition des spectres ellipsométriques théoriques et expérimentaux du film de SiO_xN_y ($\text{N}_2\text{O}=500$ sccm). (a) : $T=400^\circ\text{C}$, (b) : $T=600^\circ\text{C}$, (c) : $T=800^\circ\text{C}$, (d) : $T=1000^\circ\text{C}$.

4.3.2. Epaisseur et l'indice de réfraction des films

La figure (IV.36), illustre la variation de l'indice de réfraction et de l'épaisseur des films minces de SiO_xN_y très riches en oxygène en fonction de la température de recuit. Cette figure montre que l'épaisseur du film diminue avec l'augmentation de la température de recuit. Ceci peut être expliqué par la densification des films à cause de la disparition des micro-vides et/ou les atomes d'hydrogène et d'azote. Cependant, la variation de l'indice de réfraction en fonction de la température de recuit est très complexe. Ceci peut être expliqué par l'inhomogénéité des films élaborés.

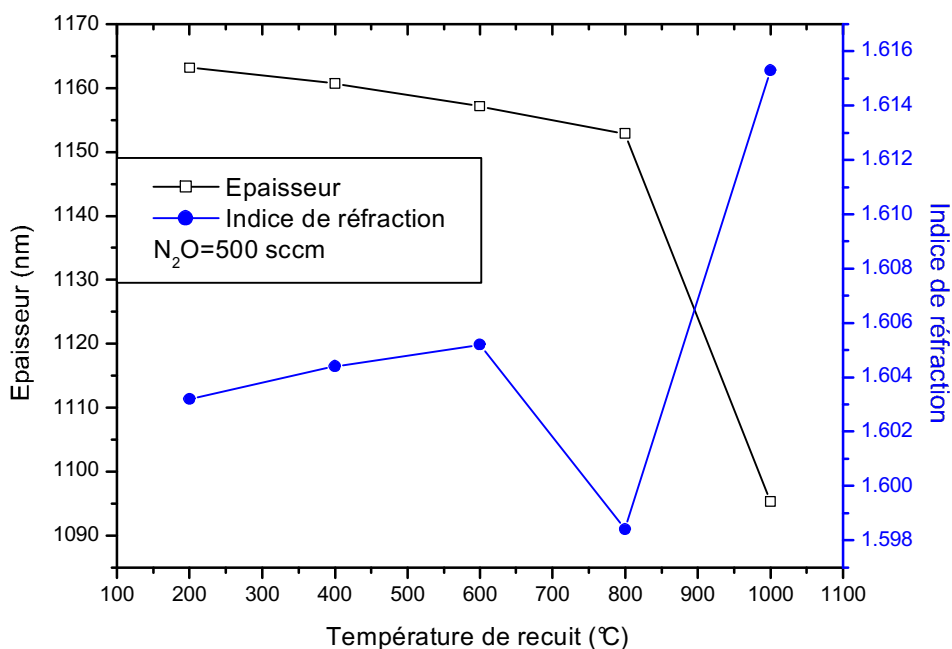


Fig. IV.36 : Variation de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des films de SiO_xN_y riches en oxygène en fonction du recuit.

4.3.3. Fractions de SiO_2 et Si_3N_4 des films

Nous représentons sur la figure (IV.37) l'évolution des fractions volumiques SiO_2 et Si_3N_4 des films minces de SiO_xN_y très riches en oxygène en fonction de la température de recuit.

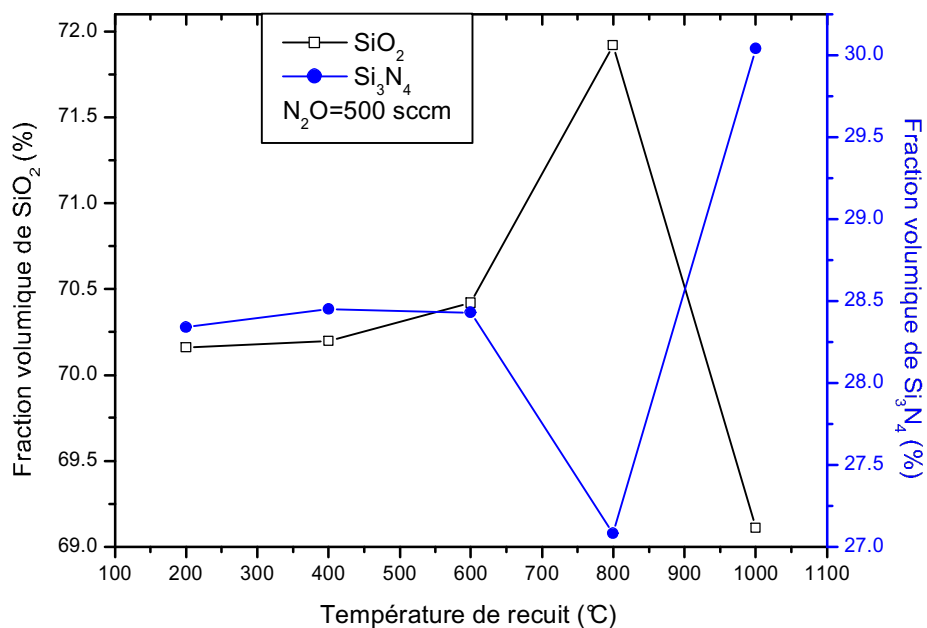


Fig. IV.37 : Variation de SiO_2 et Si_3N_4 des films ($\text{N}_2\text{O}=500$) en fonction de recuit.

D'après la figure (IV.37), nous remarquons que la variation des fractions volumiques de SiO_2 et de Si_3N_4 en fonction de la température de recuit est très complexe. Nous pouvons expliquer ceci, par l'inhomogénéité des films déposés.

4.3.4. Fraction volumique de H_2 des films

La variation de la fraction volumique de l'hydrogène du film très riches en oxygène avec la température de recuis est illustrée sur la figure (IV.38). Cette figure montre une légère diminution de la fraction volumique de H_2 lorsque la température de recuit augmente, mais elle ne disparaît pas totalement à cause de la persistance de la liaison N-H (S) dans les films avec nos conditions de recuit.

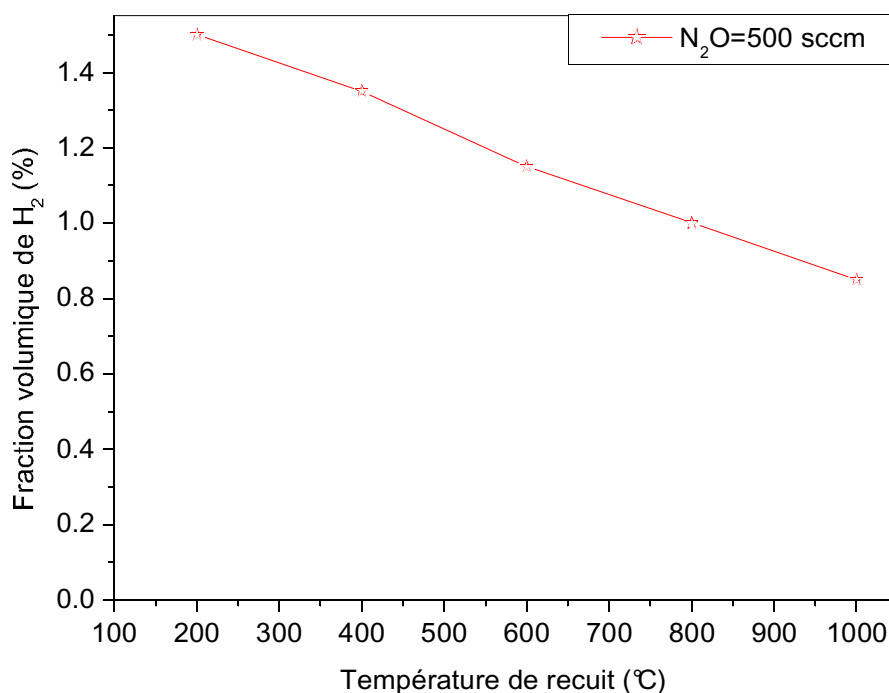


Fig. IV.38 : Evolution de la fraction volumique de H_2 du film ($\text{N}_2\text{O}=500$ sccm) en fonction de la température de recuit.

4.3.5. Stœchiométrie des films

Nous présentons sur la figure (IV.39), la variation de la stœchiométrie du film de SiO_xN_y très riches en oxygène, en fonction des conditions de recuit. Nous constatons que l'évolution des ratios $x=\text{O}/\text{Si}$ et $y=\text{N}/\text{Si}$ avec la température de recuit est très complexe. Ceci peut être justifié par l'inhomogénéité des couches élaborées.

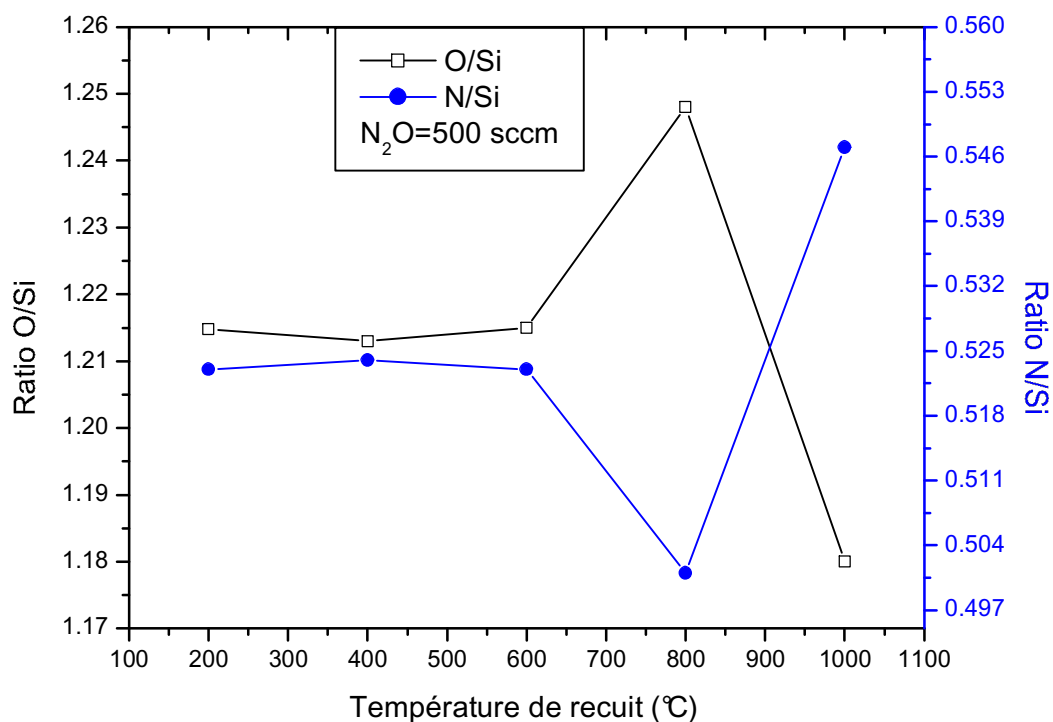


Fig. III.39 : Variation de la stœchiométrie en fonction de la température de recuit des films de SiO_xN_y déposés à $\text{N}_2\text{O}=500$ sccm.

5. CONCLUSION

Ce chapitre présente les propriétés optiques et compositionnelles des films minces d'oxynitride de silicium en fonction des conditions de recuit. L'analyse ellipsométrique a montré une densification de ces films avec la croissance de la température de recuit, à cause de l'enlèvement ou la disparition des micro-vides et des atomes hydrogénés. La fraction volumique de l'hydrogène diminue également en fonction de l'augmentation de la température de recuit, mais elle ne disparaît pas totalement. Ce résultat est en bon accord avec ceux obtenus par l'analyse FTIR. Les autres paramètres ellipsométriques tels que : l'indice de réfraction, les fractions volumiques des constituants (SiO_2 et Si_3N_4) et la stœchiométrie sont déduites également et analysées en fonction de la température de recuit. Ces propriétés permettent d'exploiter ces films aux différentes applications à titre d'exemple les guides d'onde.

