

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de Constantine 1
Faculté des Sciences de la technologie
Département d'Electronique

N°d'ordre :

Série :

THÈSE

Présentée pour l'obtention du diplôme de
Doctorat en Sciences, Electronique

OPTION : MICROELECTRONIQUE

Présentée par :

KAGHOUCHE Bessem

Intitulée

Etude et caractérisation de matériaux à base d'oxyde de Silicium pour applications en microtechnologies

Soutenu le : 17 / 12 / 2014

Devant le jury :

Président : **Mr. M. REMRAM**

Prof. Université Constantine 1

Rapporteur : **Mme. F. MANSOUR**

Prof. Université Constantine 1

Examineur : **Mme. T. BOUCHEMAT**

Prof. Université Constantine 1

Examineur : **Mr. A. BOULOUBA**

Prof. Université Sétif 1

Examineur : **Mr. M. LAHOUBI**

Prof. Université d'Annaba

Je dédis ce travail

A mes parents

A mon frère et mes sœurs

A ma famille

A mes amis.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire LEMEAMED (Laboratoire d'Etude des Matériaux Electroniques pour Application Médicales) du département d'Electronique de l'Université Constantine 1.

Je tiens en premier lieu à remercier et à exprimer toute ma gratitude envers ma directrice de thèse, Madame **Farida MANSOUR**, Professeur à l'Université Constantine 1 et chef d'équipe au Laboratoire d'Etudes de Matériaux Electronique pour Applications Médicales. Je la remercie infiniment de m'avoir accueilli au sein de son équipe, de m'avoir prodigué ses précieux conseils, ses encouragements, sa confiance, sa disponibilité, sa patience et aussi pour ses qualités humaines.

Mes profonds remerciements vont aux membres du Jury qui m'ont honoré de leur participation à mon jury de thèse et pour avoir accepté d'évaluer ce travail.

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur **Mohamed REMRAM**, Professeur à l'Université Constantine 1 et Directeur du laboratoire LEMEAMED, pour l'honneur qu'il nous fait en présidant le jury de cette thèse.

Je remercie Madame **Touraya BOUCHEMAT**, Professeur à l'Université Constantine 1, pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail et pour avoir accepté d'être examinateur de cette thèse.

Mes remerciements vont également à Monsieur **Abdeslam BOULOUBA**, Professeur à l'Université Sétif 1 pour s'être rendu disponible en vue du déplacement à l'Université Constantine 1 en acceptant de juger mon travail et de participer à ce jury.

Je remercie également Monsieur **Mahieddine LAHOUBI**, Professeur à l'Université d'Annaba, d'avoir été disponible pour se déplacer à Constantine, et d'avoir accepté d'examiner mon travail en participant au jury de thèse.

Je tiens également à remercier vivement Monsieur **Pierre TEMPLE-BOYER** Directeur de recherche au LAAS-CNRS, de Toulouse, laboratoire avec lequel notre équipe a mené une collaboration dans le cadre d'un accord de coopération CNRS/DEF durant les années 2009-2012. Les discussions scientifiques que nous avons eues ont enrichi ce travail.

Je souhaite adresser mes sincères remerciements à Monsieur **Salah SAHLI**, Professeur à l'Université Constantine 1 et directeur du laboratoire LMI (Laboratoire Microsystèmes et Instrumentation) pour son aide précieuse concernant les mesures FTIR.

Mes remerciements sont également adressés à Monsieur **Azzedine BELLEL**, Professeur à l'Université Constantine 1 pour ses conseils et sa disponibilité.

C'est avec beaucoup de plaisir que je tiens à remercier des membres du laboratoire LEMEAMED pour leur soutien constant durant mon travail de thèse, leurs encouragements et leur sympathie. En particulier, je remercie Monsieur **Ramdane MAHAMDI**, Professeur à l'Université de Batna et Madame **Lynda SACI**, Maître de Conférences à l'Université Constantine 1 et membres de notre équipe, pour leur aide lors de la mise en place des mesures d'ellipsométrie.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de ce travail.

Sommaire

Introduction générale	1
Références bibliographiques	5

Chapitre I: Méthodes d'élaboration des oxynitrides de silicium et techniques de caractérisation

Introduction	6
1.1. Applications des oxynitrides de silicium	6
1.1.1. Applications en microélectronique	6
1.1.2. Applications en optoélectronique et photonique	8
1.2. Structure cristallographique des oxynitrides de silicium	8
1.2.1. Structure du silicium	9
1.2.2. Structure de l'oxynitride de silicium	10
1.3. Elaboration des films SiO_xN_y	11
1.4. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	11
1.4.1. Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD)	12
1.4.2. Dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD)	13
1.4.3. Description du dispositif expérimental	13
1.5. Obtention des films SiO_xN_y par LPCVD	15
1.6. Recuit thermique	16
1.6.1. Description du Four	17
1.6.2. Générateur d'azote	17
1.6.3. Traitement thermique des échantillons SiO_xN_y	18
1.7. Techniques de caractérisation	19
1.7.1. Spectroscopie ellipsométrique	19

1.7.1.1.	Principe de l'ellipsométrie.....	19
1.7.1.2.	Types de configuration ellipsométrique.....	22
1.7.1.3.	Ellipsomètre utilisé	24
1.7.2.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	25
1.7.2.1.	Modes de vibrations.....	26
1.7.2.2.	Principe de l'analyse FTIR.....	27
1.7.2.3.	Dispositif expérimental	30
1.7.3.	Spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford RBS	30
1.8.	Conclusion	32
	Références bibliographiques	33

Chapitre II: Etude des propriétés optiques des films SiO_xN_y

Introduction	38
2.1. Exploitation des données ellipsométriques.....	38
2.1.1. Théorie de l'ellipsométrie.....	39
2.1.1.1. Cas d'une réflexion sur un milieu unique : structure substrat/air	39
2.1.1.2. Cas d'un substrat recouvert par un film : structure bicouche (substrat-film)/air.....	41
2.1.1.3. Cas d'un système multicouche	42
2.1.2. Description des différents modèles nécessaires à l'analyse ellipsométrique	45
2.1.2.1. Modèles de dispersion.....	45
2.1.2.1.1. Modèle de Tauc-Lorentz TL.....	46
2.1.2.1.2. Modèle de Forouhi-Bloomer FB	48
2.1.2.2. Théorie des milieux effectifs	49
2.1.2.2.1. Le modèle de Maxwell-Garnett	50
2.1.2.2.2. Le modèle de Bruggeman	51
2.1.3. Méthode de régression utilisée	52

2.2. Résultats et discussion	53
a- Application du modèle de Bruggeman au matériau SiO_xN_y	55
b- Application du modèle de Tauc-Lorentz au matériau SiO_xN_y	56
2.2.1. Calcul de l'indice de réfraction des films SiO_xN_y , des fractions volumiques, du gap optique et de l'épaisseur des dépôts	58
2.2.2. Variation de l'indice de réfraction en fonction du rapport des débits des gaz	60
2.2.3. Variation de l'indice de réfraction en fonction des fractions volumiques	62
2.2.4. Evolution des épaisseurs des films en fonction du rapport des débits des gaz....	64
2.2.5. Détermination du gap optique des films	67
2.3. Conclusion	69
Références bibliographiques	71

Chapitre III: Etude des propriétés physico-chimiques des films SiO_xN_y

Introduction	75
3.1. Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier FTIR	75
3.2. Procédure adoptée pour l'obtention des spectres FTIR	76
3.3. Principaux pics caractéristiques des spectres FTIR	78
3.4. Méthode conventionnelle pour l'identification des modes de vibration dans l'analyse FTIR	79
3.5. Description d'une méthode proposée pour améliorer la méthode déconvolution dans l'analyse FTIR des couches SiO_xN_y	83
3.6. Détermination de la composition des films SiO_xN_y	88
3.6.1. Détermination de la composition des couches par la méthode de mesure RBS ..	89
3.6.2. Détermination de la composition chimique par des méthodes d'estimation indirecte.....	91
3.6.2.1. Détermination de la composition chimique des couches par ellipsométrie .	91
3.6.2.2. Détermination de la composition chimique des couches par FTIR	92
3.6.3. Résultats et discussion.....	93

3.7. Comportement des concentrations atomiques en fonction du rapport des débits des gaz.....	96
3.8. Evolution des propriétés optiques et physico-chimiques des films SiO_xN_y après recuit.....	98
3.8.1. Effet de la température de recuit sur les propriétés optiques des films SiO _x N _y ..	98
<i>La séparation de phases</i>	102
3.8.2. Effet de la durée de recuit sur les propriétés optiques des films SiO _x N _y	104
3.8.3. Analyse des couches SiO _x N _y par FTIR.....	106
3.8.3.1. Comportement de l'azote après recuit.....	109
3.8.3.2. Interprétation par FTIR de la séparation de phases dans les films SiO _x N _y après recuit	109
3.9. Conclusion	110
Références Bibliographiques.....	113

Chapitre IV: Les films d'oxynitride de silicium en tant que matériau de grille pour transistors MOSFET

Introduction	118
4.1. Structure et principe de fonctionnement du transistor MOSFET	118
4.2. Régimes de fonctionnement du transistor MOSFET	121
4.3. Miniaturisation des transistors MOSFET.....	128
4.3.1. Contraintes liées aux effets des canaux courts : SCE et DIBL.....	128
4.3.2. Contraintes liées à la réduction d'épaisseur d'oxyde de silicium.....	129
4.3.2.1. Conduction par effet tunnel direct (DT).....	130
4.3.2.2. Conduction tunnel Fowler-Nordheim (FNT)	131
4.3.3. Solutions technologiques pour la miniaturisation des MOSFET bulk (technologie planaire).....	132
4.3.3.1. Optimiser le profil de dopage : Réduire les effets SCE et DIBL	132
4.3.3.2. Remplacer l'oxyde grille SiO ₂ : Diminuer le courant tunnel	133

4.4. Simulation du comportement électrique d'un transistor MOSFET submicronique en utilisant l'oxynitride de silicium en tant qu'isolant de grille	133
4.4.1. Simulation de la structure du transistor NMOS par ATHENA	134
4.4.2. Simulation électrique par ATLAS	137
Implémentation des modèles physiques	137
4.5. Résultats et discussion	139
4.5.1. Effet de la réduction de l'épaisseur d'oxyde de silicium sur les performances d'un transistor NMOS 22 nm.	139
4.5.2. Impact des oxynitrides de silicium sur les performances des transistors submicroniques	141
4.5.2.1. Courant de fuite de grille $I_G(V_G)$	142
4.5.2.2. Caractéristique $I_D(V_G)$	146
4.5.2.3. Tension de seuil des transistors NMOS à grille en oxynitride de silicium	149
4.5.2.4. Evolution de la pente de sous le seuil	150
4.6. Conclusion	151
Références Bibliographiques.....	153
Conclusion générale	157
Annexe	161

Introduction générale

Introduction générale

Les couches d'oxynitride de silicium SiO_xN_y sont considérées actuellement comme des isolants présentant de bonnes potentialités dans la réalisation de structures multicouches pour des applications très diversifiées dans différents domaines de la microélectronique et de l'optoélectronique, telles que les cellules solaires, les microcapteurs chimiques [1-3], et les guides d'ondes [4-6]. L'avantage que présente ce matériau est d'être compatible avec la technologie standard de la filière silicium au moyen d'une technique de dépôt appropriée comme la méthode LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) et aussi la technique PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) qui permettent d'obtenir des films minces ayant des propriétés intermédiaires entre celles des isolants classiques qui sont l'oxyde de silicium SiO_2 et le nitrure de silicium Si_3N_4 .

En effet, selon l'application visée, les oxynitrides de silicium élaborés peuvent s'adapter afin de répondre aux exigences imposées par le dispositif final recherché. Parmi les applications de l'oxynitride de silicium, ce matériau est impliqué dans la fabrication des grilles de transistors MOS pour remplacer l'isolant classique SiO_2 [7-9] car il joue le rôle d'une barrière efficace à la diffusion des impuretés pour préserver les propriétés conductrices du canal du transistor tout en limitant les courants de fuite. Ce matériau possède une constante diélectrique supérieure à celle de l'oxyde classique, ce qui a permis de réaliser des épaisseurs plus épaisses en conservant la capacité d'isolant associée à une couche ultramince d'oxyde de silicium SiO_2 de grille, et donc d'augmenter la barrière tunnel en réduisant le courant de fuite de la grille [10]. L'oxynitride de silicium est également utilisé dans le domaine photovoltaïque. Il est largement employé en tant que couche antireflet et couche de passivation dans les cellules solaires afin de minimiser les pertes de la lumière incidente par réflexion à la surface de la cellule [11]. Enfin, nous pouvons citer également son rôle en optoélectronique où l'oxynitride de silicium est considéré comme un matériau typique pour la fabrication des dispositifs de l'optique intégrée, en particulier, les guides d'ondes. Les principaux avantages de ce matériau sont l'excellent contrôle de son indice de réfraction sur une large gamme de valeurs 1.45-2.02 (qui permet de diminuer les pertes dans les dispositifs à guides d'ondes), sa grande transparence [12].

Au vu de l'importance du rôle joué par ce matériau, il s'avère donc indispensable de bien contrôler ses propriétés optiques et physico-chimiques. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse, qui a été consacré à l'étude de couches minces SiO_xN_y obtenues par la technique de dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (ou LPCVD) à partir d'un mélange gazeux SiH_2Cl_2 , NH_3 et N_2O .

Pour mener à bien ce travail, nous allons faire appel à différentes techniques de caractérisations, qui sont adaptées à ce type de dépôts d'une part, et disponibles au sein de notre laboratoire d'autre part, en particulier la caractérisation par spectroscopie ellipsométrique (SE), et les recuits thermiques. Des mesures par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et par spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) vont être réalisées dans des laboratoires avec lesquels notre équipe mène une collaboration. Un aspect important et théorique abordé dans ce travail va consister à analyser de façon approfondie les données ellipsométriques au moyen d'une modélisation afin de pouvoir accéder aux grandeurs optiques, à l'épaisseur des dépôts et à la fraction volumique des phases des matériaux en présence dans les films. L'étude va être réalisée sur des échantillons natifs (non recuits), puis sur des échantillons qui ont subi des recuits thermiques à haute température et pour différentes durées. Les propriétés optiques et physico-chimiques des couches déposées vont être essentiellement étudiées en fonction du rapport des débits des gaz précurseurs NH_3 et N_2O . Dans la dernière partie du mémoire, nous allons présenter une application de ces dépôts en microtechnologie, visant à simuler, au moyen du logiciel TCAD-SILVACO, une structure MOSFET submicronique impliquant une grille à base de SiO_xN_y .

Ce manuscrit est structuré en quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré à la description des méthodes d'élaboration des films SiO_xN_y ainsi que la description des techniques de caractérisation mises en œuvre dans ce travail de thèse. Nous montrerons l'intérêt que constitue le matériau d'oxynitride de silicium dans les applications en microélectronique et optoélectronique. Nous décrirons par la suite la structure cristallographique de l'oxynitride de silicium, la technique du dépôt chimique en phase vapeur LPCVD, ainsi que l'équipement pour recuits 'lents' ou LTA (Low Thermal Annealing) qui sera utilisé dans le but de suivre l'évolution des propriétés des films après des traitements thermiques à haute température. Enfin, les principes de

fonctionnement des techniques de caractérisation (Ellipsométrie, FTIR et RBS) seront présentés.