6. BIBLIOGRAPHIE

- [1] **R. Mahamdi, M. Boulesbaa, L. Saci, F. Mansour, C. Molliet, M. Collet and P. Temple-Boyer**, “*Ellipsometric and RBS studies of SiO_xN_y films elaborated by PECVD*”, J. Nanosci. Nanotechnol, Vol. 11, 2011, pp. 9118-9122.
- [2] **R. Mahamdi, L. Saci, F. Mansour, C. Molliet, P. Temple-Boyer and E. Scheid**, “*Physico-chemical properties of SiO_xN_y thin films*”, Int. J. Nano and Biomaterials, Vol 2, 2009, pp 347-353.
- [3] **F. Ay, A. Aydinli**, “*Comparative investigation of hydrogen bonding in silicon based PECVD grown dielectrics for optical waveguides*”, Optical Materials, Vol. 26, 2004, pp. 33-46.
- [4] **C.K. Wong, H. Wong, M. Chan, C.W. Kok, H.P. Chan**, “*Minimizing hydrogen content in silicon oxynitride by thermal oxidation of silicon-rich silicon nitride*”, Microelectronics Reliability, Vol. 46, 2006, pp. 2056-2061.
- [5] **K. Worhoff, A. Driessen, P.V. Lambeck, L.T.H. Hilderink, P.W.C. Linders, Th.J.A. Popma**, “*Plasma enhanced chemical vapor deposition silicon oxynitride optimized for application in integrated optics*”, Sensors and Actuators, Vol. 74, 1999, pp. 9-12.
- [6] **C.K. Wong, H. Wong, M. Chan, Y.T. Chow, H.P. Chan**, “*Silicon oxynitride integrated waveguide for on-chip optical interconnects applications*”, Microelectronics Reliability, Vol. 48, 2008, pp. 212–218.
- [7] **Y.T. Kim, S.M. Cho, Y.G. Seo, H.D. Yoon, Y.M. Im, D.H. Yoon**, “*Influence of hydrogen on SiON thick film for silica waveguide deposited by PECVD and annealing effect*”, Surface and Coatings Technology, 173 –174, 2003, pp. 204-207.
- [8] **M. G. Hussein**, “*Optimization of PECVD boron-phosphorus doped silicon oxynitride for low-loss optical waveguides*”, thesis of the doctorate, University Twente, 2007.
- [9] **M.G. Hussein, K. Wörhoff, G. Sengo and A. Driessen**, “*Stability of low refractive index PECVD silicon oxynitride layers*”, Proceedings Symposium IEEE/LEOS Benelux Chapter, Enschede, 2003, pp. 77-80.
- [10] **S. Kohli, J-A. Theil, P-R. McCurdy, P-C. Dippo, R-K. Ahrenkiel, C-D. Rithner, P-K. Dorhout**, “*Spectroscopic ellipsometry and photoluminescence measurements of as-deposited and annealed silicon rich oxynitride films*”, Thin Solid Films, Vol. 516, 2008, pp. 4342-4350.

Chapitre V

**Etude des films minces de SiO_xN_y
comme guide d'onde**

Etude des films minces de SiO_xN_y comme guide d'onde

1. INTRODUCTION

L'oxynitrure de silicium a été investigué durant les dernières années comme un candidat potentiel pour la fabrication des dispositifs photoniques tels que les guides d'ondes optiques [1-3]. Le grand avantage de ce matériau est la variation de son indice de réfraction sur une large gamme théoriquement entre 1,45 et 2 et sa compatibilité avec la technologie de silicium existante.

Dans les précédents chapitres, nous avons étudié l'élaboration et la caractérisation des films minces de SiO_xN_y . Dans ce chapitre, nous exploitons les indices optiques de ces films dans les guides d'ondes moyennant une étude théorique. Nous nous sommes intéressés à la recherche du caractère monomode du modèle proposé (guide d'onde optique planaire à base de SiO_xN_y) pour déterminer l'épaisseur de la couche guidante de SiO_xN_y dans laquelle les pertes optiques sont acceptables [4]. Notre étude est effectuée sur deux structures de guide d'onde optique symétrique et asymétrique par un logiciel approprié de simulation.

2. THEORIE DES GUIDES D'ONDE

Les guides d'onde optiques sont des guides diélectriques qui confinent et guident la lumière. Les guides d'onde diélectriques sont basés sur le principe de la réflexion interne totale où le signal est confiné optiquement pour une région de haut indice de réfraction entouré par un revêtement de l'indice de réfraction inférieur. Récemment, le guide d'onde emploie généralement des géométries planaires de dimensions nanométriques et de matériaux qui permettent des fonctions de type couplage, modulation, multiplexage, amplification, etc. Ces guides sont associés aux fibres optiques de structure cylindrique dont la fonction principale est la transmission de l'information.

2.1. Équations de Maxwell

La propagation de la lumière est un phénomène électromagnétique qui est gouvernée par les équations de Maxwell [5].

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (\text{V.1})$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (\text{V.2})$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho \quad (\text{V.3})$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (\text{V.4})$$

$\vec{E}$ est l'intensité du champ électrique, $\vec{H}$ l'intensité du champ magnétique, $\vec{B}$ est l'induction magnétique, $\vec{D}$ est le déplacement électrique, $\vec{J}$ est la densité du courant électrique et ρ la densité de charge. $\vec{D}$, $\vec{B}$ et $\vec{J}$ sont définis par :

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad \vec{B} = \mu \vec{H} \quad \vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (\text{V.5})$$

La permittivité ϵ du milieu est représentée par l'équation : $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ avec ϵ_0 la permittivité de l'espace libre et ϵ_r la permittivité relative du milieu. La perméabilité magnétique μ du milieu est donnée par $\mu = \mu_0 \mu_r$ avec μ_0 la perméabilité de l'espace et μ_r est la perméabilité relative du milieu. Dans le cas d'un guide d'onde diélectrique, μ_r est généralement considéré pour avoir une valeur d'unité, qui implique la continuité du champ magnétique à travers la limite. La conductivité σ du milieu est généralement considérée nulle et d'ici $\vec{J}$ sera supposé également nulle.

2.2. Modes d'un guide d'onde

En fonction de la polarisation, l'onde électromagnétique peut être classifiée en deux modes : le mode transverse électrique (TE) et le mode transverse magnétique (TM). Dans le cas d'un guide de mode TE, le champ électrique n'existe pas dans la direction de propagation de l'onde ($E_z=0$), de même pour le guide de mode TM, le champ magnétique n'existe pas dans la direction de propagation de l'onde ($H_z=0$).

La figure (V.1) représente le diagramme d'un matériau de trois couches avec différents indices de réfraction [4], afin de déterminer la dispersion des deux modes TE et TM. Pour guider la lumière, des conditions doit être respecter : comme la différence entre les indices de réfraction les matériaux du film guidant et la couverture et du substrat doit être suffisamment élevée pour préserver les conditions de réflexion totale.

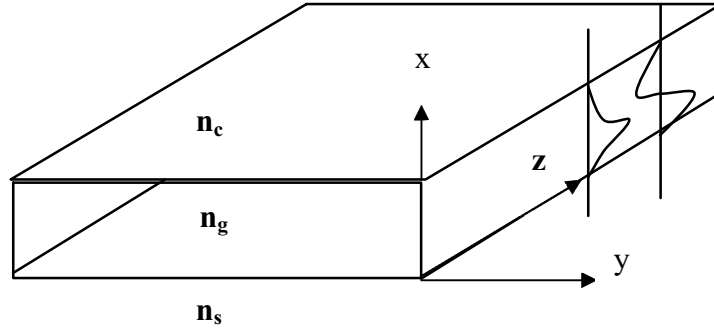


Fig. V.1: Diagramme d'un matériau de trois couches avec différents indices de réfraction [4].

A partir de la résolution des équations de Maxwell, l'équation d'onde de chacun de ces modes s'écrit [5,7] :

$$\text{Pour le mode TE : } \frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} + (n^2 k^2 - \beta^2) E_y = 0 \quad (\text{V.6})$$

$$\text{Pour le mode TM : } \frac{\partial^2 H_y}{\partial x^2} + (n^2 k^2 - \beta^2) H_y = 0 \quad (\text{V.7})$$

La résolution de l'équation d'onde montre que le champ a une répartition transverse oscillatoire dans le film mince est évanescence ailleurs [7]:

$$E_y(x) = A \exp\left(x \sqrt{\beta^2 - k^2 n_c^2}\right) \quad x \leq 0 \quad (\text{V.8})$$

$$E_y(x) = B \cos\left(x \sqrt{k^2 n_g^2 - \beta^2}\right) \quad 0 \leq x \leq h \quad (\text{V.9})$$

$$E_y(x) = C \exp(-(x - h) \sqrt{\beta^2 - k^2 n_s^2}) \quad x \geq h \quad (\text{V.10})$$

A partir de ces équations, il est possible de retrouver les équations de dispersion des deux modes TE et TM [7]:

$$\text{Pour le mode TE : } d \sqrt{k^2 n_g^2 - \beta_{TE}^2} - \arctan \left[\sqrt{\frac{\beta_{TE}^2 - k^2 n_c^2}{k^2 n_g^2 - \beta_{TE}^2}} \right] - \arctan \left[\sqrt{\frac{\beta_{TE}^2 - k^2 n_s^2}{k^2 n_g^2 - \beta_{TE}^2}} \right] = m\pi \quad (\text{V.11})$$

$$\text{Pour le mode TM : } d \sqrt{k^2 n_g^2 - \beta_{TM}^2} - \arctan \left[\frac{n_g^2}{n_c^2} \sqrt{\frac{\beta_{TM}^2 - k^2 n_c^2}{k^2 n_g^2 - \beta_{TM}^2}} \right] - \arctan \left[\frac{n_g^2}{n_s^2} \sqrt{\frac{\beta_{TM}^2 - k^2 n_s^2}{k^2 n_g^2 - \beta_{TM}^2}} \right] = m\pi \quad (\text{V.12})$$

Où : d est l'épaisseur de la couche guidante et n_g son indice de réfraction, β_{TE} et β_{TM} sont les constantes de propagation des ondes TE et TM respectivement, k est le nombre d'onde, $k=2\pi/\lambda$ (λ : longueur d'onde), n_c et n_s sont les indices de réfraction du superstrat ou couverture et du substrat et m est le numéro du mode.

Ces équations peuvent être résolues par différentes méthodes analytiques ou numériques ou bien directement par des simulateurs appropriés

Les formules (V.11) et (V.12) montrent que la constante de propagation ne peut prendre que des valeurs discrètes parce que m est un entier. A une valeur de m correspond une seule valeur effective de β_m , donc un seul mode TE. Tout se passe comme si l'indice de la couche guidante vu par le mode est : $n_{\text{eff}} = \beta_m/k_0$ que l'on appelle l'indice effectif.

Pour chaque valeur de m , il existe une valeur minimale de d , appelée épaisseur de coupure est notée d_c^m , correspond à l'apparition du mode m guidé.

Si $d < d_c^0$ les équations (IV. 11) et (IV. 12) n'ont pas de solution et le guide ne permet pas la propagation de la lumière.

Si $d_c^0 < d < d_c^1$ les équations (IV. 11) et (IV. 12) ont de solution et le guide est monomode.

Si $d_c^1 < d < d_c^2$ le guide est bimode.

3. TYPES DE GUIDE D'ONDE

3.1. Guide d'onde planaire

Le guide d'onde plan est un empilement de trois couches de matériaux d'indices de réfraction différents (figure(V.2)). La lumière se propage préférentiellement dans la couche d'indice de réfraction n_g si celle-ci est entourée de deux couches : une couche inférieure de

substrat d'indice de réfraction n_s et une couche supérieure de couverture d'indice de réfraction n_c . La lumière est confinée selon l'axe vertical (x) et se propage dans la direction (z). De fait de l'invariance de cette structure dans la direction (y), la lumière ne peut être confinée dans cette direction [4].