Le second chapitre concerne l'étude des propriétés optiques par spectroscopie ellipsométrique. Nous détaillerons la procédure théorique pour l'exploitation des données issues des mesures ellipsométriques afin de pouvoir accéder aux grandeurs optiques, aux épaisseurs, et aux fractions volumiques des composés constituant les dépôts. Nous nous intéresserons particulièrement aux modèles de Bruggeman (Bruggeman Effective Medium Approximation ou BEMA) et de Tauc-Lorentz, qui sont bien adaptés au calcul de l'indice de réfraction, du gap optique, et des épaisseurs des dépôts.

Dans le troisième chapitre, nous étudierons les propriétés physico-chimiques des films SiO_xN_y issus des mesures FTIR. Quelques résultats complémentaires seront fournis par la méthode RBS. La technique FTIR permet d'avoir des informations qualitatives et quantitatives sur les liaisons chimiques dans les films, en se basant sur une déconvolution des spectres expérimentaux dite « conventionnelle ». Afin d'améliorer l'interprétation des résultats FTIR, nous allons présenter une méthode originale, basée sur la corrélation entre le modèle de Bruggeman et les mesures FTIR. Les résultats obtenus par cette méthode vont être exploités pour déterminer avec précision la stœchiométrie des films ainsi que les concentrations atomiques du silicium, de l'oxygène et de l'azote dans les dépôts non recuits. Dans une deuxième partie de ce chapitre, nous étudierons l'évolution des films SiO_xN_y après un recuit thermique à une température 1100°C pour différentes durées, et une comparaison entre les résultats sera établie.

Enfin, dans le quatrième chapitre, nous présentons une des applications des films SiO_xN_y . Vu l'importance du diélectrique de grille dans le développement des transistors MOSFET submicroniques, nous nous sommes intéressés à l'étude, par simulation, du rôle qui pourrait être attribué à l'oxynitride de silicium pour améliorer les performances de ces dispositifs. L'étude a été réalisée au moyen du logiciel TCAD-SILVACO disponible dans notre laboratoire. Après la description de la structure et du principe de fonctionnement du transistor MOSFET, nous présenterons les contraintes liées à la miniaturisation de ces dispositifs ainsi que les solutions technologiques pour remédier à ces problèmes. La simulation de la structure technologique du MOSFET submicronique sera établie par l'outil ATHENA. Dans la deuxième partie du chapitre, une simulation électrique par le module ATLAS permettra d'accéder à différentes caractéristiques du transistor telles que les

courants de fuite, le champ électrique de claquage, le comportement du courant de drain et la pente sous le seuil. L'étude vise à montrer que l'oxynitride de silicium peut présenter de bonnes potentialités pour être impliqué dans les structures MOS en tant qu'isolant de grille.

Références bibliographiques

- [1] S. J. Choo, B. C. Lee, S. M. Lee *et al.*, “Optimization of silicon oxynitrides by plasma-enhanced chemical vapor deposition for an interferometric biosensor,” *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 19, pp. 095007-9, 2009.
- [2] P. K. Shin, and T. Mikolajick, “Alkali- and hydrogen ion sensing properties of LPCVD silicon oxynitride thin films,” *Thin Solid Films*, vol. 426, pp. 232–237, 2003.
- [3] F. J. Aparicio, E. Froner, E. Rigo *et al.*, “Silicon oxynitride waveguides as evanescent-field-based fluorescent biosensors,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 47, pp. 405401-7, 2014.
- [4] N. Brinkmann, D. Sommer, G. Micard *et al.*, “Electrical, optical and structural investigation of plasma-enhanced chemical-vapor-deposited amorphous silicon oxynitride films for solar cell applications,” *Solar Energy Materials & Solar Cells* vol. 108, pp. 180–188, 2013.
- [5] Y. Nakanishi, K. Kato, H. Omoto *et al.*, “Stable deposition of silicon oxynitride thin films with intermediate refractive indices by reactive sputtering,” *Thin Solid Films*, vol. 520, pp. 3862–3864, 2012.
- [6] M. Fadel, M. Bülters, M. Niemand *et al.*, “Low-Loss and Low-Birefringence High-Contrast Silicon-Oxynitride Waveguides for Optical Communication,” *Journal of Lightwave Technology*, vol. 27, pp. 698-705, 2009.
- [7] L. Jalabert, “Ingénierie de grille pour application à la microélectronique MOS submicronique” Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2001.
- [8] J. H. Do, H. S. Kang, and B. K. Kang, “Electrical method of measuring physical thickness and nitrogen concentration of silicon oxynitride gate dielectric for MOSFETs,” *Microelectronic Engineering*, vol. 85, pp. 1820–1825, 2008.
- [9] S. Inaba, K. Okano, S. Matsuda *et al.*, “High Performance 35 nm Gate Length CMOS With NO Oxynitride Gate Dielectric and Ni Salicide,” *IEEE Transactions on Electron devices*, vol. 49, pp. 2263-2270, 2002.
- [10] E. Cassan, P. G. Dollfus, S., and P. Hesto, “Calculation of direct tunneling gate current through ultra-thin oxide and oxide/nitride stacks in MOSFETs and H-MOSFETs,” *Microelectronics Reliability* vol. 40, pp. 585–588, 2000.
- [11] V. M. Aroutiounian, K. Martirosyan, and P. Soukiassian, “Almost zero reflectance of a silicon oxynitride/porous silicon double layer antireflection coating for silicon photovoltaic cells,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 39, pp. 1623–1625, 2006.
- [12] S. K. Sharma, S. Barthwal, V. Singhd *et al.*, “PECVD based silicon oxynitride thin films for nano photonic on chip interconnects applications,” *Micron*, vol. 44, pp. 339–346, 2013.

Chapitre I

Méthodes d'élaboration des oxynitrides de silicium et techniques de caractérisation

Introduction

Ce premier chapitre présente dans un premier temps le domaine d'application des films oxynitride de silicium SiO_xN_y dans l'industrie microélectronique et optoélectronique. Nous mettons en évidence le fort potentiel de ce matériau dans la fabrication des transistors MOSFET, capteurs chimiques, guides d'ondes ainsi que les cellules solaires. Dans une deuxième partie, nous décrirons la structure cristallographique de l'oxynitride de silicium, la technique utilisée pour élaborer ce matériau et l'opération de traitement thermique qui est mise en œuvre dans le but de suivre l'évolution des propriétés des films natifs après recuit. Dans la dernière partie, nous présenterons les différents outils d'investigation employés au cours de cette étude afin d'analyser les propriétés optiques et physico-chimiques des échantillons natifs et recuits. Nous allons décrire le principe de fonctionnement de chaque technique de caractérisation : la spectroscopie ellipsométrique (SE), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS).

1.1. Applications des oxynitrides de silicium

L'oxynitride de silicium est un matériau très intéressant pour l'industrie microélectronique, optoélectronique et mécanique en raison de la possibilité d'obtenir des propriétés intermédiaires entre l'oxyde de silicium SiO_2 et nitrure de silicium Si_3N_4 [1-3]. En effet, il présente un excellent contrôle sur une large gamme d'indice de réfraction ($n = 1,45$ à $2,02$), des faibles pertes d'absorption dans le domaine proche infrarouge, une résistance à l'oxydation, une stabilité thermique, une résistance à la diffusion des impuretés et des faibles contraintes mécaniques [3-6]. C'est la raison pour laquelle ces caractéristiques ont rendu l'oxynitride de silicium un matériau prometteur dans diverses applications.

1.1.1. Applications en microélectronique

Les transistors MOSFET : depuis 1967, le taux d'intégration des transistors à effet de champ MOSFET sur une puce, pour concevoir des circuits de traitement numérique tels que les microprocesseurs, a été en mesure de suivre la loi de Moore. Il a prédit que le nombre de transistors intégrés dans une même puce doublerait tout les 18 mois. Ce progrès a été rendu possible grâce à la réduction continue des dimensions de ces dispositifs. En effet, rendre ces transistors plus petits permet d'augmenter le taux d'intégration dans les puces électroniques, mais encore de devenir plus rapide (fréquence de fonctionnement), cout

moins cher et consomme moins d'énergie. L'échelle des transistors MOSFETs est caractérisée par leur longueur de la grille (longueur du canal). En 1961, les longueurs de canal étaient autour de 25 μm , 5 à 10 dispositifs ont été intégrés par puce. Actuellement, les longueurs de la grille dans les lignes de production sont de 32 jusqu'à 22 nm, où plus de 10^9 transistors MOSFET peuvent être intégrés par puce [7]. Cependant, cette réduction d'échelle requiert des épaisseurs d'oxyde de grille très mince (< 5 nm), en raison de la nécessité de valeurs de capacité diélectriques élevées afin de produire les courants de commande nécessaires pour le fonctionnement de ces dispositifs submicroniques. Avec cette réduction de dimensions, l'oxyde de silicium présente plusieurs limitations technologiques notamment sa faible barrière de diffusion vis-à-vis des impuretés et de dopants. D'autre part, l'impact lié aux épaisseurs très minces d'oxyde de silicium induit un fort courant de fuite (par effet tunnel) à travers l'oxyde de grille, qui augmente de façon exponentielle [7], ce qui dégrade les performances électriques de ces dispositifs. Pour surmonter ces problèmes, la recherche est actuellement dirigée vers le remplacement du diélectrique de grille classique SiO_2 par les matériaux dits « high-k » (grande permittivité) rendant possible l'utilisation des films plus épais en maintenant la capacité associée à une couche mince SiO_2 . Certains de ces matériaux, comme TiO_2 , ZrO_2 et HfO_2 ont des valeurs de constante diélectrique élevée (supérieure à 20), mais ils présentent des problèmes lorsqu'ils sont utilisés comme diélectrique de grille, tels que: la mauvaise qualité d'interface avec le silicium Si et la faible stabilité thermodynamique [7]. L'oxynitride de silicium SiO_xN_y peut se présenter comme un matériau alternatif crédible. En dépit de sa constante diélectrique relativement faible (de l'ordre de 8) [8], il est tout à fait compatible avec la technologie CMOS et présente une meilleure résistance au stress de champs élevés, une résistance à la diffusion des dopants et d'impuretés et une constante diélectrique plus élevée que celle du SiO_2 classique [3].

Les microcapteurs (ChemFET) : Le développement de capteurs chimiques appelés ISFET (Ion-Sensitive Field-Effect Transistor) a été possible grâce à la réalisation de nouveaux matériaux sensibles chimiquement fabriqués par la technologie microélectronique. La sélectivité chimique et la sensibilité des capteurs ISFET sont limitées par les propriétés de l'interface de la couche sensible aux ions. Le premier isolant qui a été étudié pour la détection des ions H^+ est l'oxyde de silicium (SiO_2). Toutefois, ce matériau a montré rapidement ses limites pour la mesure du pH. Sa sensibilité est sous-nernstienne (< 30 mV/pH, la valeur de la sensibilité quasi-nernstienne est 55 mV/pH) avec des temps de

réponse très longs et une faible durée de vie du dispositif [9]. Pour cette raison, la recherche s'est tournée vers d'autres structures isolantes telle que l'oxynitride de silicium (SiO_xN_y). En effet, ce type de couche sensible est utilisé pour mesurer la concentration de H^+ , Na^+ et K^+ [10], sa sensibilité peut atteindre 57 mV/pH [11].

1.1.2. Applications en optoélectronique et photonique

Le concept de base dans les dispositifs optiques intégrés est le même pour les fibres optiques il est basé sur le confinement de la lumière. Un milieu qui possède certain indice de réfraction, entouré par des matériaux avec des indices de réfraction inférieurs, peut agir comme un piège de lumière, où la lumière ne peut s'échapper de la structure à cause des phénomènes de la réflexion interne totale au niveau des interfaces.

Les matériaux utilisés dans l'optique intégrée (fibres optique, interconnexions optiques sur puce, guide d'ondes, amplificateurs optique, etc.) doivent satisfaire aux conditions suivantes : une grande transparence, une stabilité thermique et mécanique, la compatibilité avec d'autres matériaux utilisés en microélectronique et la technologie de la fibre, en plus d'un traitement facile et d'un coût relativement bas. En effet, l'oxynitride de silicium est considéré comme un matériau typique dans la fabrication des guides d'ondes en tant que cœur optique et gaine où le choix judicieux d'indice de réfraction joue un rôle significatif pour diminuer les pertes (<0.6 dB/cm) [12-15]. Lianghong Yin et al. [14] ont trouvé des pertes de propagation autour de 0.4 dB/cm pour des guides d'ondes à base d'oxynitride de silicium. Les valeurs spécifiques d'indice de réfraction peuvent être contrôlées par la proportion des deux gaz riches en oxygène ou en azote au moment du dépôt de ces couches, permettant la conception d'une grande variété de structures de guides d'ondes [15]. D'autre part, l'oxynitride de silicium est caractérisé par un coefficient d'extinction inférieur à 10^{-3} pour des longueurs d'onde supérieures à 300 nm [4]. Pour cette raison également, ces films sont largement utilisés en tant que revêtements antireflet sur la face avant des cellules solaires afin de minimiser la réflectivité et améliorer le rendement de ces dispositifs [16].

1.2. Structure cristallographique des oxynitrides de silicium

La classification des matières solides est basée sur l'arrangement atomique, l'énergie de liaison, les propriétés physiques et chimiques, ou les aspects géométriques de la structure cristalline. Lorsque les atomes ou groupes d'atomes dans le solide sont disposés dans un

ordre régulier et périodique, ces solides sont appelés les solides cristallins. Cependant, lorsque les atomes sont définis d'une manière irrégulière dans un solide, sans aucun ordre à courte ou longue distance dans leur arrangement atomique, ce type de solides est généralement connu en tant que matériaux non cristallins ou amorphes.

La structure cristallographique des films d'oxynitride de silicium est liée à l'arrangement atomique de silicium qui peut être amorphe ou cristallin, et tout dépend de la méthode d'élaboration de ces matériaux.

1.2.1. Structure du silicium

Le silicium est un matériau semi-conducteur de la quatrième colonne de la classification périodique de Mendeleïev. Il possède un réseau cristallographique de type diamant, avec deux réseaux cubiques faces centrées, imbriqués et décalés l'un de l'autre (figure I.1) [17]. Sa cellule élémentaire contient deux atomes de silicium, un en position $(0,0,0)$ et l'autre en position $(1/4,1/4,1/4)$. Chaque atome de silicium a une coordination tétraédrique et établit des liaisons covalentes avec quatre atomes voisins situés sur les sommets d'un tétraèdre. L'attraction entre les atomes se fait par un potentiel périodique dans le cristal, et les états électroniques qui existent entre ces atomes peuvent être illustrés par des bandes d'énergies pour les électrons. Les bandes permises, qui sont la bande permise supérieure appelée la bande de conduction BC (une bande vide) et la bande permise inférieure appelée bande de valence BV (complètement remplie au zéro absolu), sont séparées par une bande interdite appelée gap.

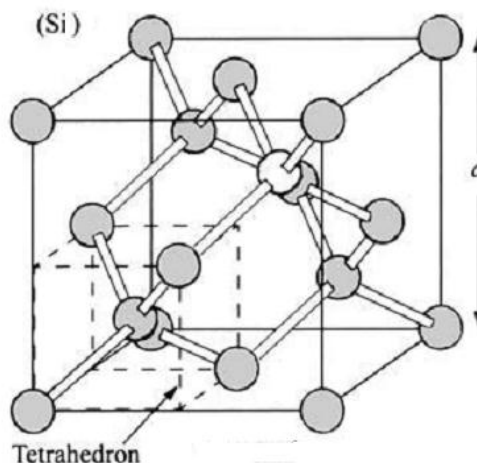


Figure I.1 : Représentation d'une structure de silicium [18].

1.2.2. Structure de l'oxynitride de silicium

L'oxynitride de silicium est un matériau isolant, la seule structure cristalline connue pour ce type de matériau est celle de Si_2ON_2 stœchiométrique [18]. Il possède une structure de base tétraédrique de type O-Si-N₃ dont le centre est un atome de silicium et les sommets sont un atome d'oxygène et trois atomes de nitrogène (figure I.2). En ce qui concerne l'oxynitride de silicium amorphe, il n'existe pas un arrangement atomique ou un ordre local pour décrire le réseau cristallographique de ce type de matériau. Néanmoins, l'ordre local au niveau microscopique permet de remonter à la totalité de réseau de ces matériaux par l'outil de simulation. Trois modèles sont généralement utilisés pour construire la structure de ces matériaux, ils sont basés sur la structure tétraèdre comme étant unité fondamentale dont l'atome de silicium est au centre et les atomes d'oxygène ou d'azote sur les sommets.

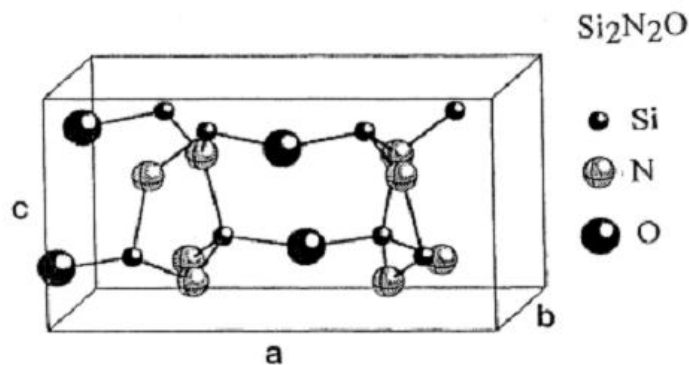


Figure I.2 : Structure cristallographique du $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$.

Le modèle des liaisons aléatoires (RBM : Random Bonding Model) : Ce modèle considère les matériaux SiO_xN_y comme un réseau avec une distribution de plusieurs tétraèdres qui apparaissent avec une combinaison aléatoire de liaisons entre les atomes d'azote et oxygène autour de silicium. Dans ce modèle les films SiO_xN_y sont supposés être composés d'un réseau de cinq tétraèdres $\text{SiO}_v\text{N}_{4-v}$ (où $v=0, 1, 2, 3$ et 4) [19, 20].

Le modèle des mixtures aléatoires (RMM : Random Mixture Model) : Ce modèle prédit que les matériaux sont constitués de plusieurs phases stables et séparées. Il suppose que le réseau du matériau SiO_xN_y se compose de tétraèdres typiques des phases séparées de SiO_2 et Si_3N_4 [21].

Le modèle de Cova et al : ils supposent que les modèles RBM et RMM ne peuvent pas décrire la structure multiphasés. Ils ont établi un modèle qui considère que les films SiO_xN_y

comme un réseau de phases multiples avec huit possibilités de tétraèdres sous forme $\text{Si-Si}_{4-(v+\eta)}\text{O}_v\text{N}_\eta$. Ce modèle inclut les défauts intrinsèques tels que les liaisons Si-Si et O-N [21].

1.3. Elaboration des films SiO_xN_y

Les techniques de dépôt des couches minces d'oxynitride de silicium sont nombreuses. telles que le dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition :CVD), l'implantation ionique, l'évaporation obtenue par voie physique (Physical Vapor Deposition :PVD) et l'oxydation thermique/nitruration du silicium [1, 22]. Les plus utilisées qui peuvent être considérées comme des méthodes standard dans la technologie des circuits intégrés à base de silicium sont : le dépôt chimique à basse pression à basse pression (Low pressure Chemical Vapour Deposition ou LPCVD) [23-26] et le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition ou PECVD) [2, 13, 27-29]. Dans ce qui suit, nous allons détailler le procédé chimique en phase vapeur.

1.4. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapour Deposition ou CVD) est un procédé largement utilisé pour la fabrication des films minces d'une grande variété de matériaux (isolants, semiconducteurs, métaux) de haute pureté [30-32], car il s'agit d'un processus bien contrôlé et relativement rapide. Cette technique permet non seulement d'obtenir des couches minces de haute qualité, avec une bonne adhérence des couches et un bon contrôle de la composition des films déposés en changeant les précurseurs gazeux, la température et d'autres paramètres du dépôt, mais aussi elle est applicable à l'industrie à grande échelle pour la réalisation de composants électroniques et optoélectroniques[26, 33].

Principes de base : Cette méthode consiste à injecter dans une enceinte contrôlée (pression, température, etc.) des réactifs gazeux, précurseurs du matériau, qui réagissent chimiquement à la surface d'un substrat. L'équilibre des phases des réactions chimiques conduit à la formation de la phase solide (couche mince) soit par activation thermique (Rapid Thermal CVD, Atmospheric Pressure CVD, Low Pressure CVD) soit sous l'effet d'une décharge électrique (PECVD). Les molécules des différents gaz précurseurs introduites dans le réacteur vont être adsorbées par la surface et diffusent vers un site de nucléation pour former la phase solide [34]. Puis, les sous-produits volatils seront évacués par l'écoulement du gaz

du réacteur. On peut résumer les étapes élémentaires d'un procédé CVD comme suit (voir figure I-3) :

- Diffusion des espèces réactives gazeuses vers le substrat (1)
- Adsorption des réactifs sur le substrat (2)
- Réaction chimique en surface et croissance du film (3)
- Désorption des produits secondaires volatils de la surface (4)
- Transport vers l'évacuation des produits gazeux (5)

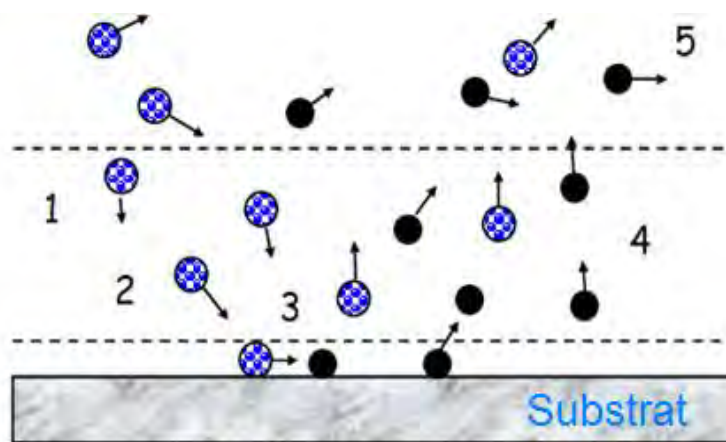


Figure I.3 : Mécanisme de dépôt d'un film par CVD.

1.4.1. Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD)

La technique PECVD est fondée sur l'utilisation des éléments énergétiques (électrons, ions, radicaux) pour dissocier et ioniser les molécules des mélanges gazeux grâce à une excitation électromagnétique à des températures relativement faibles (100 à 400°C) [35]. Les sources d'énergie électromagnétique pour réaliser un dépôt PECVD sont souvent de type radiofréquence. Les précurseurs gazeux les plus utilisés pour déposer les couches SiO_xN_y avec cette technique sont : SiH_4 , N_2O , NH_3 [4]. L'intérêt principal d'utiliser cette technique est qu'elle permet de réaliser des dépôts à des températures relativement faibles, et ainsi de limiter le budget thermique. De plus, la vitesse de dépôt peut atteindre 30 nm/min ce qui est relativement rapide par rapport au LPCVD. Néanmoins, l'inconvénient de la technique PECVD est la contamination de la surface de la cible par les résidus des précurseurs [35]. D'autre part, les films élaborés à basse température peuvent contenir une

certaine porosité et un taux d'impuretés hydrogénées (Si-H, N-H et O-H) non négligeable [36].

1.4.2. Dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD)

La technique LPCVD est une technique compatible avec la technologie nano et microélectronique et l'une des plus répandues dans l'industrie pour déposer des couches minces de haute qualité. Cette technique est basée sur l'excitation des gaz précurseurs par agitation thermique sous basse pression, entraînant des molécules gazeuses qui vont réagir sur un substrat préalablement chauffé à des températures élevées. Les gammes de température généralement utilisées pour déposer les films SiO_xN_y sont comprises entre 700 et 900 °C [35, 37]. On trouve dans la littérature de nombreux précurseurs utilisés pour le dépôt des films SiO_xN_y par LPCVD: le dichlorosilane SiH_2Cl_2 ou le silane SiH_4 , le protoxyde d'azote N_2O et l'ammoniaque NH_3 [8, 37]. Cette technique présente plusieurs avantages, dont nous citons quelques-uns:

- La diminution de la consommation des gaz lors du dépôt.
- La pureté des dépôts (meilleure désorption des sous-produits).
- L'homogénéité, la bonne qualité, la forte densité et la bonne tenue mécanique des films déposés.
- Le contrôle précis de la composition et de l'épaisseur des films.
- La productivité en masse, résultant de la possibilité de traiter un grand nombre de substrats simultanément.

Cependant, les films élaborés par cette technique nécessitent des températures de réaction élevées autour de 800°C et pour des longues durées. De plus, le dépôt à haute température limite la vitesse de croissance.

Dans cette étude, nous nous intéresserons à la réalisation des films SiO_xN_y par la technique de dépôt LPCVD.

1.4.3. Description du dispositif expérimental

Les films SiO_xN_y étudiés ont été réalisés au LAAS-CNRS (Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes) de Toulouse dans le cadre d'un accord de coopération CNRS/DEF mené avec notre équipe. Le procédé LPCVD a été utilisé pour déposer les films SiO_xN_y , ce qui va être décrit dans le prochain paragraphe. L'étude va se faire d'abord sur

les films natifs puis sur les films recuits sous des conditions de durées et de températures appropriées.

L'élaboration des films d'oxynitride de silicium a été effectuée dans un four horizontal à murs chauds LPCVD TEMPRESS sous basse pression (figure I.4). Il est constitué des éléments suivants :

- Un tube en quartz placé dans un élément chauffant qui permet d'atteindre les 850°C.
- Un dispositif d'entrée des gaz doté d'un débitmètre pour la régulation des flux des gaz réactifs.
- Un système de pompage pour assurer le vide dans le tube de quartz.
- Des jauges de pression de type capacitif placées à l'entrée de tube servant comme capteurs de pression.
- Un filtre qui sert à piéger les particules à la sortie du tube et qui sert aussi de protection pour les pompes.

A la fin du procédé, les gaz résiduels seront évacués vers l'extérieur après avoir été dilués dans de l'azote.

Ce type de réacteur permet de traiter un grand nombre de plaquettes avec une meilleure homogénéité de dépôt. La croissance des films déposés sur les substrats par la technique LPCVD dépend essentiellement des précurseurs gazeux et des conditions opératoires de dépôt telles que la température de dépôt et la pression.

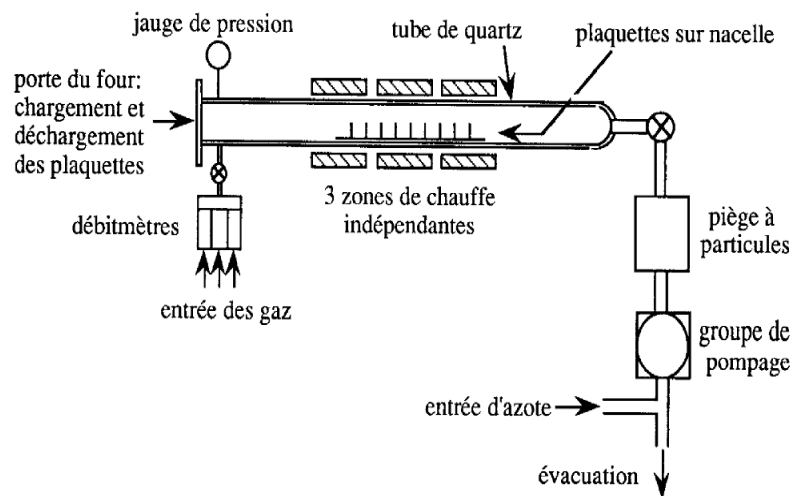


Figure I.4 : Schéma de base d'un four LPCVD.

1.5. Obtention des films SiO_xN_y par LPCVD

Les films SiO_xN_y ont été déposés sur des plaquettes de silicium monocristallin de 150 mm de diamètre, orientés (100). Dans les fours horizontaux, les substrats sont placés verticalement sur une nacelle en quartz, la face polie des substrats est orientée vers l'entrée du tube pour recevoir un flux perpendiculaire aux précurseurs gazeux. La synthèse des films SiO_xN_y est établie en utilisant un mélange gazeux de dichlorosilane (SiH_2Cl_2), de protoxyde d'azote (N_2O), et d'ammoniac (NH_3). Dans cette étude, nous allons remarquer que le débit des gaz précurseurs est le facteur le plus influant sur la composition des films oxynitride de silicium. En faisant varier le rapport relatif de débit des gaz, $r = \text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$, les flux de ($\text{N}_2\text{O} + \text{NH}_3$) et SiH_2Cl_2 ont été maintenus constants à 160 et 200 centimètres cubes standards par minute (sccm), respectivement (voir tableau des débits). Tous les films ont été préparés en maintenant les mêmes conditions opératoires :

- Température de dépôt : la température de dépôt a été fixée à 850°C en utilisant une régulation thermique contrôlée par des thermocouples à l'intérieur de tube en quartz.
- Pression=540 mTorr.
- Temps de dépôt= 50 min (excepté pour l'échantillon 7 pour lequel le dépôt a duré 160 minutes).

Tableau 1 : Débits des gaz N_2O et NH_3 utilisés pour le dépôt des films SiO_xN_y .

Échantillon	t dépôt (min)	d NH_3 (sccm)	d N_2O (sccm)	r= $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$
1	50	5	155	0.03
2	50	10	150	0.07
3	50	12	148	0.08
4	50	15	145	0.1
5	50	20	140	0.14
6	50	30	130	0.23
7	160	12	148	0.08

1.6. Recuit thermique

Afin d'apporter une contribution à la compréhension du comportement des atomes de nitrogène et la séparation des phases dans les films LPCVD SiO_xN_y , les films élaborés ont subi un recuit thermique à haute température. Cette opération se fait par une montée et une descente de température à différentes températures et durées. Il existe deux principales méthodes :

Recuit rapide (RTP : Rapid Thermal Annealing):

Cette technique de recuit est caractérisée par une montée à une température de recuit et une descente à la température ambiante pendant une durée très courte, quelques secondes, la rampe de montée est de l'ordre de 200 à 300⁰C/S. Le recuit rapide a été développé à l'origine pour les procédés technologiques à faible budget thermique [38]. Il sert à activer les dopants, densifier un film déposé, et peut être ainsi utilisé pour réduire la redistribution thermique d'impuretés à haute température.

Recuit lent ou classique (LTA : Low Thermal Annealing)

Le recuit lent, contrairement au recuit rapide, consiste à chauffer un ou plusieurs films et les laisser refroidir à une vitesse relativement lente, la rampe de montée est d'environ 10⁰C/S. Cette étape technologique permet de :

- Redistribuer, et activer les atomes dopants dans un film.
- Homogénéiser et densifier un film déposé.
- Augmenter la taille des grains dans le cas d'un film polycristallin.
- Diminuer les effets de surface, corriger les défauts cristallins et réparer les dommages causés par une implantation ionique.
- Obtenir une cristallisation dans les films amorphes.
- Permet d'obtenir des nanocristaux dans les films à base de silicium par précipitation.
- Diminuer et éliminer les liaisons indésirables dans certaines applications (transistors MOS), par exemple la concentration d'hydrogène (Si-H, N-H et O-H) dans les films SiO_xN_y .