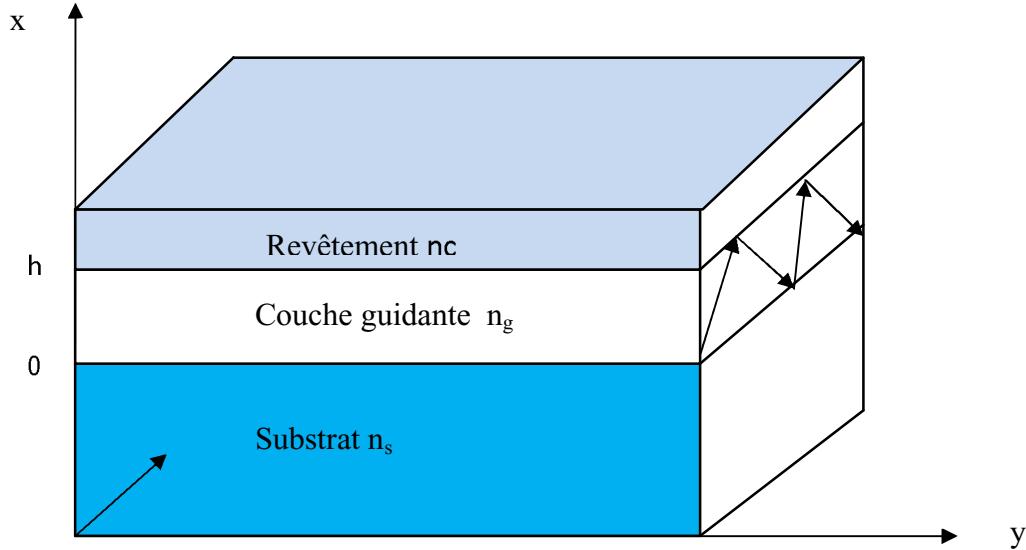


Fig. V.2 : Représentation graphique d'un guide d'onde planaire [6].

3.2. Guide d'onde rectangulaire

Le guide d'onde rectangulaire est constitué de quatre parois conductrices (généralement parfaits) comme illustré sur la figure (V.3). Donc, ce type de guide d'onde possède une section conductrice fermée, donnant la forme d'un conducteur simple et creux. Le guide d'onde rectangulaire est définie transversalement (selon x) par la largeur a et verticalement (selon y) par l'épaisseur b . Un diélectrique-souvent de l'air-remplit l'intérieur du conducteur creux. La lumière se déplace dans le diélectrique, mais il est confiné dans l'espace par les quatre parois conductrices. L'axe z définit toujours la direction de la propagation [8].

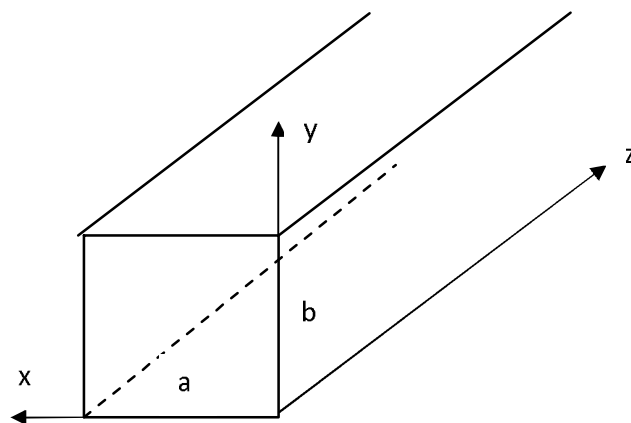


Fig. V.3 : Représentation graphique d'un guide d'onde rectangulaire [8].

3.3. Fibre optique

Une fibre optique est un guide d'onde optique à symétrie circulaire telle que schématisée sur la figure (IV.4). Ce guide est constitué de deux ou plusieurs couches de matériaux diélectriques transparents (verre de silice ou plastique) d'indices de réfraction différents assurant le confinement de la lumière au voisinage du centre. Elle présente des meilleures qualités de transmissions et elle permet de faire passer un très grand nombre d'information (large bande passante). On peut avoir plusieurs canaux de transmission simultanément sur une fibre [8].

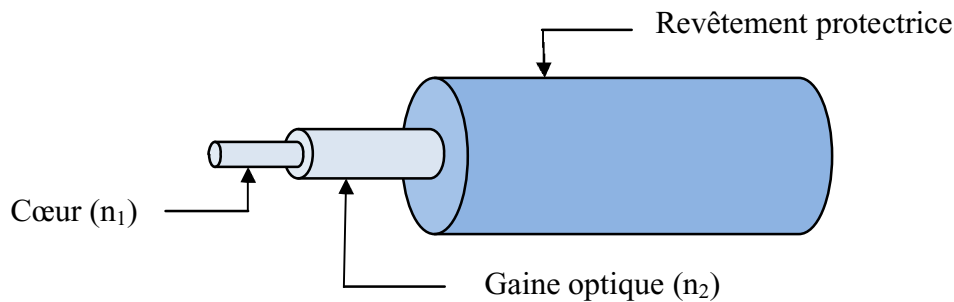


Fig. V.4 : Représentation graphique d'une fibre optique [8].

3.4. Guide d'onde diffusé

Nous représentons sur la figure (IV.5) le schéma de principe d'un guide d'onde de type diffusé. Ce type de guide définit par une région de substrat semi-infinie $y < 0$ d'indice de réfraction n_0 , une petite couche enfoncée dans le substrat d'indice de réfraction $n_0 + \Delta n$ et une région supérieure de couverture semi-infinie $y > 0$ d'indice de réfraction n_c [9].

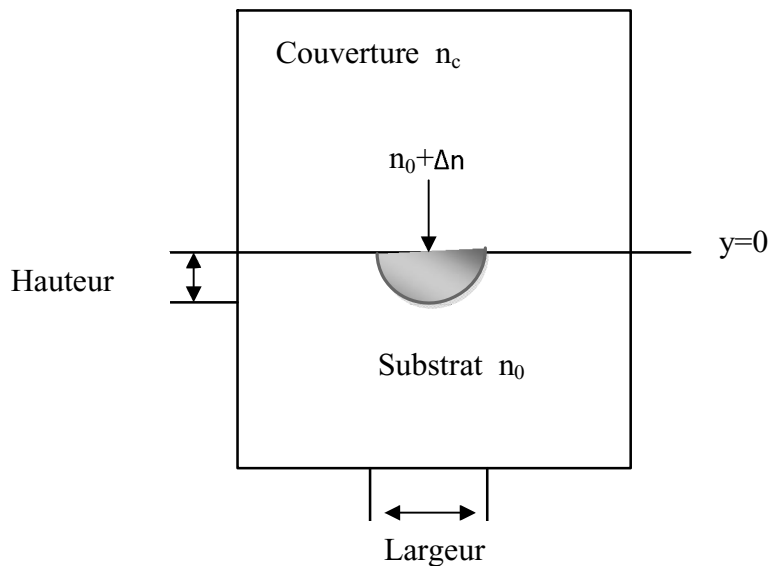


Fig. V.5 : Représentation graphique d'un guide d'onde diffusé [9].

4. DISPOSITIF DE SIMULATION

Nous nous intéressons à l'étude d'un guide d'onde optique planaire représenté par une couche diélectrique guidante (SiO_xN_y) d'indice de réfraction n_g et d'épaisseur h , limité par un substrat de SiO_2 d'indice de réfraction ($n_s=1.45$) et d'épaisseur fixé et d'un superstrat (revêtement). Nous prenons le superstrat comme une couche de SiO_2 (guide d'onde symétrique), puis comme une couche d'air (guide d'onde asymétrique), d'indice de réfraction (n_c). Les indices de réfraction de trois couches sont valables pour une longueur d'onde de 830 nm (Fig. V.6).

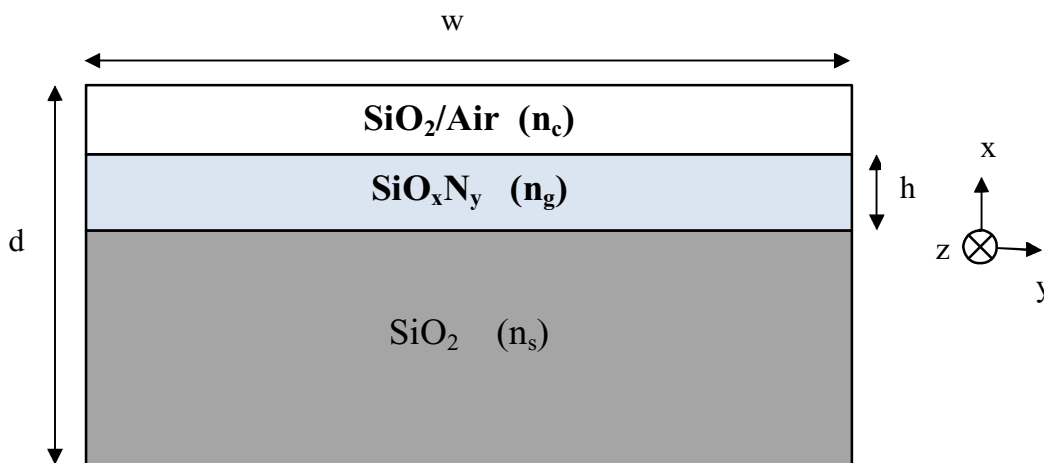


Fig. V.6 : Structure de guide d'onde planaire à base de SiO_xN_y .

Dans notre travail, nous varions l'épaisseur de la couche guidante SiO_xN_y et nous fixons son indice de réfraction, et nous effectuons une série de simulation. Puis, nous traçons, l'évolution des propriétés des deux modes TE et TM en fonction de l'épaisseur de la couche guidante SiO_xN_y , afin de déterminer les limites de coupure monomode/multimode.

5. RESULTATS DE SIMULATION

5. 1. Détermination des limites de coupure monomode/multimode pour un film guidant de SiO_xN_y à différents indices de réfraction

5.1.1. Guide d'onde planaire symétrique ($\text{SiO}_2\text{-SiO}_x\text{N}_y\text{-SiO}_2$)

Dans la première partie de ce travail, nous considérons que le substrat et le revêtement sont des milieux identiques (l'oxyde de silicium (SiO_2) dans ce cas) et nous étudions cette structure pour différents valeurs de n_f ou n variant de 1.6032 à 1.9211.

a) $n=1.6032$

L'indice de réfraction correspond à l'indice de film de SiO_xN_y déposé avec un débit de $\text{N}_2\text{O}=500$ sccm. Pour déterminer le caractère monomode de notre guide, en faisant varier l'épaisseur de la couche guidante (SiO_xN_y) en fixant l'épaisseur de la structure à une valeur choisie de $4,5 \mu\text{m}$. La figure (V.7) illustre la variation de l'indice effectif de la structure en fonction de l'épaisseur de la couche guidante de SiO_xN_y .

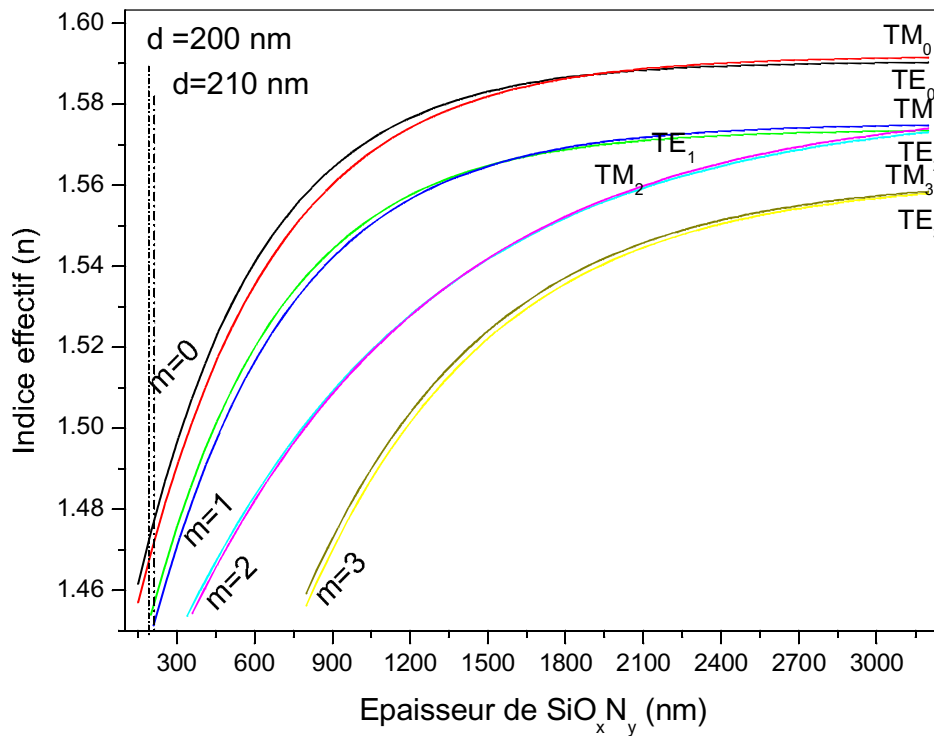


Fig. V.7 : Variation de l'indice effectif de TE et TM en fonction de l'épaisseur SiO_xN_y .