Dans cette étude, les films d'oxynitride de silicium ont été soumis à un traitement thermique lent (LTA) sous une atmosphère d'azote purifié à 99%, l'équipement de recuit étant disponible dans notre laboratoire (LEMEAMED).

1.6.1. Description du Four

Le four utilisé pour le recuit des échantillons SiO_xN_y LPCVD est un four à chauffage résistif de type Carbolite MTF 12/38/250 équipé d'un tube en quartz (figure I.5). Les résistances de chauffage génèrent une température uniforme autour de tube de travail, elles sont recouvertes par un élément isolant pour éviter la migration de la température vers l'extérieur et améliorer l'uniformité de chauffage. Le cycle de recuit (vitesse de montée, température de recuit, temps de palier, etc.) est contrôlé par un régulateur PID programmable de type E201.

1.6.2. Générateur d'azote

L'opération de recuit thermique a été effectuée sous une atmosphère neutre. Un générateur d'azote (N_2) de type NG250A fabriqué par Peak Scientific a été utilisé pour purifier l'atmosphère en azote dans le tube de travail à 99%. Le recuit sous azote permet d'éviter le phénomène d'oxydation qui apparaît dans des recuits sous atmosphère ambiante (air) et qui influe directement sur l'homogénéité des films.

Il faut noter que la purge a été maintenue plus de 2 heures avant de commencer le cycle de recuit dans le but d'arriver à une atmosphère purifiée d'azote à 99%.

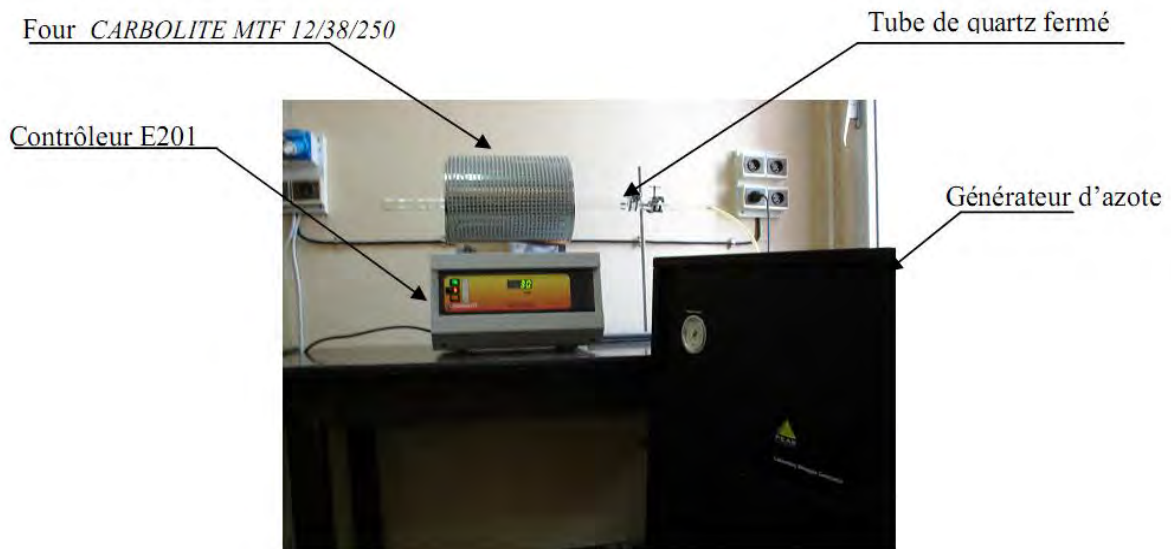


Figure I.5 : Four et générateur d'azote utilisés dans l'opération du recuit.

1.6.3. Traitement thermique des échantillons SiO_xN_y

Un cycle de recuit lent a été établi (figure I.6) afin d'étudier d'éventuelles modifications des propriétés des dépôts après traitement thermique, telle que la modification de la composition des films, la teneur en azote, etc. Les temps de montée, de palier et de descente ont été calculés selon la relation de Tchebetev [39], cette relation (eq. I.1) permet de prendre en considération l'apport thermique stocké par les films recuits pendant les deux phases (montée et descente) qui s'ajoute au budget thermique durant la phase de palier.

$$t_{m,d} \exp\left[\frac{-E_a}{kT_{cons}}\right] = 2 \int_0^{tm} \exp\left(-\frac{E_a/k}{T_0 + (T_{cons} - T_0) t/t_m}\right) dt \quad (I-1)$$

avec :

E_a : énergie d'activation apparente du matériau ;

k : constante de Boltzman ;

t : variable temporelle qui représente la durée du recuit ;

$t_{m,d}$: temps de recuit à calculer pour déterminer la durée du palier ;

T_0 : température initiale ;

T_{cons} : température de consigne.

La valeur de $t_{m,d}$ a été calculée à partir d'un programme établi en MATLAB, et le temps de palier a pu être obtenu par l'expression suivante :

$$X = t - t_{m,d} \quad (I-2)$$

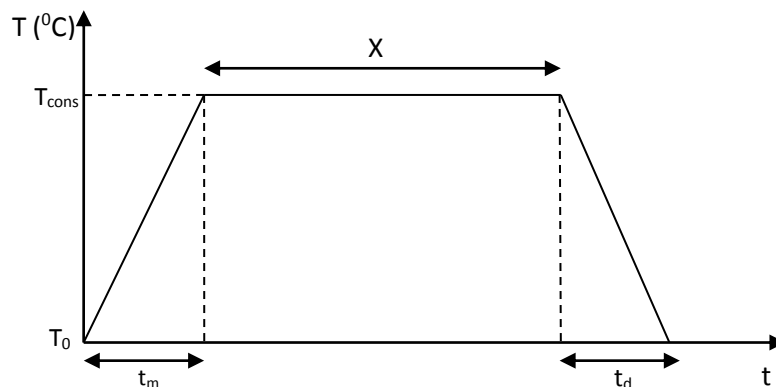


Figure I.6 : Cycle thermique établi pour le recuit des échantillons SiO_xN_y .

1.7. Techniques de caractérisation

Dans les études menées sur les couches minces, les techniques de caractérisation jouent un rôle primordial pour rendre compte du comportement des films élaborés. Chaque technique de caractérisation est destinée à l'analyse d'une propriété particulière du matériau. Dans ce travail, nous avons utilisé plusieurs techniques expérimentales pour pouvoir mettre en évidence les propriétés optiques (ellipsométrie spectroscopique SE) et physico-chimiques (FTIR, RBS) des films SiO_xN_y . La corrélation entre ces techniques est primordiale pour mieux comprendre le comportement de ces films. Nous allons décrire dans la suite de ce chapitre le principe de fonctionnement de chacune de ces techniques.

1.7.1. Spectroscopie ellipsométrique

L'ellipsométrie est une technique d'analyse optique non destructive, non contaminante, non perturbatrice qui ne nécessite ni préparation de l'échantillon, ni un environnement spécial de mesure [40]. Elle est utilisée couramment pour extraire les paramètres optiques dans un matériau, en particulier l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, la qualité de surface (la rugosité) et les épaisseurs des couches minces déposées. Par ailleurs, la sensibilité de cette technique aux distributions des atomes dans les couches composites rend cette technique plus attractive dans l'étude des nanoparticules.

L'inconvénient de cette technique réside dans la nécessité de transmettre la lumière à travers différents éléments optiques tels que le polariseur, analyseur, etc., qui peuvent ne pas être des éléments de transmission de bonne sensibilité dans certaines gammes de longueurs d'onde.

1.7.1.1. Principe de l'ellipsométrie

Cette méthode est basée sur la mesure du changement d'état de polarisation de la lumière lorsqu'elle est réfléchiée par une surface [40]. Ce changement est déduit par les coefficients complexes de réflexion de Fresnel entre deux modes propres de polarisation. Cette modification, décrite par les angles ellipsométriques ψ et Δ , est liée à la composition du milieu. L'état de polarisation le plus général d'une onde lumineuse monochromatique est une polarisation elliptique (figure 1.7).

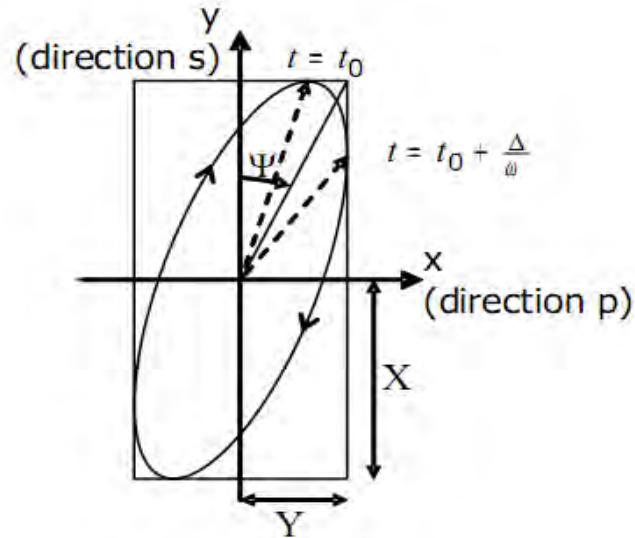


Figure I.7 : Ellipse de polarisation représentée par les angles ellipsométriques ψ et Δ [41].

En effet, pour une onde qui se propage dans une direction z dans l'espace, le champ électrique décrit une ellipse et peut s'exprimer par la relation suivante [41] :

$$\vec{E}(t) = \begin{bmatrix} E_p(t) \\ E_s(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X e^{i\Delta} \\ Y \end{bmatrix} e^{i\omega(t-t_0)} \quad (I-3)$$

E_p et E_s étant respectivement les composantes du champ électrique suivant la direction parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence et les amplitudes du champ électrique dans les directions x et y sont désignés respectivement par X et Y . Notons que l'angle entre les vecteurs en pointillés sur la figure 1.7 dépend de l'angle de déphasage Δ ($0 \leq \Delta \leq 2\pi$) entre la composante E_p et E_s , et le rapport d'amplitude relative peut s'exprimer également en fonction de l'angle ψ , où $\tan \psi = \frac{X}{Y}$ ($0 \leq \psi \leq \frac{\pi}{2}$).

Lorsqu'une telle onde est en incidence oblique avec une surface plane, une variation se produit sur l'ellipse de polarisation après sa réflexion à la surface du plan. Cette modification est due au rapport de réflectivité entre les coefficients de réflexion parallèle r_p et perpendiculaire r_s . Par ailleurs, le champ électrique se décompose suivant le plan de polarisation parallèle « P » au rayonnement incident et le plan perpendiculaire « S », ce qui justifie les indices « p » et « s » affectés aux coefficients de réflexion r_p et r_s .

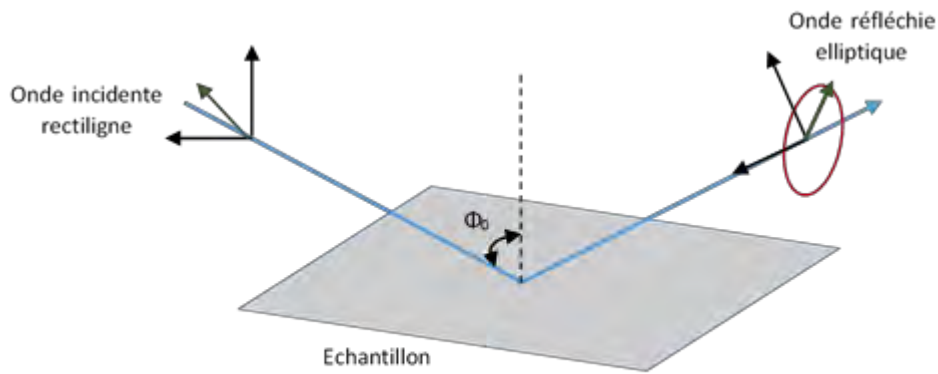


Figure I.8: Représentation schématique du principe de l'ellipsométrie.

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p| \exp(j \delta_p) \quad (1-4)$$

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |r_s| \exp(j \delta_s) \quad (1-5)$$

r_p : coefficient de réflexion pour les composantes P des rayons incident et réfléchi.

r_s : coefficient de réflexion pour les composantes S des rayons incident et réfléchi.

E_{pi} et E_{si} : amplitudes complexes instantanées des composantes P et S du rayon incident (vecteur champ électrique).

E_{pr} et E_{sr} : amplitudes complexes instantanées des composantes P et S du rayon réfléchi (vecteur champ électrique).

Les modules $|r_p|$ et $|r_s|$ indiquent les modifications apportées à l'amplitude des composantes et les phases δ_p et δ_s correspondent au retard introduit par la réflexion.

Le rapport des coefficients de réflexion complexes contient des informations concernant à la fois l'amplitude et le changement de phase lors de la réflexion, il est défini par :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \psi \exp(j \Delta) \quad \text{où} \quad \Delta = \delta_p - \delta_s \quad (1-6)$$

1.7.1.2. Types de configuration ellipsométrique

Une mesure ellipsométrique permet d'accéder expérimentalement aux quantités ψ et Δ ou $\tan\psi$ et $\cos\Delta$ qui caractérisent la variation de polarisation d'une onde après sa réflexion sur une surface, et ainsi de déterminer l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k d'un film d'épaisseur connu. Il existe trois montages de bases d'ellipsomètres pour mesurer cette polarisation [42] :

Ellipsomètre à annulation (ou extinction) :

Cette technique est basée sur l'analyse du faisceau lumineux réfléchi en recherchant son minimum par extinction du signal afin d'effectuer une mesure angulaire. L'extinction du flux se fait par l'analyseur lorsque la lame de quart d'onde est orientée de façon à transformer la polarisation elliptique en une polarisation rectiligne. Cependant, cette technique ne permet pas d'effectuer des mesures à plusieurs longueurs d'ondes et elle est relativement lente.

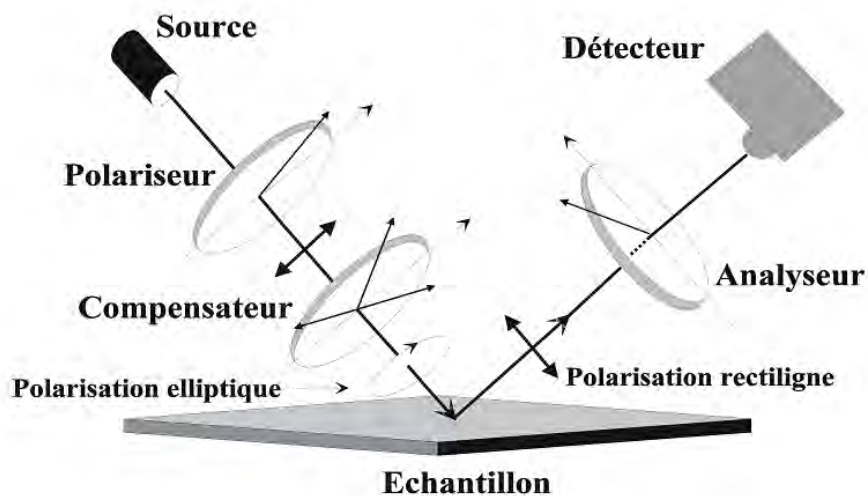


Figure I.9 : Schéma de base d'un ellipsomètre à extinction.

Ellipsomètre à élément tournant:

Cette technique est fondée sur la modification de l'état de polarisation du faisceau lumineux avec un élément tournant avec une vitesse de rotation uniforme autour de l'axe optique du

système. Cette rotation peut être effectuée soit par polariseur, soit par compensateur ou analyseur.

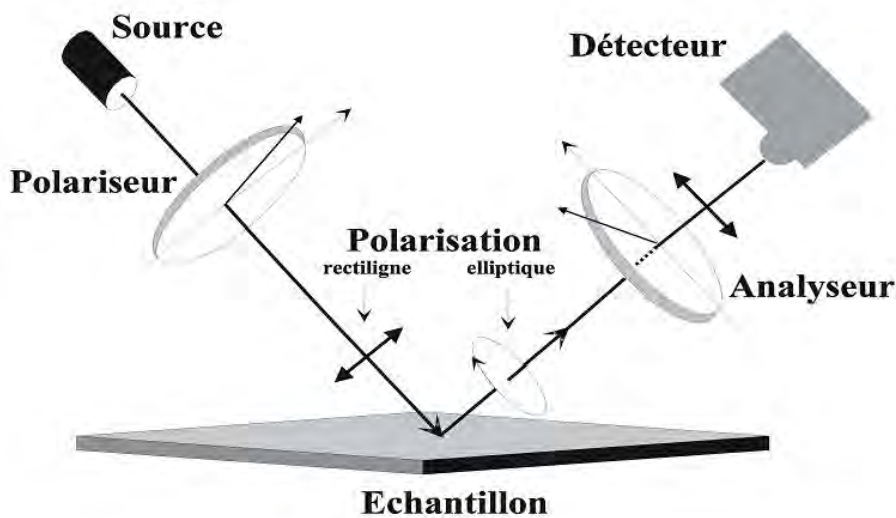


Figure I.10 : schéma de base d'un ellipsomètre à élément tournant.

Il y a deux types d'ellipsomètres à éléments tournants :

- Ellipsomètre à analyseur ou polariseur tournant

Ce type de montage consiste à travailler avec un polariseur fixe et un analyseur tournant pendant la mesure ou inversement. L'enlèvement de la lame de quart d'onde rend ces appareils achromatiques dans une large bande spectrale. Ils posent néanmoins des inconvénients, l'indétermination du signe des angles ellipsométriques Δ avec un temps d'acquisition relativement élevé (quelques minutes).

- Ellipsomètre à compensateur tournant

Ce type d'ellipsomètre permet de connaître le signe des angles Δ avec des temps d'acquisition relativement rapides. Cependant, l'étalonnage spectral du compensateur introduit des erreurs sur la mesure.

Ellipsomètre à modulateur de phase :

Le montage de ce type d'ellipsomètre est caractérisé par le remplacement du compensateur dans une configuration classique (source, polariseur, compensateur, analyseur, détecteur) par un modulateur photoélastique. La fréquence de modulation élevée permet une grande

vitesse de mesure. De plus, cette technique ne nécessite aucune caractéristique particulière au niveau de la polarisation de la source et du détecteur.

1.7.1.3. Ellipsomètre utilisé

L'appareil représenté sur la figure I.11 est l'ellipsomètre utilisé dans notre laboratoire LEMEAMED pour étudier les propriétés optiques des couches minces. C'est un ellipsomètre à analyseur tournant (ou polariseur tournant), modèle SpecEL2000-VIS, fonctionnant dans une gamme de longueurs d'onde du proche ultraviolet au proche infrarouge, allant de 450 à 900 nm. Il permet de mesurer les propriétés optiques d'un système multicouche et des épaisseurs allant de 1 nm à 5 μ m.



Figure I.11 : Ellipsomètre SpecEL2000-VIS.

La figure I.12 montre le schéma de base de l'ellipsomètre utilisé dans cette étude. Il est composé d'un bras d'excitation comportant une source lumineuse et un polariseur tournant. La source de lumière est une lampe à arc Xénon (halogène). Un bras d'analyse est constitué d'un analyseur tournant et d'un ensemble de détection (monochromateur – photomultiplicateur). Le faisceau lumineux provenant de la lampe est polarisé linéairement au moment de son passage à travers le polariseur (axe optique du bras d'excitation) et fait un angle de 70° (angle d'incidence) avec la normale de la surface de l'échantillon. L'angle

d'incidence dans cet ellipsomètre est contrôlé par ordinateur. Le faisceau réfléchi traverse un second polariseur tournant (analyseur), sa polarisation dépend de l'épaisseur et de l'indice optique des couches à analyser. Cette lumière se propage jusqu'à arriver au détecteur, ce qui permet de quantifier les valeurs des angles ellipsométriques ψ et Δ déterminées par l'analyseur (variations de l'état de polarisation).

La description du principe de fonctionnement d'un ellipsomètre à analyseur tournant est décrite dans les travaux de Aspnes et al [43].

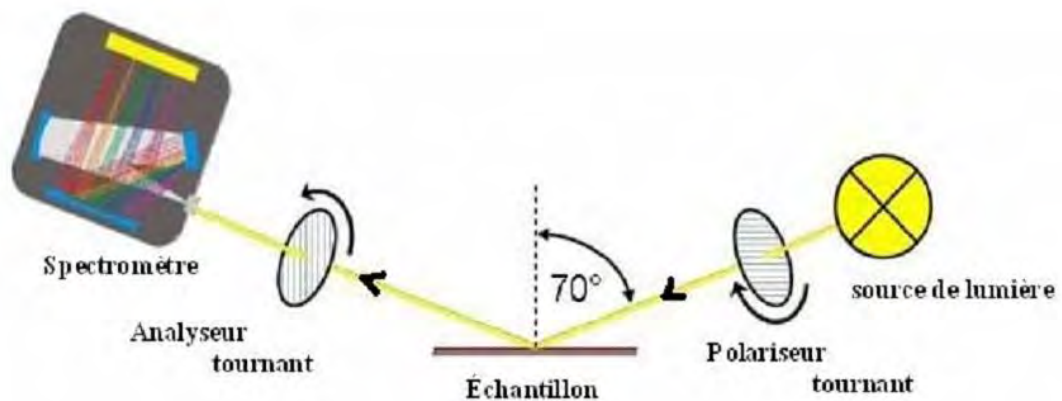


Figure 1.12 : Schéma de base de l'ellipsomètre SpecEL2000-VIA.

Certaines sources d'erreurs peuvent se produire lors de la mesure expérimentale par ellipsométrie telles que les erreurs de réglage de l'angle azimutal du polariseur et les erreurs systématiques dues à des problèmes liés au détecteur [43]. L'incertitude des mesures sur les angles ellipsométriques est estimée à 2% pour ψ et 1 % pour Δ [44].

1.7.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique d'analyse physico-chimique non destructive permettant de déterminer d'une manière qualitative et quantitative les liaisons chimiques présentes dans un matériau. L'excitation d'un matériau par un rayonnement infrarouge (IR) permet une reconstitution de la nature chimique de ce matériau par l'analyse de certaines bandes d'absorption (la position, la hauteur et la largeur des pics d'absorption) qui se trouvent sur un spectre FTIR. Chaque

bande d'absorption est identifiée lorsqu'une interaction entre le rayonnement infrarouge incident et une molécule de la matière aura lieu [45].

1.7.2.1. Modes de vibrations

Une molécule est un regroupement d'atomes dont les liaisons chimiques sont assurées par les électrons, chaque atome lié à son voisin forme un dipôle électrique. L'absorption d'une énergie électromagnétique (rayonnement infrarouge) par une molécule conduit à un changement de distance entre les atomes par un mouvement de vibration ou de rotation, et par conséquent un changement sur le moment de dipôle des liaisons. La fréquence d'oscillation (ou vibration) dépend de la masse des atomes et de la nature de leur liaison. Seules les liaisons qui possèdent un moment hétéropolaire peuvent être visibles en infrarouge, et elles peuvent donc donner des bandes d'absorption telles que les liaisons Si-O, Si-N, Si-H, etc. dans les couches d'oxynitride de silicium. Cependant, les liaisons qui possèdent un moment homopolaire tel que les liaisons Si-Si, O-O, N-N ne sont pas détectables par la spectroscopie infrarouge [46].

Il existe plusieurs modes de vibrations d'une liaison chimique selon le mouvement effectué lors de la vibration. Elles peuvent être classées selon la variation de la longueur de la liaison ou la position relative de l'atome par rapport à l'axe original de la liaison [45]:

- Le mode d'élongation (en anglais : stretching) correspond à un déplacement symétrique ou asymétrique des atomes suivant l'axe de la liaison, ce qui produit un changement dans la longueur de la liaison de telle sorte que la distance interatomique soit croissante ou décroissante.

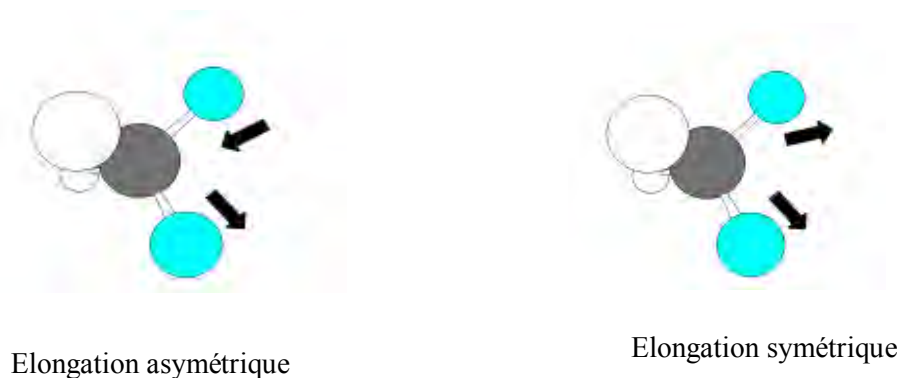


Figure I.13 : Modes d'élongation symétrique et asymétrique.

- Le mode de torsion (en anglais : bending) se produit lorsque l'angle de liaison entre deux atomes change périodiquement ou à travers une oscillation d'un groupe d'atomes autour de son axe. Ces modes de vibrations sont connus comme :
 - la déformation hors du plan (rocking).
 - le balancement (wagging).
 - le cisaillement (scissors).
 - La torsion (twisting).

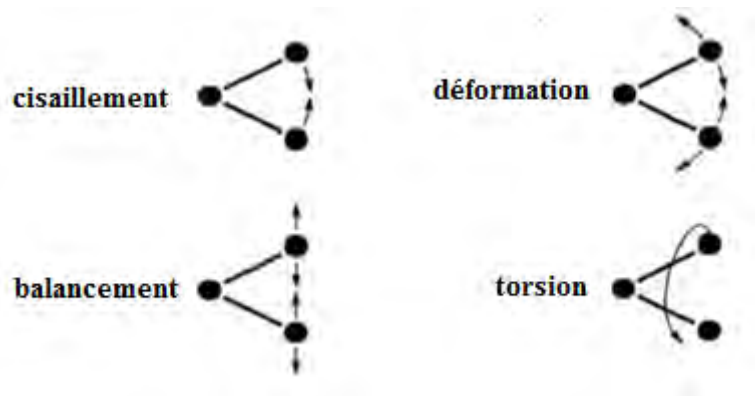


Figure I.14 : Mode de torsion.

1.7.2.2. Principe de l'analyse FTIR

Le principe de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR est basé sur l'idée de l'interférence d'un rayonnement IR entre deux faisceaux pour produire un interférogramme en utilisant un interféromètre (généralement l'interféromètre de Michelson). Ce dernier est constitué de deux miroirs (un fixe et un mobile) et d'un diviseur de faisceau. Le faisceau infrarouge provenant de la source IR polychromique (paquet d'ondes) est divisé en deux rayons d'intensité égale par un séparateur de faisceau idéal. La moitié du faisceau incident sera dirigée sur le miroir fixe, alors que l'autre moitié sera transmise vers le miroir mobile. Cinquante pour cent du faisceau réfléchi par le miroir fixe est transmis à travers le diviseur de faisceau, tandis que 50% est réfléchi en retour dans la direction de la source. Le faisceau sort de l'interféromètre à 90° en direction de l'échantillon, où des absorptions interviennent [45]. Après l'amplification du signal, dans lequel les contributions à haute fréquence ont été éliminées par un filtre, les données sont

converties en une forme numérique par un convertisseur analogique-numérique. Le signal résultant est appelé l'interférogramme (voir la figure I.15). L'interférogramme d'une source polychromatique peut être exprimé par la relation suivante :

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\nu) \cdot \cos(2\pi\nu\delta) d\nu \quad (I-7)$$

avec $\nu = 1/\lambda$

où $I(\delta)$ est l'intensité du signal, $B(\nu)$ est l'intensité de la source à un nombre d'ondes donné, δ le déplacement optique et λ la longueur d'onde.

L'interférogramme de l'échantillon en fonction du nombre d'onde est alors reconstruit par la méthode mathématique de la transformée de Fourier et permet d'obtenir un spectre FTIR. Ce spectre est fourni par ordinateur, soit en mode de transmittance (T) soit par l'absorbance (A).

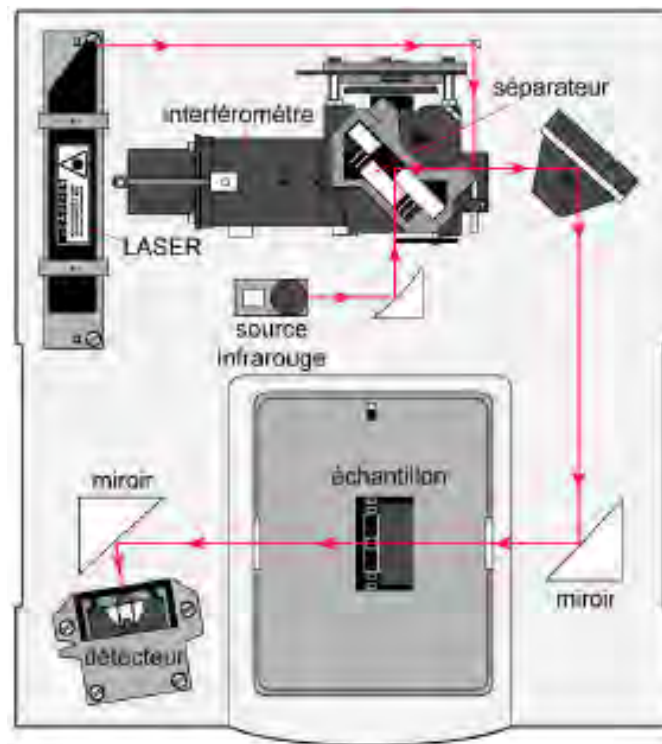


Figure I-15 : Principe de mesure FTIR.

La transmittance T peut être calculée comme suit :

$$T = I/I_0 \quad (I-8)$$

où I_0 est l'intensité de radiation incidente sur l'échantillon, et I est l'intensité transmise à travers l'échantillon à chaque nombre d'onde.