Nous constatons que l'indice effectif des deux modes TE et TM augmente progressivement avec l'épaisseur. Il s'approche de la valeur 1.6032 qui correspond à l'indice de réfraction du film guidant (SiO_xN_y). Nous remarquons également que la structure supporte de plus en plus des modes guidés lorsqu'on augmente l'épaisseur du film guidant.

A partir de ces courbes, nous pouvons déterminer l'épaisseur de coupure associée à chaque mode. Pour que notre structure soit monomode, il faut que l'épaisseur du guide SiO_xN_y soit inférieure à 200 nm dans le cas de polarisation TE et inférieure à 210 nm dans le cas d'une polarisation TM, au-delà de ces deux épaisseurs la structure devient multi mode.

b) $n=1.6404$

Dans le cas d'un film guidant d'indice de réfraction 1.6404, la variation d'indice effectif des modes TE et TM en fonction de l'épaisseur de ce film est représentée sur la figure (V.8).

D'après cette figure, nous remarquons que le caractère monomode de la structure est obtenu lorsque l'épaisseur du film de SiO_xN_y guidant est inférieure à 150 nm dans le cas d'une polarisation TE et inférieure à 180 nm pour une polarisation TM.

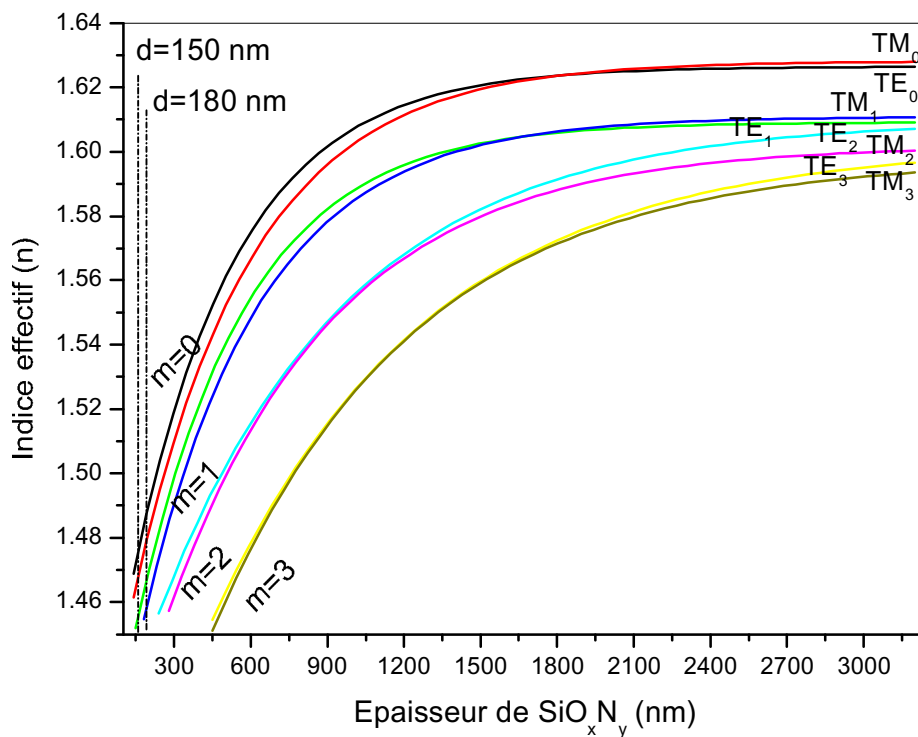


Fig. V.8 : Variation de l'indice effectif des modes TE et TM en fonction de l'épaisseur de la couche guidante.

c) $n=1.6912$

La figure (V.9), illustre l'évolution de l'indice effectif de la structure en fonction de la variation de l'épaisseur de la couche guidante (SiO_xN_y) d'indice de réfraction 1.6912.

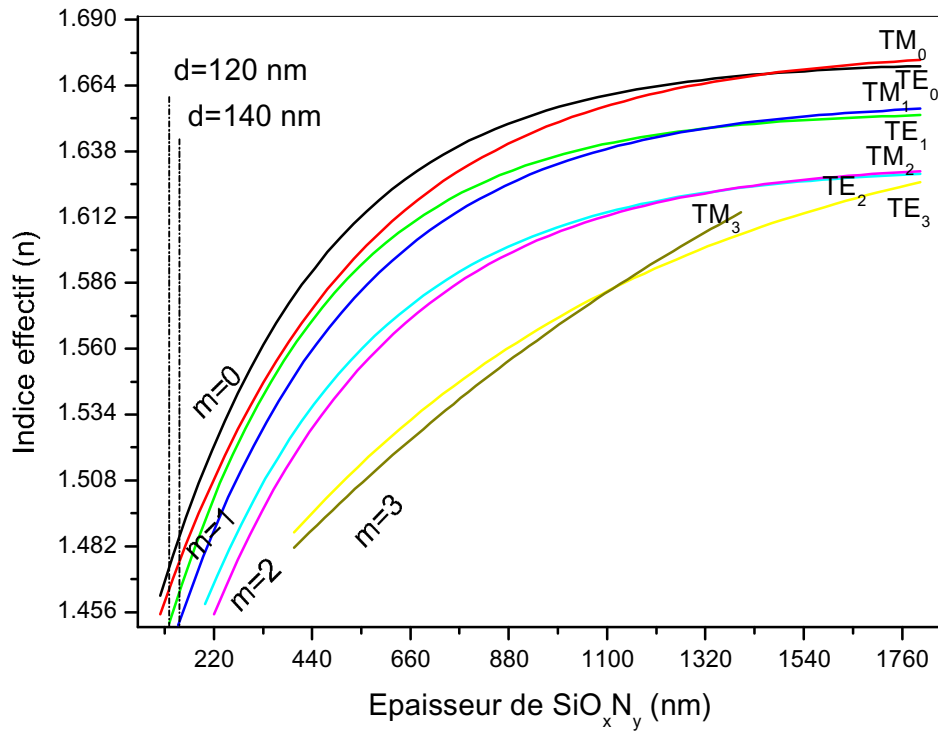


Fig. V.9 : Evolution de l'indice effectif des modes TE et TM en fonction de l'épaisseur de la couche guidante.

La figure (V.9) montre, que le dispositif du guide d'onde supporte de plus en plus les modes guidés lorsque l'épaisseur de la couche guidante de SiO_xN_y de notre guide d'onde augmente, et la structure devient multi modes.

Le caractère monomode de notre modèle a été obtenu avec une épaisseur de SiO_xN_y inférieur à 120 nm pour une mode transverse électrique et inférieure à 140 nm lorsque la polarisation est magnétique, au delà de ces épaisseurs la structure devient multi mode.

d) $n=1.704$

Dans le cas d'une couche guidante d'indice de réfraction 1.704, le caractère monomode de la structure de guide d'onde est obtenu lorsque l'épaisseur de cette couche est inférieure à 115 nm pour une mode transverse électrique et inférieure à 130 nm pour une mode transverse magnétique (figure. (V.10)).

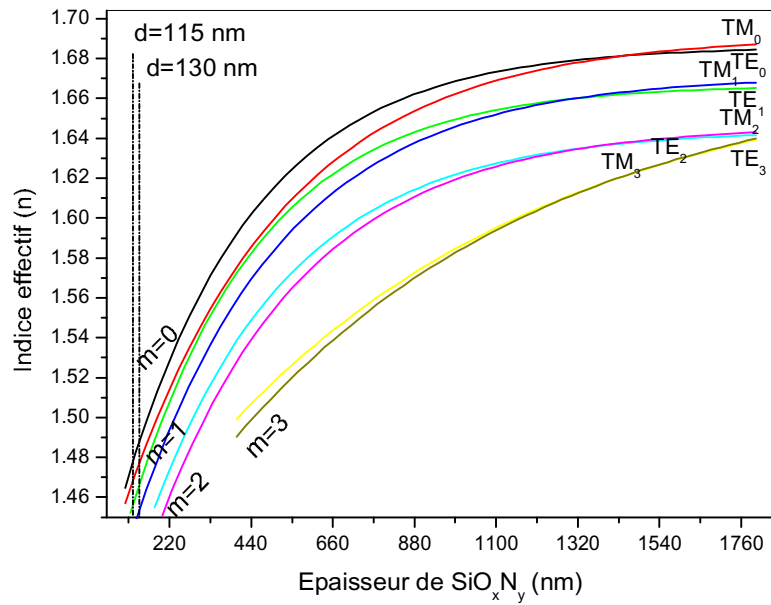


Fig. V.10: Evolution de l'indice effectif de TE et TM en fonction de l'épaisseur de SiO_xN_y .

e) $n=1.756$

Lorsque l'indice de réfraction de la couche guidante de notre guide est fixé à 1.756, nous avons obtenu les limites de coupure monomode/multimode pour une épaisseur de SiO_xN_y à 90 nm pour une polarisation électrique (TE) et à 100 nm pour une polarisation magnétique (TM) (figure (V.11)).

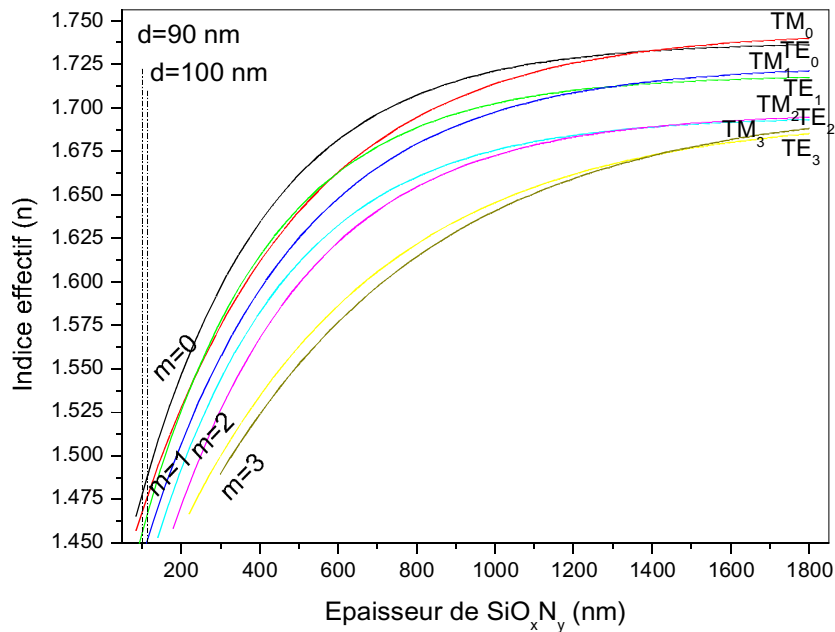


Fig. V.11 : Evolution de l'indice effectif de TE et TM en fonction de l'épaisseur de SiO_xN_y .

f) $n=1.789$

La figure (V.12), représente l'évolution de l'indice effectif du modèle que nous avons étudié en fonction de l'épaisseur de la couche guidante de SiO_xN_y .