Le spectre d'absorbance peut être calculé à partir du spectre de transmittance en utilisant l'équation suivante :

$$A = -\log_{10} T \quad (I-9)$$

Les spectres d'absorbance ou de transmittance sont bien adaptés pour deux types d'analyses :

L'analyse qualitative : elle permet de définir la nature des liaisons chimiques ainsi que les modes de vibration du matériau. La position des bandes d'absorption sur les spectres ainsi que leur largeur et leur hauteur sont les caractéristiques de la composition moléculaire du matériau. Chaque type de liaison chimique vibre dans des domaines de nombres d'ondes bien définis (référenciés dans la littérature)

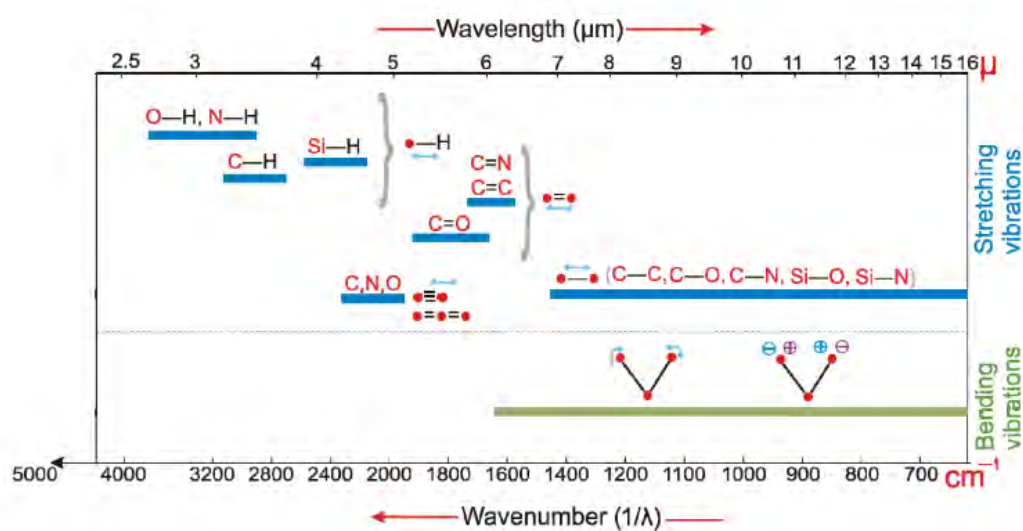


Figure I.16 : Bandes d'absorption typiques des liaisons chimiques dans les spectres FTIR.

L'analyse quantitative: la spectroscopie FTIR permet également d'effectuer une analyse quantitative pour déterminer les concentrations des espèces chimiques dans les échantillons. Elle est basée sur la loi de Beer-Lambert, qui relie la concentration des molécules (C) à l'absorbance (A), et la transmittance (T) au coefficient d'absorption (α) [45, 47, 48] :

$$A = \tau d C \quad (I-10)$$

$$T = \exp(-\alpha d) \quad (I-11)$$

où τ est le coefficient d'absorptivité et d l'épaisseur de l'échantillon.

1.7.2.3. Dispositif expérimental

L'acquisition des spectres FTIR a été effectuée au laboratoire LMI (Laboratoire Microsystèmes et Instrumentation, Université Constantine 1) sur un spectromètre Nicolet (figure I.17). Ce dernier permet une mesure sur une gamme spectrale allant de 400 à 4000 cm^{-1} . Les mesures ont été réalisées les films d'oxynitride de silicium en mode d'absorbance après soustraction du spectre de référence du substrat de silicium monocristallin.



Figure I.17 : Spectromètre FTIR Nicolet Avatar.

1.7.3. Spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford RBS

La technique RBS est une méthode de caractérisation qui permet d'effectuer des analyses élémentaires qualitatives (compositions atomiques) et quantitative (proportions d'éléments chimiques) sur les matériaux [48]. Elle est basée sur l'étude des collisions entre les noyaux atomiques d'un flux d'ions de haute énergie (de 1 à quelques MeV) et les atomes de la cible au repos. Elle consiste à mesurer le nombre et l'énergie des ions dans un faisceau qui est rétrodiffusé élastiquement après interaction avec les atomes de l'échantillon. À l'aide

de ces informations, il est possible de déterminer la masse atomique et la concentration élémentaire en fonction de la profondeur au-dessous de la surface.

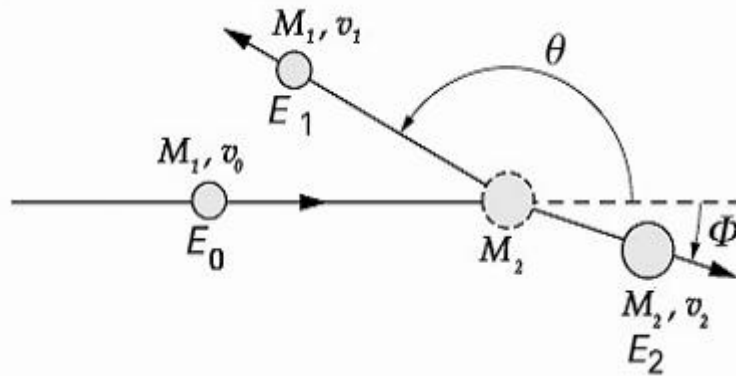


Figure I.18 : Principe de la technique RBS, collision entre un ion incident de masse M_1 et de vitesse V_0 avec un atome de la cible de masse M_2 au repos.

Lorsqu'une cible est bombardée par un faisceau d'ions, une fraction de celle-ci se trouve rétrodiffusée vers un système de détection qui mesure leur énergie. Le système de détection de cette technique est basé sur la séparation des signaux d'énergie de rétrodiffusion des éléments de masses voisines de la cible. Une collision élastique se produit entre un ion de masse M_1 d'énergie E_0 , de vitesse V_0 et un atome cible de masse M_2 au repos (figure I.18). La mesure RBS est basée sur les principes de conservation de l'énergie $E_0 (E_0 = E_1 + E_2)$ et de la quantité de mouvement lors d'une collision, ce qui conduit à déterminer l'expression qui relie l'énergie de l'ion rétrodiffusé E_1 et l'énergie de l'ion incident E_0 . Le principe de conservation de quantité de mouvement impose [49]:

$$M_1 V_1 \cos \theta + M_2 V_2 \cos \varphi = M_1 V_0 \quad (I-12)$$

$$M_1 V_1 \sin \theta + M_2 V_2 \sin \varphi = 0 \quad (I-13)$$

en éliminant φ et V_2 , on obtient :

$$\frac{E_1}{E_0} = \left(\frac{V_1}{V_0} \right)^2 = K = \left(\frac{\left(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta \right)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right)^2 \quad (I-14)$$

K est appelé facteur cinématique.

La séparation en énergie entre deux atomes de masses proches s'exprime par la relation suivante :

$$\Delta E_1 = E_0 \cdot M_1 \cdot \frac{4 - (\pi - \theta^2)}{M_2^2} \cdot \Delta M_2 \quad (I-15)$$

Cette expression montre que la résolution en énergie dépend de la masse de la particule M_2 , et par conséquent, la mesure sera plus sensible pour l'identification de particules légères.

Les mesures RBS ont été effectuées au centre d'étude nucléaire de Bordeaux Gradignan CENBG, le faisceau d'ions (He^+) a été délivré par un accélérateur électrostatique.

1.8. Conclusion

Ce chapitre décrit dans un premier temps le matériau SiO_xN_y et ses applications dans l'industrie microélectronique et optoélectronique. Nous avons cité quelques exemples d'application des films SiO_xN_y (MOSFET, ChemFET et guide d'onde). Nous avons montré que les films SiO_xN_y peuvent être élaborés au moyen de plusieurs procédés de dépôt. Nous avons détaillé en particulier la technique LPCVD (Low pressure Chemical Vapour Deposition), qui est la technique mise en œuvre pour le dépôt de nos échantillons. La structure de ces films dépend fortement des conditions opératoires. Dans cette étude, nous allons montrer dans les prochains chapitres, que les débits des gaz précurseurs NH_3 et N_2O sont les facteurs les plus influents sur la composition des films d'oxynitride de silicium.

Dans une deuxième partie, nous avons décrit les principes de base ainsi que les dispositifs expérimentaux des techniques de caractérisation employées pour étudier que les propriétés optiques et physico-chimiques de ce matériau. Nous allons par la suite analyser et discuter les résultats des mesures obtenues par ces différentes techniques.

Références bibliographiques

- [1] Y. Nakanishi, K. Kato, H. Omoto, T. Takao, and A. Takamatsu, "Stable deposition of silicon oxynitride thin films with intermediate refractive indices by reactive sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 520, pp. 3862–3864, 2012.
- [2] B. Hallam, B. Tjahjono, and S. Wenham, "Effect of PECVD silicon oxynitride film composition on the surface passivation of silicon wafers," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 96, pp. 173–179, 2012.
- [3] V. Godinho, V. N. Denisov, B. N. Mavrin, N. N. Novikova, E. A. Vinogradov, V. A. Yakovlev, C. Fernández-Ramos, M. C. Jiménez de Haro, and A. Fernández, "Vibrational spectroscopy characterization of magnetron sputtered silicon oxide and silicon oxynitride films," *Applied Surface Science*, vol. 256, pp. 156–164, 2009.
- [4] J. Dupuis, E. Fourmond, D. Ballutaud, N. Bererd, and M. Lemiti, "Optical and structural properties of silicon oxynitride deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition," *Thin Solid Films*, vol. 519, pp. 1325–1333, 2010.
- [5] M. J. Ibáñez a, J. B. Roldán, A. M. Roldán , and R. Yáñez, "A comprehensive characterization of the threshold voltage extraction in MOSFETs transistors based on smoothing splines," *Mathematics and Computers in Simulation*, vol. 102, pp. 1–10, 2014.
- [6] M. L. Green, E. P. Gusev, R. Degraeve, and E. L. Garfunkel, "Ultrathin (<4 nm) SiO₂ and Si–O–N gate dielectric layers for silicon microelectronics: Understanding the processing, structure, and physical and electrical limits," *Journal of Applied Physics*, vol. 90, pp. 2057-2121, 2001.
- [7] E. Jordana, "Conception, réalisation et caractérisation de grilles en silicium polycristallin déposé amorphe à basse température et dopé bore in situ," Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, 2005.
- [8] B. Hajji, P. Temple-Boyer, F. Olivie, and A. Martinez, "Electrical characterisation of thin silicon oxynitride films deposited by low pressure chemical vapour deposition," *Thin Solid Films*, vol. 354, pp. 9-12, 1999.
- [9] P. K. Shina and T. Mikolajick, "H⁺, Na⁺, and K⁺ ion sensing properties of sodium and aluminum coimplanted LPCVD silicon oxynitride thin films," *Applied Surface Science*, vol. 207, pp. 351–358, 2003.

- [10] W. Gopel, J. Hesse, and J. N. Zemel, "Definitions and Typical Examples," *Chemical and Biochemical Sensors*, vol. 2, pp. 1-27, 1992.
- [11] M. Castellarnau, N. Zine, C. Madrid, A. Juarez, J. Samitier, and A. Errachid, "Integrated cell positioning and cell-based ISFET biosensors," *Sensors and Actuators B*, vol. 120, pp. 615-620, 2007.
- [12] S. P. Singh, P. Srivastava, G. V. Prakash, M. H. Modi, S. Rai, and G. S. Lodha, "Optical and structural characterization of rapid thermal annealed non-stoichiometric silicon nitride film," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, pp. 335232- 5, 2008.
- [13] S. K. Sharma, S. Barthwa, V. Singh, A. Kumare, P. K. Dwivedi, B. Prasadg, and D. Kumarg, "PECVD based silicon oxynitride thin films for nano photonic on chip interconnects applications," *Micron*, vol. 44, pp. 339–346, 2013.
- [14] L. Yin, M. Lu, L. Wielunski, W. Song, J. Tan, Y. Lu, and W. Jiang, "Fabrication and characterization of compact silicon oxynitride waveguides on silicon chips," *Journal of optics* vol. 14, pp. 085501-6, 2012.
- [15] S. H. Mohamed, "FTIR and spectroscopic ellipsometry investigations of the electron beam evaporated silicon oxynitride thin films," *Physica B*, vol. 406, pp. 211–215, 2011.
- [16] N. Brinkmann, D. Sommer, G. Micard, G. Hahn, and B. Terheiden, "Electrical, optical and structural investigation of plasma-enhanced chemical-vapor-deposited amorphous silicon oxynitride films for solar cell applications," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 108, pp. 180–188, 2013.
- [17] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices* Canada: John Wiley & Sons, Inc Hoboken, New Jersey, Edition 2007.
- [18] B. Liu , J. Y. Wang, F. Z. Li, Q. F. Tong, and Y. C. Zhou, "Atomic-scale studies of native point defect and nonstoichiometry in silicon oxynitride," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 70, pp. 982–988, 2009.
- [19] W. L. Scopel, M. C. A. Fantini, M. I. Alayo, and I. Pereyra, "Local structure and bonds of amorphous silicon oxynitride thin films," *Thin Solid Films*, vol. 413, pp. 59–64, 2002.
- [20] P. Cova, S. Poulin, and R. A. Masut, "X-ray photoelectron spectroscopy and structural analysis of amorphous SiO_xN_y films deposited at low temperatures," *Journal of Applied Physics*, vol. 98, pp. 094903-10, 2005.

- [21] V. A. Gritsenko, R. W. M. Kwok, H. Wong, and J. B. Xu, "Short-range order in non-stoichiometric amorphous silicon oxynitride and silicon-rich nitride," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 297, pp. 96–101, 2002.
- [22] M. F. Lambrinos, R. Valizadeh, and J. S. Colligon, "Synthesis of silicon oxynitride by ion beam sputtering and the effects of nitrogen ion-assisted bombardment," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* vol. 127-128, pp. 369-374, 1997.
- [23] Z. Yu, M. Aceves, J. Carrillo, and R. López-Estopier, "Charge trapping and carrier transport mechanism in silicon-rich silicon oxynitride," *Thin Solid Films* vol. 515, pp. 2366-2372, 2006.
- [24] B. Semmache, M. Lemiti, C. Chanelière, C. Dubois, A. Sibai, B. Canut, and A. Laugier, "Silicon nitride and oxynitride deposition by RT-LPCVD," *Thin Solid Films*, vol. 296, pp. 32-36, 1997.
- [25] D. Davazoglou, "Optical absorption threshold of low pressure chemically vapor deposited silicon oxynitride films from SiCl_2H_2 – NH_3 – N_2O mixtures," *Thin Solid Films*, vol. 437, pp. 266–271, 2003.
- [26] F. H. P. M. Habraken, "LPCVD Silicon Nitride and Oxynitride Films", New York, 1991.
- [27] M. Bedjaoui and B. Despax, "Physico-chemical, structural and physical properties of hydrogenated silicon oxynitride films elaborated by pulsed radiofrequency discharge," *Thin Solid Films*, vol. 518, pp. 4142–4149, 2010.
- [28] R. Mroczynski and R. B. Beck, "The influence of dilution of the reactive gases in argon on electro-physical properties of ultra-thin silicon oxynitride layers formed by PECVD," *Vacuum*, vol. 81, pp. 695–699, 2007.
- [29] R. Mroczynski, N. Kwietniewski, M. Cwil, P. Hoffmann, and R. B. J. Becka, A., *Vacuum* vol. 82, 2008.
- [30] V. Edon, "Dépôt d'oxyde de grille pulvérisation cathodique magnétron : corrélation entre les propriétés du plasma et celles des films déposés," Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud, 2007.
- [31] H. Frédéric, "Caractérisation de décharges magnétron Ar/NH_3 et $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{N}_2$ pour la synthèse de films minces de nitrure de silicium," Thèse de Doctorat, Université Libre de Bruxelles, 2011.

- [32] A. Ziani, "Etude de nouveaux matériaux : Films minces perovskites oxynitrides, de la photocatalyse à la microélectronique," Thèse de Doctorat, Université de Rennes 2009.
- [33] A. Szekeres, T. Nikolova, S. Simeonov, A. Gushterov, F. Hamelmann, and U. Heinzmann, *Microelectronics Journal* vol. 37, pp. 64-70, 2006.
- [34] H. Hidalgo, "Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde," Thèse de Doctorat Université de Limoges, 2003.
- [35] M. G. Hussein, "Optimization of PECVD Boron-Phosphorus Doped Silicon Oxynitride for Low-Loss Optical Waveguides," Thèse de Doctorat, Université de Twente, 2007.
- [36] J. Dupuis, E. Fourmond, J. F. Lelièvre, D. Ballutaud, and M. Lemiti, "Impact of PECVD SiON stoichiometry and post-annealing on the silicon surface passivation," *Thin Solid Films* 516, vol. 516, pp. 6954–6958, 2008.
- [37] M. Modreanu, M. Gartner, N. Tomozeiu, J. Seekamp, and P. Cosmin, " Investigation on optical and microstructural properties of photoluminescent LPCVD SiO_xN_y thin films," *Optical Materials*, vol. 17, pp. 145-148, 2001.
- [38] K. Koukos, "Vers les sources optiques compatibles CMOS : corrélation entre élaboration et propriétés des nanocristaux de Si par LPCVD," Thèse de Doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2009.
- [39] E. Couderc, "Etude de dépôts de silicium dopé azote SiN_x obtenus par LPCVD à partir du mélange Si₂H₆/NH₃," LAAS-CNRS de Toulouse, Rapport de stage, 1999.
- [40] J. M. Lamarre, "Propriétés optiques linéaires et non-linéaires de nanocomposites métal/diélectriques et anisotropes " Thèse de Doctorat, Université de Montréal, 2008.
- [41] H. G. Tompkins and E. A. Irene, *Handbook of ellipsometry*: William Andrew, 2005.
- [42] M. Mansour, "Etude des propriétés optiques de nanoparticules de semiconducteurs : Application de l'ellipsométrie aux silicium et germanium nanostructurés," Thèse de Doctorat, Université Paul Verlaine-Metz, 2006.
- [43] D. E. Aspnes and A. A. Studna, "High Precision Scanning Ellipsometer," *Applied Optics*, vol. 14, pp. 220-228, 1975.
- [44] G. Legay, "Analyse locale des sensibilités des lectures angulaires, spectroscopiques et ellipsométriques de la Résonance des Plasmons de Surface en vue de la miniaturisation des biocapteurs optiques," Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 2006.

- [45] B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*: John Wiley & Sons, 2004.
- [46] M. Calafat, "Formation de poudres dans des décharges d'acétylène en Plasma Micro-onde Multipolaire excité à la Résonance Cyclotronique Electronique Répartie. Etude des nanocomposites carbone-carbone et leurs applications," Thèse de Doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2008.
- [47] B. C. Smith, *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*: Taylor and Francis, 2011.
- [48] F. H. P. M. Habraken, " Characterization of LPCVD and PECVD silicon oxynitride films," *Applied Surface Science*, vol. 30, pp. 186-196, 1987.
- [49] C. Sabathier, "Effets de l'irradiation dans une Perovskite : utilisation de cette matrice pour un conditionnement des actinides. ," Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud, 2003.

Chapitre II

Etude des propriétés optiques des films SiO_xN_y

Introduction

L'oxynitride de silicium, connu pour ces propriétés intermédiaires entre l'oxyde de silicium et nitrure de silicium, peut être fabriqué sur une gamme étendue de compositions. Dans le chapitre précédent, nous avons présenté les techniques de synthèse des films SiO_xN_y . Dans notre étude, les films SiO_xN_y élaborés ont été obtenus par la technique LPCVD à partir d'un mélange gazeux (SiH_2Cl_2 , NH_3 et N_2O). Les propriétés optiques et physico-chimiques de ces matériaux dépendent fortement de leurs conditions d'élaboration. Ce chapitre sera consacré à l'étude de l'influence des conditions d'élaboration des dépôts sur les propriétés optiques des films SiO_xN_y , dans le but d'apporter une meilleure compréhension des caractéristiques optiques et de mieux contrôler le procédé de dépôt de ce type de matériaux.

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord l'approche théorique nécessaire à l'exploitation et à l'interprétation des données issues de la caractérisation par ellipsométrie. Cette démarche a pour but d'établir, dans un premier temps, un modèle visant à calculer les spectres ellipsométriques théoriques, afin de les superposer par la suite aux spectres expérimentaux fournis par les mesures. Nous allons détailler les systèmes et les modèles optiques utilisés pour décrire le comportement optique de nos films : les lois de dispersion (travaux de Tauc-Lorentz et Forouhi-Bloomer [1] et l'approximation des milieux effectifs (modèles de Maxwell-Garnett et Bruggeman [2]). Puis nous décrirons également la méthode de régression que nous avons employée dans ce travail pour ajuster les spectres théoriques avec les spectres mesurés afin de déduire les grandeurs optiques, l'épaisseur, la composition et le gap optiques des couches SiO_xN_y . Enfin, nous discuterons et donnerons une interprétation des principaux résultats obtenus.

2.1. Exploitation des données ellipsométriques

L'ellipsométrie joue un rôle primordial en tant que méthode caractérisation pour la maîtrise des caractéristiques des films SiO_xN_y . Elle permet de contrôler la structure des films à travers l'analyse de leurs propriétés optiques. Les grandeurs directement mesurables par ellipsométrie sont les angles ellipsométriques ψ et Δ (ou $\tan \psi$ et $\cos \Delta$). Ces angles ellipsométriques sont reliés au rapport des coefficients de réflexion de Fresnel, qui dépendent eux-mêmes des propriétés optiques de la structure étudiée, ainsi que de l'angle d'incidence et la longueur d'onde de la lumière de l'ellipsomètre.

2.1.1. Théorie de l'ellipsométrie

Comme nous l'avons mentionné au chapitre la technique d'ellipsométrie est basée sur la mesure du changement d'état de polarisation d'un rayon incident de lumière lorsqu'il est réfléchi par une surface. La détermination du rapport de réflectivité ρ dépend de la réflexion de la lumière par l'échantillon. Ce dernier peut être un milieu unique (substrat) où la réflexion se produit à l'interface air/substrat. L'échantillon peut également être une structure complexe qui a plusieurs couches, avec des réflexions à chaque interface entre les différentes couches de matériaux.

2.1.1.1. Cas d'une réflexion sur un milieu unique : structure substrat/air

Une structure optique à deux phases (substrat-air) est le cas idéal qui se compose d'un substrat et un milieu ambiant transparent. Lors de la réflexion d'une onde électromagnétique par une interface plane entre deux milieux semi-infinis (figure II.1), à savoir, un milieu ambiant (milieu 0) d'indice n_0 et un matériau isotrope à analyser (milieu 1) d'indice optique n_1 , l'indice optique de ce matériau peut être déterminé à partir de la loi de Snell-Descart [3] :

$$n_0 \sin \phi_0 = n_1 \sin \phi_1 \quad (\text{II-1})$$

On note Φ_0 l'angle d'incidence et Φ_1 représente l'angle de réfraction dans la couche. L'indice optique (ou complexe) n est défini par l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k [2]:

$$n = n - ik \quad (\text{II-2})$$

Les coefficients de réflexion (r_{01p} et r_{01s}) et de transmission (t_{01p} et t_{01s}) de Fresnel peuvent être déduits à partir des équations de continuité des champs électrique et magnétique à l'interface milieu (0)/milieu (1) qui sont présentées ci-dessous. Rappelons que les indices « p » et « s » sont relatifs aux deux polarisations parallèle et perpendiculaire, respectivement.

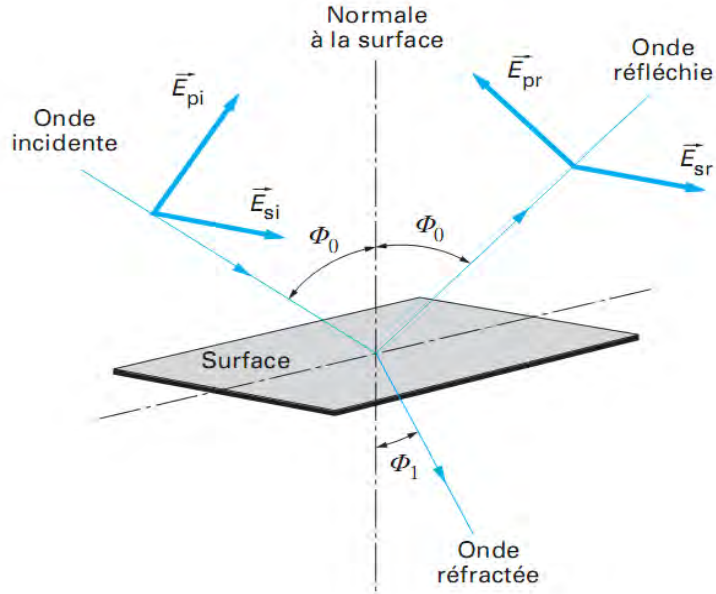


Figure II.1 : Réflexion d'une onde sur un milieu unique.

$$\frac{E_{pr}}{E_{pi}} = \frac{n_1 \cos \phi_0 - n_0 \cos \phi_1}{n_1 \cos \phi_0 + n_0 \cos \phi_1} = r_{01p} \quad (\text{a}) \quad (\text{II-3})$$

$$\frac{E_{sr}}{E_{si}} = \frac{n_0 \cos \phi_0 - n_1 \cos \phi_1}{n_0 \cos \phi_0 + n_1 \cos \phi_1} = r_{01s} \quad (\text{b})$$

$$\frac{E_{pt}}{E_{pi}} = \frac{2n_0 \cos \phi_0}{n_1 \cos \phi_0 + n_0 \cos \phi_1} = t_{01p} \quad (\text{c})$$

$$\frac{E_{st}}{E_{si}} = \frac{2n_0 \cos \phi_0}{n_0 \cos \phi_0 + n_1 \cos \phi_1} = t_{01s} \quad (\text{d})$$

La mesure du rapport des coefficients de réflexion de Fresnel permet de déterminer les angles ellipsométriques ψ et Δ .

A partir de l'équation fondamentale de l'ellipsométrie $\rho = \frac{r_{01p}}{r_{01s}}$ et l'équation II-1, l'indice optique peut être décrit en fonction du rapport ρ :

$$n_1 = n_0 \sin \phi_0 \left[1 + \left(\frac{1-\rho}{1+\rho} \right)^2 \tan^2 \phi_0 \right]^{1/2} \quad (\text{II-4})$$

Pour un substrat isotrope, les constantes optiques peuvent être déduites directement, sans hypothèses préalables, si l'angle d'incidence Φ_0 et l'indice du milieu ambiant n_0 sont connus.

En réalité, il est extrêmement difficile d'obtenir un film avec une surface parfaite sans aucune couche d'oxyde, ni contaminant adsorbé ou rugosité microscopique pour pouvoir appliquer ce cas idéal décrit dans ce paragraphe. En effet, le calcul des paramètres optiques au moyen de l'équation II-4, en négligeant les effets de surfaces qui sont généralement rencontrés dans les laboratoires, peuvent entraîner des résultats incorrects. C'est pourquoi, il est toujours recommandé de considérer pour l'ellipsométrie, des structures bicouches ou multicouches.

2.1.1.2. Cas d'un substrat recouvert par un film : structure bicouche (substrat-film)/air

La structure étudiée est composée d'un un matériau d'épaisseur d_1 et d'indice optique n_1 (milieu 1) contenu entre un milieu ambiant (air) d'indice optique n_0 (milieu 0) et un substrat semi-infini d'indice n_2 (milieu 2), lorsque un rayon lumineux arrive sur la surface de l'échantillon avec un angle d'incidence Φ_0 , il sera partiellement réfracté et réfléchi à chaque interface entre les différents milieux de la structure comme représenté sur la figure II.2 . Ce rayon subit des réflexions multiples aux interfaces air/film et film/substrat avec un déphasage β [3] :

$$\beta = \frac{4\pi}{\lambda} d_1 n_1 \cos \phi_1 \quad (\text{II-3})$$

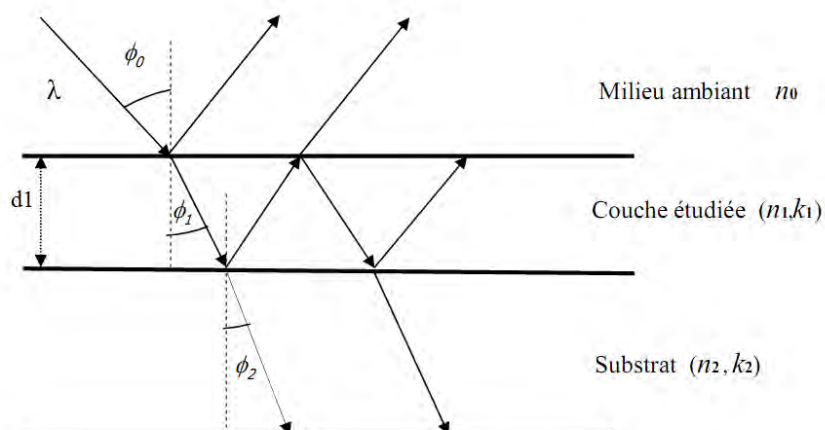


Figure II.2 : Réflexion d'une onde sur un substrat recouvert par un film.

Les coefficients complexes généralisés pour ce système sont définis en fonction des coefficients de Fresnel pour les deux interfaces notées 0-1 pour air/film et 1-2 pour film/substrat, respectivement [4]:

$$R_p = \frac{r_{01p} + r_{12p} \exp(-i\beta)}{1 - r_{01p} r_{12p} \exp(-i\beta)} \quad (\text{II-5})$$

$$R_s = \frac{r_{01s} + r_{12s} \exp(-i\beta)}{1 - r_{01s} r_{12s} \exp(-i\beta)} \quad (\text{II-6})$$

où :

$$r_{01p} = \frac{n_1 \cos \phi_0 - n_0 \cos \phi_1}{n_1 \cos \phi_0 + n_0 \cos \phi_1} \quad \text{et} \quad r_{01s} = \frac{n_0 \cos \phi_0 - n_1 \cos \phi_1}{n_0 \cos \phi_0 + n_1 \cos \phi_1} \quad (\text{II-7})$$

$$r_{12p} = \frac{n_2 \cos \phi_1 - n_1 \cos \phi_2}{n_2 \cos \phi_1 + n_1 \cos \phi_2} \quad \text{et} \quad r_{12s} = \frac{n_1 \cos \phi_1 - n_2 \cos \phi_2}{n_1 \cos \phi_1 + n_2 \cos \phi_2} \quad (\text{II-8})$$

Les angles Φ_1 et Φ_2 sont calculés à partir de la loi de Snell-Descartes :

$$n_0 \sin \phi_0 = n_1 \sin \phi_1 = n_2 \sin \phi_2 \quad (\text{II-9})$$

La réponse ellipsométrique est alors donnée par :

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan \psi \exp(i\Delta) = \frac{r_{01p} + r_{12p} \exp(-i\beta)}{1 - r_{01p} r_{12p} \exp(-i\beta)} \cdot \frac{1 - r_{01s} r_{12s} \exp(-i\beta)}{r_{01s} + r_{12s} \exp(-i\beta)} \quad (\text{II-10})$$

Après simplification :

$$\left(\rho r_{12p} r_{12s} - r_{01s} r_{12p} r_{12s} \right) (\exp(-i2\beta))^2 + \left(\rho r_{12s} - r_{01s} r_{01p} r_{12p} - r_{01s} r_{01p} r_{12s} - r_{12s} \right) (\exp(-i2\beta)) + \rho r_{01s} = 0 \quad (\text{II-11})$$

Il n'est pas possible de résoudre l'équation (II-11) de façon analytique comme pour un système à deux phases, il faudra donc faire appel à une résolution par une méthode numérique appropriée.