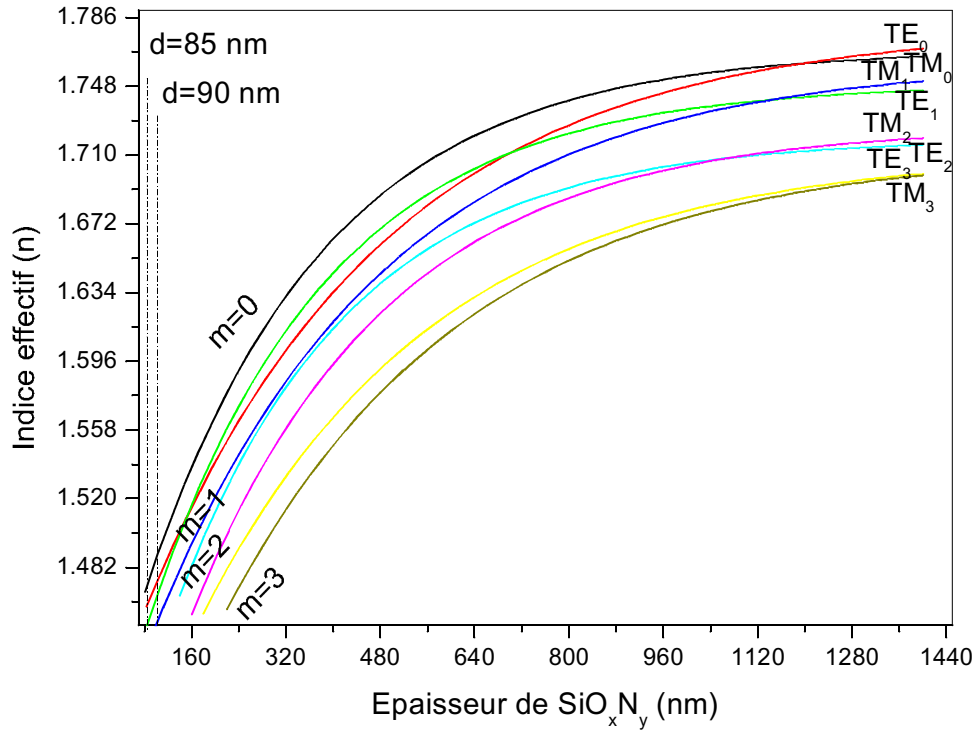


Fig. IV.12 : Evolution de l'indice effectif de TE et TM en fonction de l'épaisseur de SiO_xN_y .

Les résultats obtenus montrent que le caractère monomode de notre modèle est obtenu lorsque l'épaisseur de la couche guidante de SiO_xN_y est inférieure à 85 nm pour une onde transverse électrique (TE), et inférieure à 90 nm pour une onde transverse magnétique (TM). Au delà de ces valeurs le modèle devient multimode.

g) $n=1.816$

L'évolution de l'indice effectif des modes TE et TM en fonction de l'épaisseur du film guidant SiO_xN_y d'indice de réfraction 1.8164 est illustré sur la figure (IV.13).

D'après cette figure, nous avons obtenu les limites de coupure monomode/multimode à une épaisseur de la couche guidante de 84.6 nm pour la polarisation TE, et de 87.5 nm pour la polarisation TM.

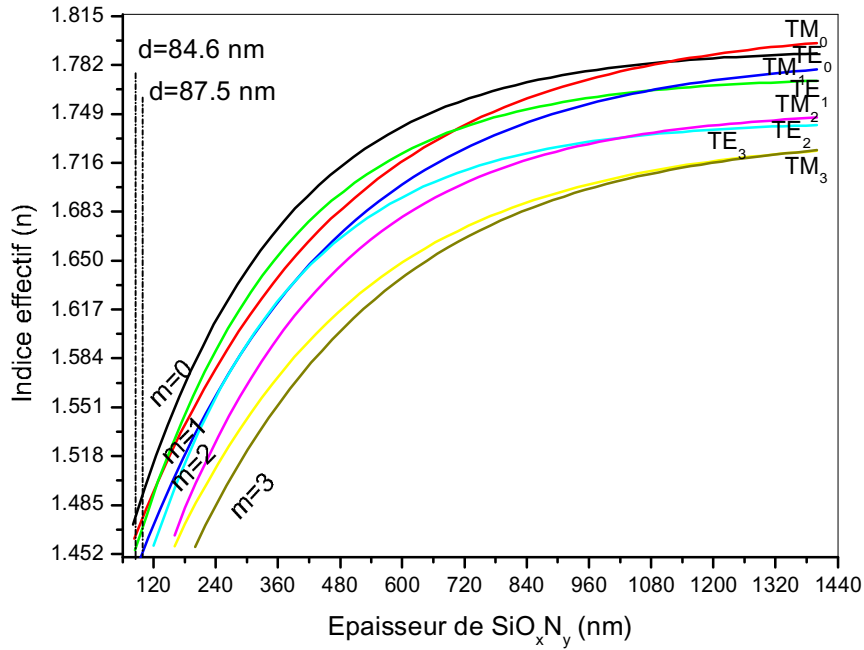


Fig. V.13 : Variation de l'indice effectif de TE et TM en fonction de l'épaisseur de SiO_xN_y .

k) $n=1.837$

Nous illustrons sur la figure (V.14), la variation de l'indice effectif des modes TE et TM en fonction de l'épaisseur de la couche guidante de SiO_xN_y d'indice de réfraction 1.8373.

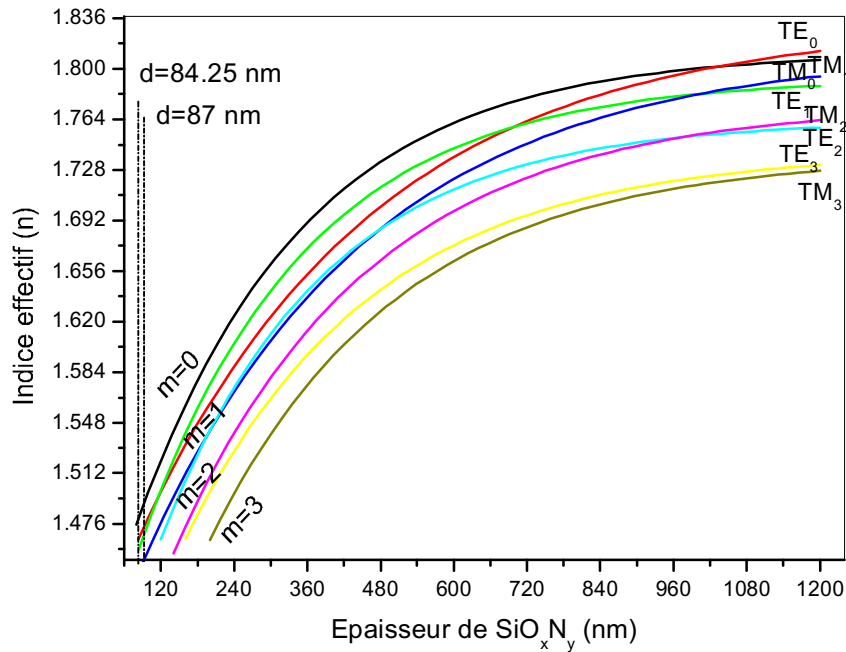


Fig. V.14: Variation de l'indice effectif de TE et TM en fonction de l'épaisseur de SiO_xN_y .

Les résultats de simulation montrent que le caractère monomode de notre modèle est obtenu lorsque l'épaisseur de SiO_xN_y est inférieure à 84.25 nm pour une onde TE et inférieure à 87 nm pour une onde TM. Au delà de ces valeurs le modèle devient multi mode.

l) $n=1.921$

Nous traçons sur la figure (V.15) la variation de l'indice effectif des modes TE et TM en fonction de l'épaisseur de la couche guidante de SiO_xN_y d'indice de réfraction 1.9211.

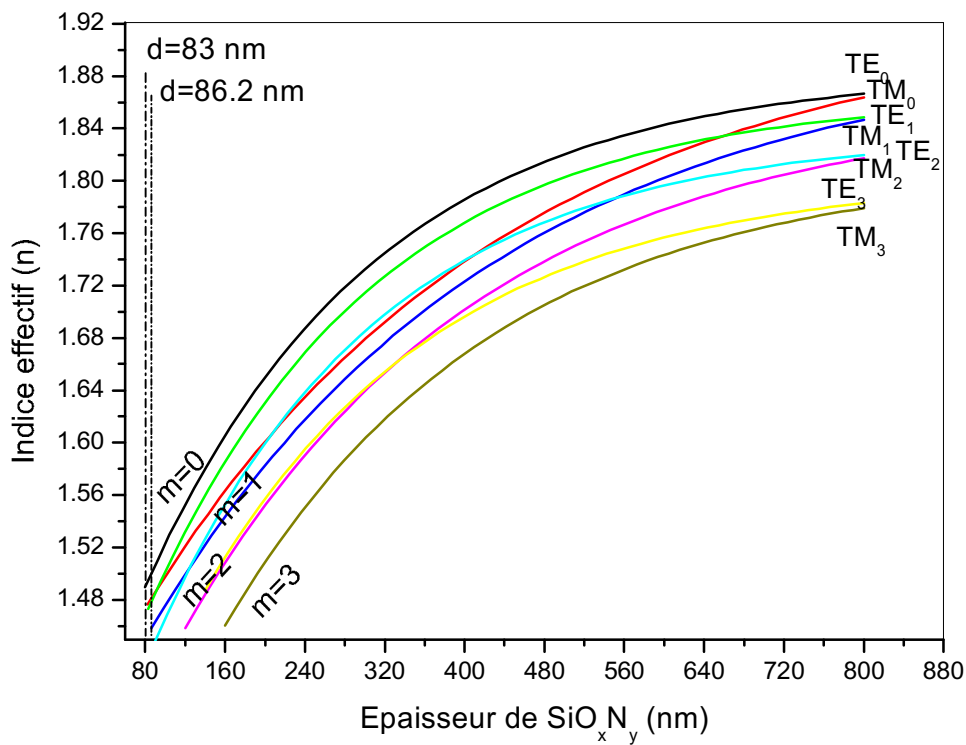


Fig. V.15 : Evolution de l'indice effectif de TE et TM en fonction de l'épaisseur de SiO_xN_y .

D'après la simulation, nous avons obtenu le caractère monomode de notre structure lorsque l'épaisseur de SiO_xN_y est inférieure à 83 nm pour une polarisation TE et inférieure à 86.2 nm pour une polarisation TM.

5.1.2. Guide d'onde planaire asymétrique (SiO_2 - SiO_xN_y -Air)

Dans ce cas, nous considérons que le substrat et le revêtement sont des milieux différents (SiO_2 pour le substrat et l'air pour la couverture).

a) $n=1.603$

La figure (V.16), représente l'évolution de l'indice effectif d'un guide d'onde planaire asymétrique à base de SiO_xN_y en fonction de l'épaisseur de couche guidante (d) d'indice de réfraction 1.6032.

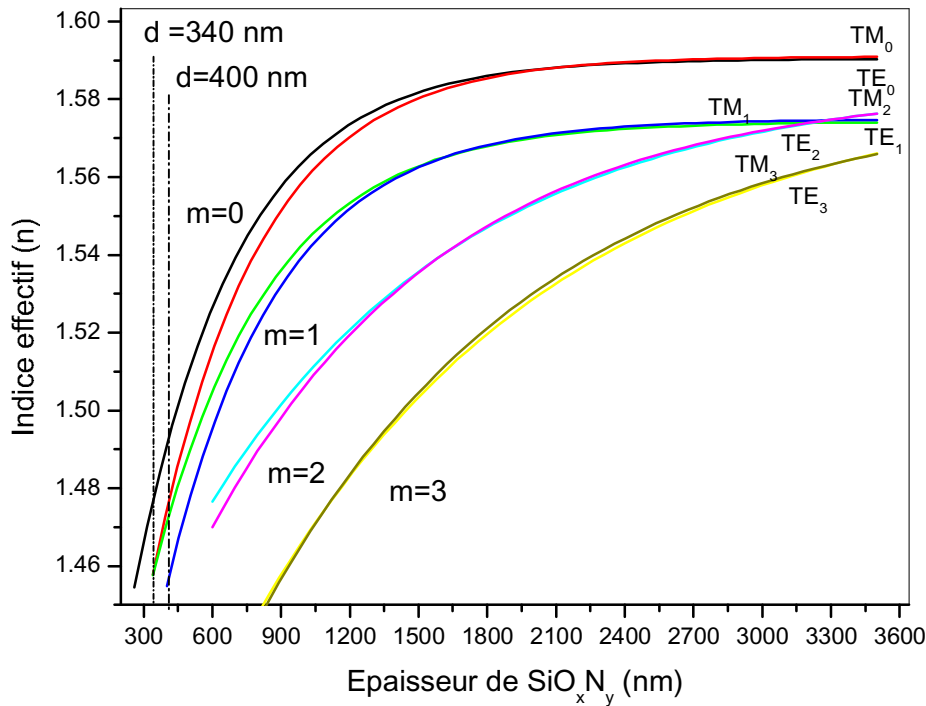


Fig. V.16: Evolution de l'indice effectif de TE et TM en fonction de l'épaisseur de SiO_xN_y .

Les courbes tracées montrent que le caractère monomode est obtenu lorsque l'épaisseur de la couche guidante est inférieure à 340 nm pour une polarisation TE et inférieure à 400 nm pour une polarisation TM.

b) $n=1.64$

La variation de l'indice effectif du guide d'onde asymétrique en fonction de l'épaisseur de la couche guidante de SiO_xN_y d'indice de réfraction 1.6404 est tracée sur la figure (V.17).

À partir de cette figure, nous pouvons déterminer les limites de coupure monomode/multimode de notre structure (260 nm pour une polarisation électrique (TE) et à 340 nm pour une polarisation magnétique (TM)).

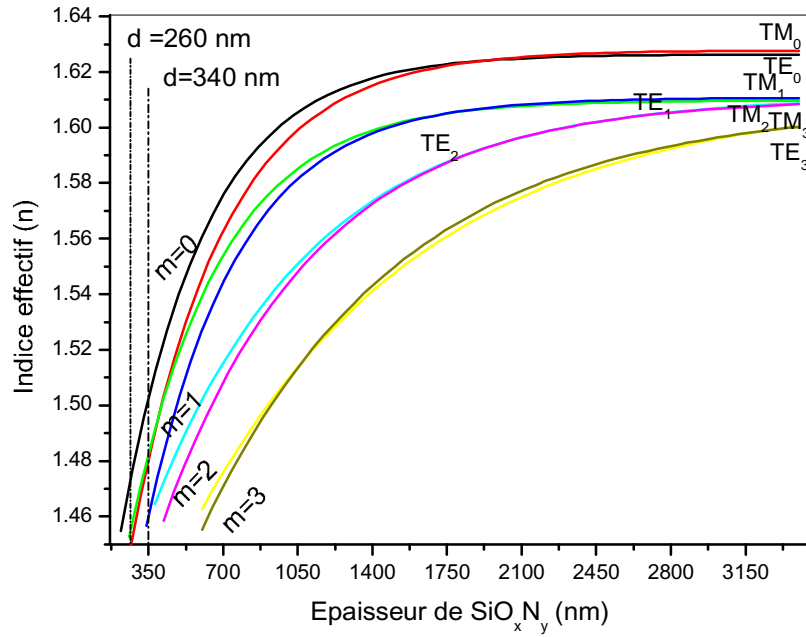


Fig. V.17: Evolution de l'indice effectif de TE et TM en fonction de l'épaisseur de SiO_xN_y .

c) $n=1.691$

Nous représentons sur la figure (V.18) l'évolution de l'indice effectif des modes TE et TM d'un guide d'onde planaire asymétrique en fonction de l'épaisseur de la couche guidante d'indice de réfraction 1.6912.

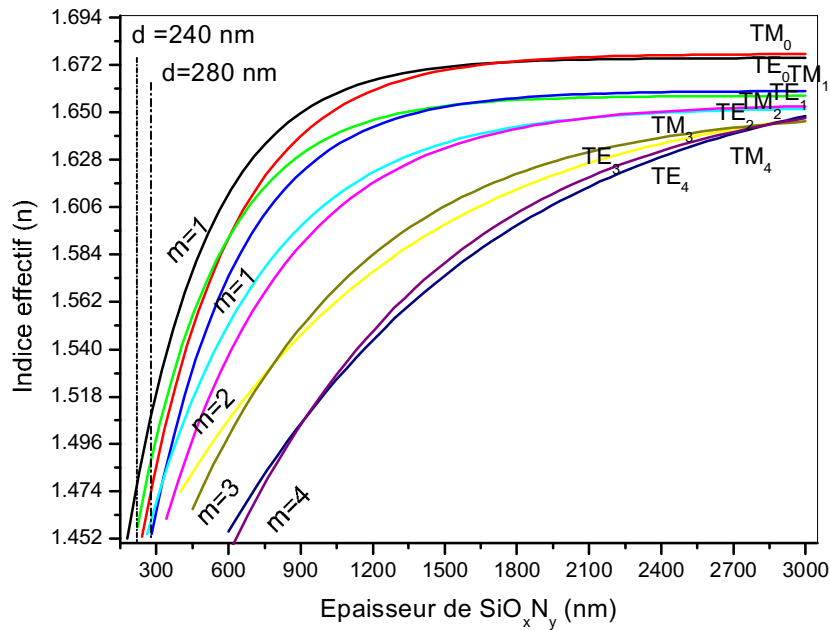


Fig. V.18: Evolution de l'indice effectif de TE et TM en fonction de l'épaisseur de SiO_xN_y .

Les limites de coupure monomode/multimode de notre structure sont : 240 nm pour une polarisation transverse électrique (TE) et 280 nm pour une polarisation transverse magnétique (TM).

d) $n=1.704$

L'étude de l'influence de l'épaisseur de la couche guidante de SiO_xN_y d'indice de réfraction 1.7042 sur l'indice effectif des modes TE et TM est illustré sur la figure (V.19).

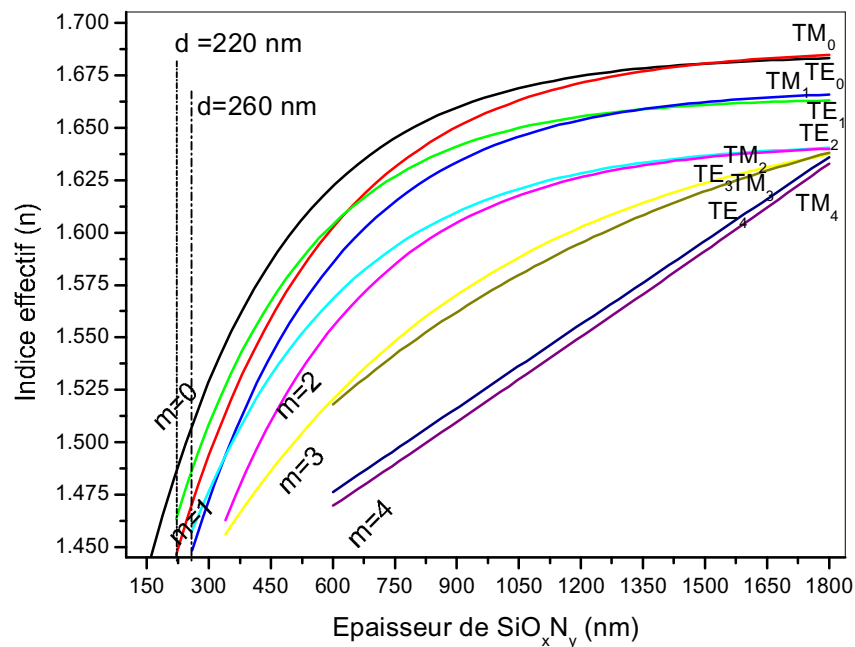


Fig. V.19: Variation de l'indice effectif de TE et TM en fonction de l'épaisseur de SiO_xN_y .

Le caractère monomode de ce guide d'onde est obtenu lorsque l'épaisseur de la couche guidante est inférieure à 220 nm pour une polarisation TE et inférieure à 260 nm pour une polarisation TM.

e) $n=1.756$

Les courbes tracées sur la figure (V.20), illustre l'évolution de l'indice effectif des modes TE et TM d'une structure de guide d'onde asymétrique en fonction de l'épaisseur de la couche guidante.

Nous avons obtenu le caractère monomode de ce guide lorsque l'épaisseur de SiO_xN_y est inférieure à 160 nm pour une mode transverse électrique et inférieure à 240 nm pour une mode transverse magnétique.

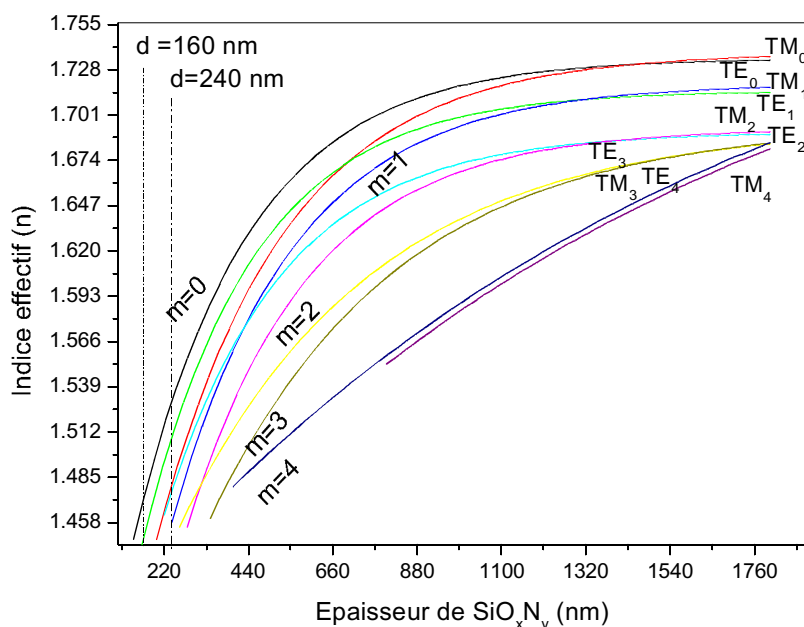


Fig. V.20: Evolution de l'indice effectif de TE et TM en fonction de l'épaisseur de SiO_xN_y .

f) $n=1.789$

Nous illustrons sur la figure (V.21), l'évolution de l'indice effectif des modes TE et TM d'un guide d'onde asymétrique à base de l'oxynitride de silicium d'indice de réfraction $n=1.7897$ en fonction de son épaisseur.

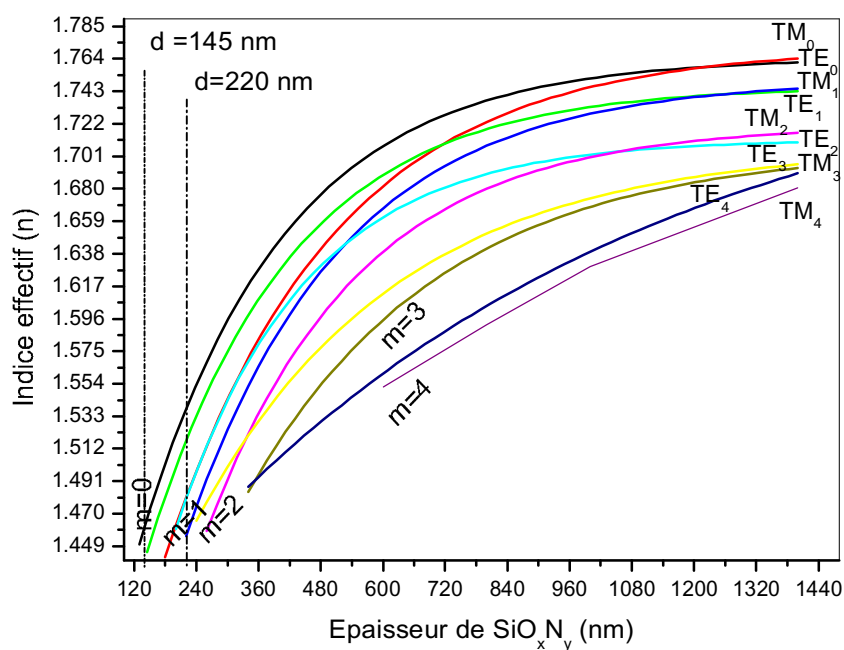


Fig. V.21: Evolution de l'indice effectif de TE et TM en fonction de l'épaisseur de SiO_xN_y .

Les résultats de simulation obtenus montrent, que les limites de coupure monomode/multimode sont : 145 nm pour la polarisation TE et 220 nm pour la polarisation TM.

g) $n=1.816$

Les courbes illustrées sur la figure (V.22),montrent que le caractère monomode de la structure du guide d'onde est obtenu lorsque l'épaisseur de SiO_xN_y est inférieure à 140 nm et à 200 nm pour les polarisations TE et TM respectivement.

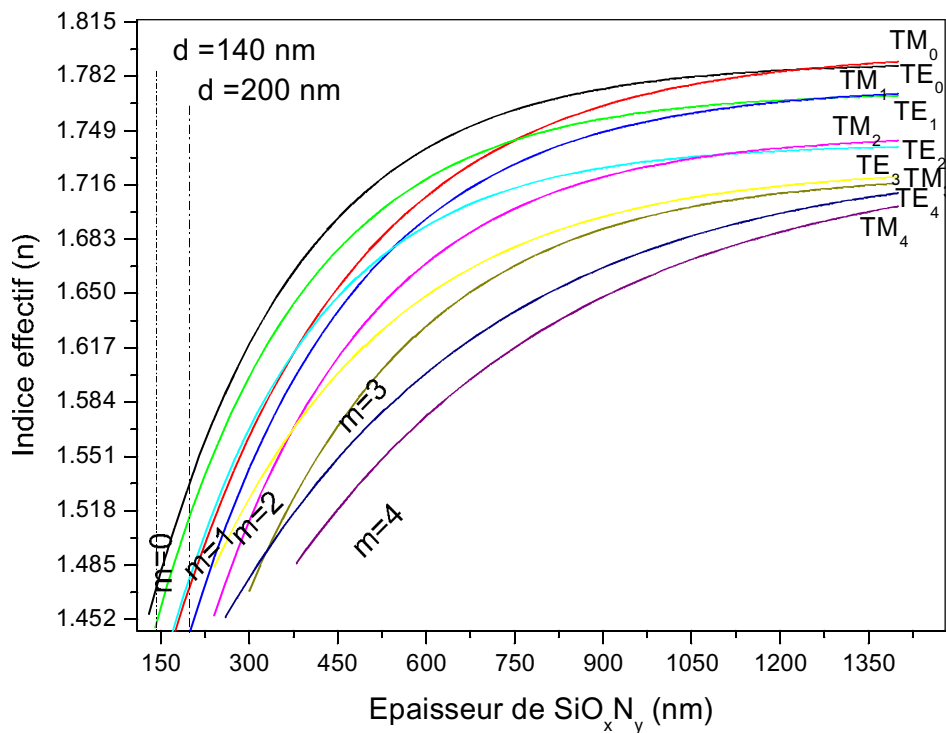


Fig. V.22: Evolution de l'indice effectif de TE et TM en fonction de l'épaisseur de SiO_xN_y .

k) $n=1.837$

Lorsque l'indice de réfraction de la couche guidante est fixé à 1.8373, les limites de coupure monomode/multimode du guide d'onde étudié sont les suivants (Fig. V.23) : 136 nm pour une mode transverse électrique et 192 nm pour une mode transverse magnétique.

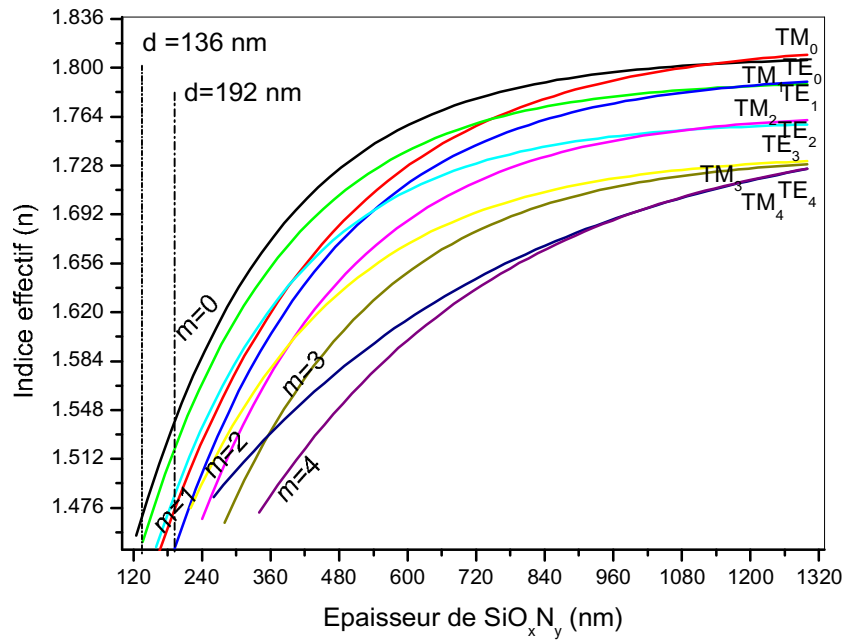


Fig. V.23: Evolution de l'indice effectif de TE et TM en fonction de l'épaisseur de SiO_xN_y .

l) $n=1.921$

Dans le cas d'une couche guidante d'indice de réfraction 1.9211, le caractère monomode de la structure est obtenu lorsque l'épaisseur de cette couche est inférieure à 132 nm pour la polarisation TE et à 160 nm pour la polarisation TM (figure V.24).

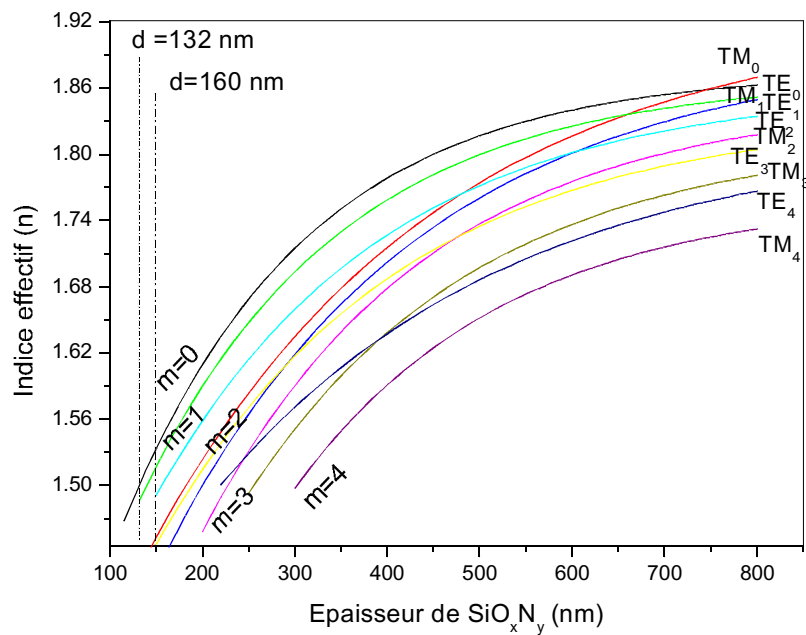


Fig. V.24: Evolution de l'indice effectif de TE et TM en fonction de l'épaisseur de SiO_xN_y .

5.2. Evolution de l'épaisseur de SiO_xN_y en fonction de l'indice de réfraction d'un guide d'onde monomode

Les figures (V.25) et (V.26), illustrent l'évolution de l'épaisseur de coupure de la couche guidante de SiO_xN_y en fonction de leur indice de réfraction de la structure monomode.

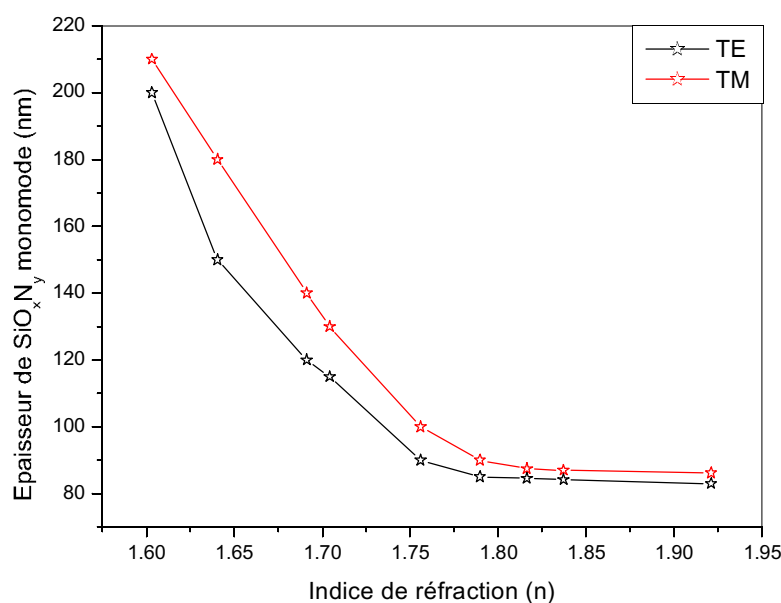


Fig. V.25 : Evolution de l'épaisseur de la couche guidante (SiO_xN_y) monomode des modes TE et TM en fonction de l'indice de réfraction.

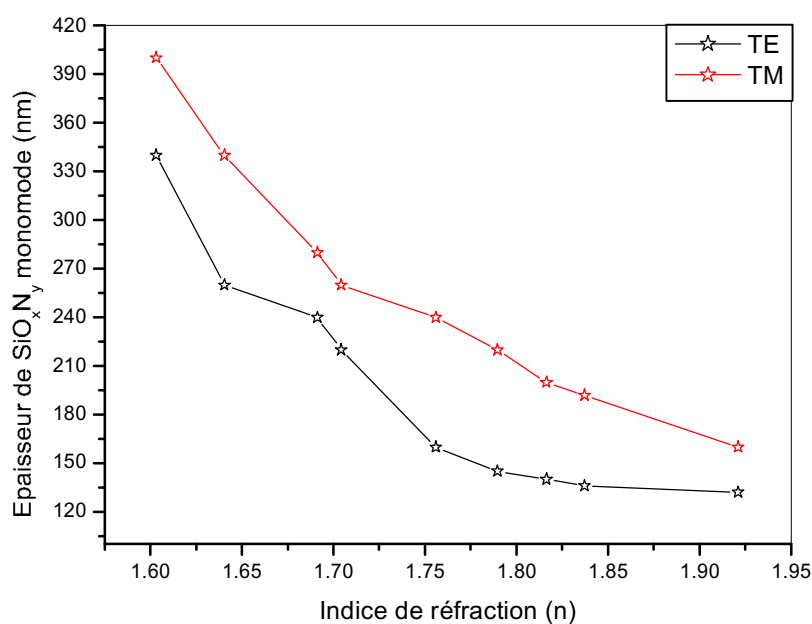


Fig. V.26 : Evolution de l'épaisseur de la couche guidante (SiO_xN_y) monomode des modes TE et TM en fonction de l'indice de réfraction.

D'après ces figures, nous constatons une diminution progressive de l'épaisseur de coupure de la couche guidante de SiO_xN_y monomode lorsque l'indice de réfraction de SiO_xN_y augmente jusqu'à la valeur de 1,75. Au-delà de cette valeur, le régime de saturation est presque atteint. Les films minces de SiO_xN_y avec ces dimensions optimisées peuvent être destinés à la fabrication des guides d'ondes qui permettent de fonction de couplage, de multiplexage et de démultiplexage, etc. Par contre, les films minces de SiO_xN_y étudiés dans les précédents chapitres ont des épaisseurs élevées, seront destinés à d'autres applications telles que la passivation des cellules solaires, où comme une couche anti-réfléchissante, etc. Pour élaborer des films de mêmes épaisseurs, il suffit de contrôler les paramètres de dépôt de la technique PECVD par la diminution des débits des précurseurs employés et ainsi d'abaisser la durée de dépôt.

6. CONCLUSION

Le but de ce travail est d'exploiter les propriétés optiques (Indices de réfraction) des films minces de SiO_xN_y élaborés par la technique PECVD dans l'optique intégrée en se basant sur les paramètres ellipsométriques obtenus dans ce travail et la théorie des guides d'ondes, nous avons optimisé les dimensions des guides d'onde planaire symétrique et asymétrique pour avoir un guide d'onde optique de caractère monomode pour les deux modes de propagation TE et TM, afin de limiter les pertes de propagation due au chevauchement des impulsions dans le guide, et donc provoquer une perte d'information.

7. BIBLIOGRAPHIE

- [1] **C-T. Lin**, “*Athermal metal-free planar waveguide concave grating demultiplexer*”, Optics Communications Vol. 284, 2011, pp. 195–200.
- [2] **C-T Lin, Y-T Huang, J-Y Huang**, « *A planar waveguide concave grating employing dielectric mirrors* », Optics Communications Vol. 281, 2008, pp. 1072-1076.
- [3] **C.K. Wong, Hei Wong, C.W. Kok, M. Chan**, “*Silicon oxynitride prepared by chemical vapor deposition as optical waveguide materials*”, Journal of Crystal Growth, Vol. 288, 2006, Vol. 171-175.
- [4] **S. Naskar**, “*Deposition and characterization of silicon oxynitride material for the fabrication of optical waveguides*”, Thesis of doctorat, Case Western Reserve University, 2005.
- [5] **H. Fujiwara**, « *Spectroscopic Ellipsometry* » Japanese Edition, Copyright 2003, ISBN 4 621072536, pp. 177-181.
- [6] **F. Meriche**, « *Structuration 1D et 2D de matériaux diélectriques par ablation laser nanoseconde : Applications aux couches minces et monocristaux de LiNbO_3 et couches minces de TiO_2* », Thèse de doctorat, Université de Constantine, 2008.
- [7] **F. Choueikani**, « *Étude des potentialités de couches minces sol-gel dopées par des nanoparticules magnétiques pour la réalisation de composants magnéto-optiques intégrés* ». thèse de doctorat, université de Saint-Etienne, 2008.
- [8] **D. Grenier**, « *Electromagnétique et transmission des ondes* », Département de génie électrique et de génie informatique, Université de Laval, Québec, 2012.
- [9] **RSoft CAD 5.1.9**, “*User guide*”, RSoft Design Group, 200 Executive Blvd. Ossining, NY 10562.

Conclusion Générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés physico-chimiques, optiques et compositionnelles des films minces d'oxynitride de silicium déposés, par la technique de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), sur un substrat de silicium monocristallin à partir d'un mélange gazeux du silane (SiH_4), l'ammoniac (NH_3) et le protoxyde d'azote (N_2O). Les films minces de SiO_xN_y sont des matériaux diélectriques intéressants pour les applications de la micro-électroniques et de l'optique, ils sont employés notamment comme une couche guidante de la lumière dans les dispositifs des guides d'ondes. La déposition de ces films a nécessité l'utilisation d'un équipement adapté avec une gamme de paramètres de dépôt variés. L'emploi du procédé PECVD a répondu à ces critères.

Des études physico-chimiques par la spectroscopie infrarouge ont été menées pour identifier les liaisons chimiques présentes dans les films et leurs évolutions en fonctions des conditions de dépôt et de recuit. Les résultats de caractérisation ont montré que la progression graduelle de la composition chimique des films élaborés de Si_3N_4 à celle de SiO_xN_y riche en oxygène est due à la substitution des atomes d'azote par celle d'oxygène pour former les liaisons Si-O au détriment des liaisons Si-N. Nous avons montré aussi à travers l'analyse des résultats FTIR que l'hydrogène dans les films est lié majoritairement aux atomes de silicium pour former les liaisons Si-H dans les échantillons élaborés à des faibles débits de N_2O . Par contre, ces atomes s'orientent principalement vers l'association avec les atomes d'azote pour former les liaisons N-H dans les échantillons déposées à un fort débit de N_2O .

Les analyses FTIR des films de SiO_xN_y recuits nous ont permis de déduire que les atomes interstitiels d'oxygène diffusent vers les atomes substitutionnels d'azote et d'hydrogène dans les liaisons Si-N et Si-H, pour former les liaisons Si-O et la structure des films progresse vers celle du SiO_2 . Le traitement thermique de nos films met en évidence également une quantité importante d'hydrogène exodiffusé graduellement hors les films à travers la rupture des liaisons Si-H et N-H.

L'analyse ellipsométrique des films minces de SiO_xN_y nous a permis de mettre en évidence l'effet de débit de protoxyde d'azote et de traitement thermique sur les propriétés optiques et compositionnelles tels que l'indice de réfraction, les fractions volumiques,

l'épaisseur et la stœchiométrie des films. Ces analyses ont montré que la structure des films élaborés peut être décrite comme un mélange des phases SiO_2 , Si_3N_4 et H_2 où vide incorporés dans une seule phase amorphe de $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{H}$. Nous avons illustré aussi que l'indice de réfraction des films élaborés est ajusté sur une large gamme de 1.60 à 1.92 lorsque le débit de N_2O varie de 0 à 500 sccm. La composition chimique des films élaborés progresse également en fonction d'augmentation de N_2O de celle de nitrure de silicium à celle de $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{H}$ proche de SiO_2 .

Nous avons examiné également l'effet du traitement thermique sur les caractéristiques optiques et compositionnelles des films de SiO_xN_y . Les résultats ellipsométrique sont montré également que le traitement thermique des films élaborés a abouti à une densification des films à cause de la désorption de H_2 et l'enlèvement des micro-vides. Un effet notable du traitement thermique sur l'indice de réfraction, les fractions volumiques et la stœchiométrie a été aussi observé.

Finalement, nous avons étudié ces films comme guide d'onde moyennant un logiciel de simulation approprié afin de déterminer les dimensions optimales de ce guide. Les résultats de cette étude nous a permis de déterminer l'épaisseur de la coupure monomode/multimode de la couche guidante de SiO_xN_y des deux polarisations TE et TM. Ces épaisseurs peut être prises en considération pour la réalisation des guides d'ondes planaires à base de SiO_xN_y avec des pertes de propagation acceptables.

Le procédé d'élaboration PECVD de nos échantillons et les techniques de caractérisation l'ellipsométrie spectroscopique et la spectroscopie infrarouge que nous avons utilisés dans notre travail, nous ont permis d'aboutir à des résultats expérimentaux précieux et nouveaux.

Nous pouvons améliorer ce travail en tenant compte de perspectives suivantes :

- La mesure expérimentalement des pertes optiques de ces échantillons destinés à la fabrication des guides d'ondes.
- Nous fabriquons des guides d'ondes planaires avec des dimensions déterminés dans notre étude en utilisant les techniques technologiques : dépôt, gravure, photolithographie,...
- Étudier les propriétés de passivation, de protection et électrique de films de SiO_xN_y destinés à d'autres applications telles que l'énergie photovoltaïque, la protection corrosive, les capteurs ISFET et les transistors MOS nanométriques,...

Résumé

Résumé

Ce travail de thèse s'intéresse à l'étude des propriétés physico-chimiques, optiques et compositionnelles des films minces d'oxynitride de silicium élaborés par la technique PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Ces films minces ont été déposés à partir des gaz réactifs suivants : l'ammoniac (NH_3) dilué dans l'azote (N_2), le silane (SiH_4) et le protoxyde d'azote (N_2O) et ont été traités thermiquement à des températures allant de 400°C à 1000°C pour des durées de 30 minutes.

Nous avons étudié les effets du ratio $R = \text{N}_2\text{O} / (\text{N}_2\text{O} + \text{NH}_3)$ et de la température de recuit sur les propriétés physico-chimiques des films de SiO_xN_y par la spectroscopie infrarouge. Les résultats obtenus ont montré une croissance de l'aire des bandes des liaisons Si-O dans les films lorsque le ratio R augmente. Par contre, l'aire des bandes des liaisons Si-N diminuent. Nous avons constaté également que les liaisons hydrogénées (N-H et Si-H) disparaissent avec l'augmentation de la température de recuit des films, tandis que la liaison Si-H persiste toujours.

Ensuite, les influences du taux de N_2O et de la température de recuit sur les propriétés optiques et compositionnelles des films de SiO_xN_y ont été examinées par la spectroscopie ellipsométrique. Nous avons montré que la structure des films élaborés peut être décrite comme un mélange des phases SiO_2 , Si_3N_4 et H_2 dans une seule phase amorphe. Les résultats ellipsométrique révèlent que l'indice de réfraction des films diminue graduellement lorsque le débit de N_2O croît, et la composition des films progressent de Si_3N_4 à SiO_xN_y proche de SiO_2 . Pour l'étude de l'effet de traitement thermique sur les propriétés opto-géométriques des films, nous avons constaté que l'épaisseur des films décroît avec l'élévation de la température de recuit.

Finalement, une étude des films minces de SiO_xN_y comme un guide d'onde a été présentée dans cette thèse afin d'optimiser les dimensions de ces films et d'apporter des solutions technologiques dans le domaine de l'optique intégrée.

Abstract

In this work, we intend to study the physico-chemical, optical and compositional properties of the silicon oxynitride thin films elaborated by plasma enhanced chemical vapor deposition technique. These samples have been deposited from the following reactive gases: ammonia (NH_3) diluted in nitrogen (N_2), silane (SiH_4) and nitrous oxide (N_2O). These samples are heat treated at temperature from 400 °C to 1000 °C for 30 minutes.

We studied the effect of $R = \text{N}_2\text{O} / (\text{N}_2\text{O} + \text{NH}_3)$ rate and annealing temperature on the physico-chemical silicon oxynitride films by infrared spectroscopy. The obtained results showed a growth area bands of Si-O bonds in the films when the ratio R increases. On the other hand, the area bands of the Si-N bonds decrease. We also observed that hydrogenated bonds (Si-H and N-H) disappear with increasing annealing temperature of the films. Reverse against the Si-H bond remains at high annealing temperature.

Then, the influence of the oxygen rate and annealing temperature on the optical and compositional properties of the silicon oxynitride films was examined by ellipsometry. We have shown that the structure of the elaborated films can be described as a mixture of phases SiO_2 , Si_3N_4 and H_2 into a single amorphous phase. The ellipsometric results showed that the refractive index of the films gradually decreases when the N_2O flow ratio increases and the composition films progress from Si_3N_4 to their SiO_xN_y near SiO_2 . To study the effect of heat treatment on the opto-geometric properties of films, we have found that the film thickness decreases with increasing the annealing temperature.

Finally, a study of SiO_xN_y thin films as a waveguide is presented in this thesis in order to optimize the dimensions of these films and to bring some technological solutions in the domain of the integrated optics.

ملخص

تهتم هذه الأطروحة بدراسة الخصائص الفزيوكيميائية ، الضوئية و التركيبية للأغشية الرقيقة SiO_xN_y التي أعدت بتقنية PECVD. ولهذه الغاية، تم إعداد تسع عينات انطلاقا من الغازات التفاعلية التالية: الأمونياك (NH_3) المخفف في النيتروجين (N_2)، سيلان (SiH_4) و أكسيد النيتروز (N_2O). هذه العينات تعالج حراريا بدرجات متغيرة من 400°C حتى 1000°C .

في البداية قمنا بدراسة تأثير نسبة الأكسجين و درجة حرارة المعالجة على الخصائص الفزيوكيميائية للأغشية SiO_xN_y بتقنية التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء. أظهرت النتائج المحصل عليها نمو في مساحة الرقعة للرابطات الكيميائية Si-O بزيادة نسبة الأكسجين المستعملة. غير أن، مساحة الرقعة للرابطات الكيميائية Si-N تتناقص بزيادة نسبة الأكسجين. نلاحظ أيضا الاختفاء التدريجي للرابطات الكيميائية المهدجة Si-H و N-H بزيادة درجة حرارة معالجة الأغشية.

فيما بعد، قمنا بفحص تأثير نسبة الأكسجين و درجة حرارة المعالجة على الخصائص الضوئية و التركيبية للأغشية الرقيقة SiO_xN_y بواسطة تقنية ellipsométrie. أظهرنا أن تركيبة هذه الأغشية يمكن اعتبارها مزيج من SiO_2 ، H_2 و Si_3N_4 في شكل غير متبلور واحد. النتائج بينت أن معامل الانكسار للأغشية يقل تدريجيا بزيادة نسبة الأكسجين المستعمل في تحضير هذه الأغشية، و تركيبة أغشية SiO_xN_y تنتقل من تركيبة Si_3N_4 إلى تركيبة SiO_xN_y القريب من SiO_2 . بالنسبة لدراسة تأثير درجة حرارة معالجة الأغشية على الخصائص الجيوضوئية، وجدنا أن سمك الأغشية يتناقص تدريجيا بزيادة درجة حرارة المعالجة.

و أخيرا، قمنا في هذه الأطروحة بتقديم دراسة للأغشية الرقيقة SiO_xN_y كناقل موجي، لتحسين أبعاد هذه الأغشية و إيجاد حلول تكنولوجية في المجال الضوئي المركب.