2.1.1.3. Cas d'un système multicouche

Un système multicouche est constitué d'un empilement de m couches d'épaisseur d_j et d'indice optique n_j , les expressions des coefficients de réflexion peuvent être déduites de

manière similaire à celle décrite dans le cas précédent (système substrat-film/air). Cependant, les expressions mathématiques deviennent très longues et complexes. Un formalisme matriciel dérivé de la formulation d'Abeles peut être utilisé pour résoudre ce problème [3].

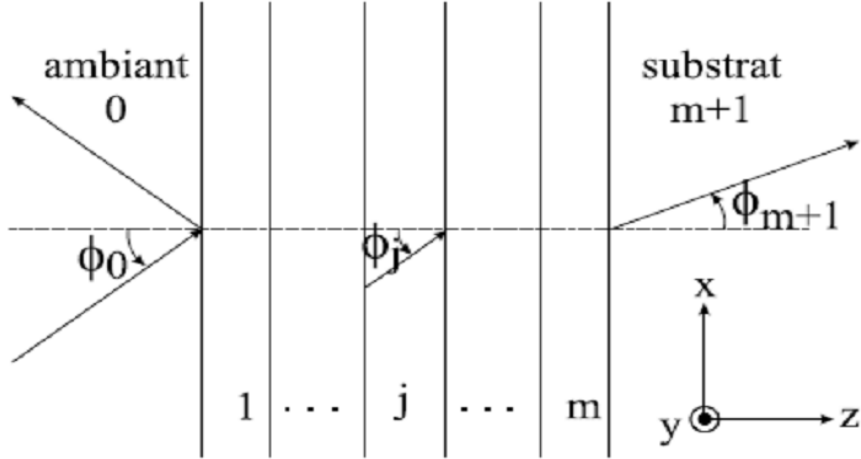


Figure II.3 : Réflexion d'un rayon sur une structure multicouche.

Pour des mesures ellipsométriques, la propagation des ondes planes à travers des structures multicouches avec des interfaces parallèles et des couches homogènes peut être décrite de manière efficace en utilisant deux types de matrices : les matrices dites interfaces qui traduisent la continuité des composantes tangentielles des champs électriques et magnétiques aux interfaces séparant couches, et les matrices dites propagations qui définissent la linéarité des champs qui se propagent à différentes profondeurs dans la structure stratifiée [1]. Azzam et Bashara [5] proposent une méthode de calcul basée sur la relation des champs incident (E_0^+) et réfléchi (E_0^-) dans le milieu ambient avec le champ transmis dans le substrat (E_{m+1}^+).

- Matrices interfaces $I_{j,j+1}$.

$$\begin{pmatrix} E_j^+ \\ E_j^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & r_{j,j+1} \\ t_{j,j+1} & t_{j,j+1} \\ r_{j,j+1} & 1 \\ t_{j,j+1} & t_{j,j+1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{j+1}^+ \\ E_{j+1}^- \end{pmatrix} = I_{j,j+1} \begin{pmatrix} E_{j+1}^+ \\ E_{j+1}^- \end{pmatrix} \quad (\text{II-12})$$

Comme illustré sur la figure II.4, les exposants + et – indiquent le sens de propagation du champ électrique E et les indices j et j+1 représentent le nombre de couches.

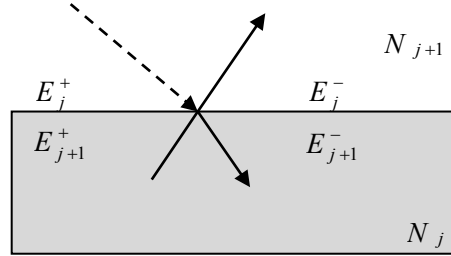


Figure II.4 : Réflexion à l'interface de deux milieux.

- Matrices propagations C_j

$$\begin{pmatrix} E_j^+(0) \\ E_j^-(0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{i\frac{\beta}{2}} & 0 \\ 0 & e^{i\frac{\beta}{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_j^+(D) \\ E_j^-(D) \end{pmatrix} = C_j \begin{pmatrix} E_j^+(D) \\ E_j^-(D) \end{pmatrix} \quad (\text{II-13})$$

La multiplication proche en proche des matrices interfaces et propagations peut décrire les champs incidents (E_0^+) et réfléchis (E_0^-) en fonction du champ transmis dans le substrat (E_{m+1}^+) :

$$\begin{pmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{pmatrix} = I_{01} C_1 I_{02} C_2 \dots I_{L,L+1} \begin{pmatrix} E_{m+1}^+ \\ E_{m+1}^- \end{pmatrix} = S \begin{pmatrix} E_{m+1}^+ \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{II-14})$$

$E_{m+1}^- = 0$, avec l'hypothèse qu'aucune réflexion ne se produit dans le substrat.

La matrice S contient les contributions de toutes les interfaces et des couches, et décrit ainsi l'ensemble du système multicouche. A partir de la matrice S, les coefficients efficaces de réflexions peuvent être calculés comme suit :

$$R_p = \frac{S_{21p}}{S_{11p}} \quad (\text{II-15})$$

$$R_s = \frac{S_{21s}}{S_{11s}} \quad (\text{II-16})$$

$$\text{où } \rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan \psi \exp i \Delta$$

Cette méthode permet ainsi de calculer les angles ellipsométriques ψ et Δ pour un système constitué de plusieurs couches.

2.1.2. Description des différents modèles nécessaires à l'analyse ellipsométrique

Afin de déterminer les constantes optiques et l'épaisseur d'échantillons à partir des mesures d'ellipsométrie spectroscopique, il est nécessaire d'effectuer une analyse des données expérimentales. Cette démarche doit s'effectuer en trois phases successives, à savoir, (i) définir le système optique décrit dans le paragraphe ci-dessus, (ii) établir un modèle optique (ou diélectrique) afin de calculer et tracer les spectres théoriques et (iii) ajuster les données théoriques aux spectres mesurés.

En effet, les mesures ellipsométriques ne permettent pas d'accéder directement aux grandeurs optiques et à l'épaisseur de l'échantillon. Une modélisation, suivie d'une simulation des spectres ellipsométriques seront nécessaires pour remonter aux valeurs effectives des caractéristiques optiques. Cette modélisation se fera sur la base d'une approche théorique appropriée qui tiendra compte des coefficients de réflexion du matériau liés eux-mêmes aux angles ellipsométriques ψ et Δ afin de pouvoir accéder finalement à l'indice optique et l'épaisseur.

La modélisation des spectres théoriques peut se faire selon deux méthodes [6-9] : la méthode des lois de dispersion ou la théorie des milieux effectifs (EMA). Comme toute modélisation, elle est basée sur des calculs itératifs en utilisant des algorithmes de minimisation de la fonction d'erreur. Vue la diversité des structures et des matériaux sur lesquels reposent les modèles présentés dans littérature, il sera extrêmement important de choisir convenablement le modèle adapté à la nature du matériau que nous étudions dans ce travail [1].

2.1.2.1. Modèles de dispersion

Les relations de dispersion utilisées pour le traitement des données ellipsométriques sont des lois physiques qui interprètent l'interaction entre la matière et la lumière [2]. Ces formules présentent un ensemble d'équations analytiques décrivant la variation de l'indice

de réfraction n et le coefficient d'extinction k ($n(\lambda)$ et $k(\lambda)$) en fonction la longueur d'onde λ ou en fonction de l'énergie E ($n(E)$ et $k(E)$). Les relations les plus utilisées dans la littérature pour décrire le comportement optique des matériaux sont celles de Cauchy, Selleimer, Tauc-Lorentz et Forouhi-Bloomer. Nous avons choisi de présenter les modèles de Tauc-Lorentz [10] et de Forouhi-Bloome [11]. Ces modèles sont bien adaptés pour déterminer les propriétés optiques de matériaux cristallins et amorphes [12-15].

2.1.2.1.1. *Modèle de Tauc-Lorentz TL*

Jellison et Modine [10, 16] ont développé des équations, sur la base de la théorie de Tauc et de Lorentz, qui consistent en une nouvelle description de la fonction diélectrique qui permet de déterminer les propriétés optiques et le gap optique d'une large gamme de matériaux amorphes. Ce modèle appelé modèle de Tauc-Lorentz TL a montré une grande précision dans l'interprétation des résultats ellipsométriques des matériaux amorphes par rapport à d'autres modèles de dispersion tels que Cauchy et Selleimer [17]. Il est basé sur l'oscillateur classique de Lorentz et la densité de joints de Tauc, où la partie imaginaire de l'expression de la fonction diélectrique totale de Tauc-Lorentz est un produit de la partie imaginaire de la fonction diélectrique de Tauc $\varepsilon_{i,T}$ par celle de Lorentz $\varepsilon_{i,L}$ [16, 18].

$$\varepsilon_{i,TL}(E) = \varepsilon_{i,L} \times \varepsilon_{i,T} = \frac{A \cdot E_0 \cdot C}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2 \cdot E^2} \times \frac{(E - E_g)^2}{E^2} \quad (\text{II-17})$$

$$\varepsilon_{i,TL}(E) = \frac{1}{E} \times \frac{A \cdot E_0 \cdot C \cdot (E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2 \cdot E^2} \cdot H(E - E_g) \quad (\text{II-18})$$

avec

$$\varepsilon_{i,TL}(E) = \begin{cases} \frac{1}{E} \times \frac{A \cdot E_0 \cdot C \cdot (E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2 \cdot E^2}, & E > E_g \\ 0, & E < E_g \end{cases}$$

La partie réelle de la fonction diélectrique TL est obtenue en intégrant la relation de Kramers-Kronig à travers l'équation suivante :

$$\varepsilon_{r,TL}(E) = \varepsilon_r(\infty) + \frac{2}{\pi} \cdot P \int_{E_g}^{\infty} \frac{\xi \cdot \varepsilon_i(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi \quad (\text{II-19})$$

où P est la partie principale de Cauchy de l'intégrale. La partie réelle de la permittivité de TL est donnée comme suit :

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{r,TL}(E) = & \varepsilon_{\infty} + \frac{ACa_m}{2\pi\xi^4\alpha E_0} \cdot \ln \left[\frac{E_0^2 + E_g^2 + \alpha \cdot E_g}{E_0^2 + E_g^2 - \alpha \cdot E_g} \right] \\
& - \frac{A_i}{\pi} \cdot \frac{a_{am}}{\xi^4 E_0} \cdot \left[\pi - \arctan \left(\frac{\alpha - 2E_g}{C_i} \right) \right] \\
& + \frac{4A_i E_0 E_g (E_i^2 - \gamma^2)}{\pi \xi^4 \alpha} \times \left[\arctan \left(\frac{\alpha + 2E_g}{C_i} \right) + \arctan \left(\frac{\alpha - 2E_g}{C_i} \right) \right] \\
& - \frac{A_i E_0 C_i (E_i^2 + E_g^2)}{\pi \xi^4 E_i} \cdot \ln \left(\frac{|E_i - E_g|}{E_i + E_g} \right) \\
& + \frac{2AE_0 C_i (E_i^2 + E_g^2)}{\pi \xi^4} \times E_g \cdot \ln \left[\frac{|E_i - E_g| \cdot (E_i + E_g)}{\sqrt{(E_0^2 - E_g^2)^2 + E_g^2 C_i^2}} \right]
\end{aligned} \tag{II-20}$$

où :

$$\begin{cases}
a_m = (E_g^2 - E_0^2)E^2 + E_g^2 C^2 + E_0^2 (E_0^2 + 3E_g^2) \\
a_{am} = (E^2 - E_0^2)(E_g^2 + E_0^2) + E_g^2 C^2 \\
\xi^4 = (E^2 - \gamma^2)^2 + \alpha^2 C^2 / 4 \\
\alpha = \sqrt{4E_0^2 - C^2} \\
\gamma = \sqrt{E_0^2 - C^2 / 2}
\end{cases}$$

Les paramètres ajustables du modèle Tauc-Lorentz sont :

- A (en eV) est l'amplitude de l'oscillateur ;
- C (en eV) représente le terme de l'élargissement de l'oscillateur ;
- E₀ (en eV) désigne la position en énergie pour laquelle la probabilité de transition est la plus grande (résonance de l'oscillateur) ;
- E_g (en eV) est l'énergie de gap optique.

ε_{∞} (sans unités) est la constante diélectrique haute fréquence qui représente la contribution des transitions interbandes se produisant aux hautes énergies.

2.1.2.1.2. *Modèle de Forouhi-Bloomer FB*

Le modèle de Forouhi-Bloomer [11] suppose que les grandeurs optiques (n et k) peuvent être déduites à partir du coefficient d'absorption $\alpha(E)$ en tenant compte des transitions électroniques entre deux bandes d'énergie. Ces transitions sont à l'origine d'absorption des photons dans une épaisseur infiniment petite Δx [18].

$$\alpha(E) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left[-\frac{1}{I} \cdot \frac{\Delta I}{\Delta x} \right] = \frac{\Theta(E) \cdot \phi(E)}{I_0} \quad (\text{II-21})$$

I_0 est l'intensité incidente, ΔI représente l'intensité absorbée, $\Phi(E)$ est la probabilité infiniment petit d'absorption d'un photon d'énergie et $\Theta(E)$ est le nombre de transitions possibles interbandes. Ce modèle permet également de tenir compte du gap optique qui s'exprime dans la relation suivante :

$$\Theta(E) = cte \times (E - E_g)^2 \quad (\text{II-22})$$

Partant de ces hypothèses, Forouhi et Bloomer sont arrivés à établir les relations de dispersion qui décrivent l'évolution de l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k en fonction de l'énergie E ($n(E)$ et $K(E)$) :

$$n(E) = n_\infty + \frac{B_0 E + C_0}{E^2 - BE + C} \quad (\text{II-23})$$

$$k(E) = n_\infty + \frac{A(E - \Delta E_g)^2}{E^2 - BE + C} \quad (\text{II-24})$$

avec

$$B_0 = \frac{A}{Q} \times \left[-\frac{B^2}{2} + E_g B - E_g^2 + C \right] \quad (\text{II-25})$$

$$C_0 = \frac{A}{Q} \times \left[(E_g^2 + C) \frac{B}{2} - 2E_g C \right] \quad (\text{II-26})$$

$$Q = \frac{1}{2} (4C - B^2)^{1/2} \quad (\text{II-27})$$

où $A, B, C, B_0, C_0, n_\infty$ et E_g sont les paramètres d'ajustement et n_∞ représente l'indice de réfraction des matériaux haute fréquence. La démonstration de ces expressions se trouve dans les travaux de Fourouhi-Bloomer [11].

2.1.2.2. Théorie des milieux effectifs

En faisant une analyse optique, on rencontre souvent des matériaux hétérogènes constitués d'un mélange de matériaux ayant des propriétés optiques connues. Dans ce cas précis, il est possible de calculer l'indice optique à partir de l'approximation du milieu effectif (EMA). La théorie des milieux effectifs (TME), qui est une théorie d'homogénéisation, a été étudiée depuis 1892 par plusieurs scientifiques comme Lord Rayleigh [9, 19], Lorentz [20, 21], Maxwell-Garnett [2, 22] et Bruggeman [23]. Elle est utilisée pour modéliser la réponse optique des matériaux inhomogènes. En effet, le matériau, qui est hétérogène à l'échelle microscopique, est remplacé par un milieu effectif considéré comme étant homogène à l'échelle macroscopique. Les propriétés optiques de ce type de matériaux sont calculées à partir des propriétés optiques (indices optiques ou fonctions diélectriques) et des fractions volumiques de chaque composante du mélange [1]. Cette théorie est applicable lorsque la taille des inclusions est très petite devant la longueur d'onde électromagnétique [2, 3]. Dans le cas où la dimension de ces inclusions est plus grande que la longueur d'onde, les traitements optiques simples ne sont plus applicables car il faut tenir compte des phénomènes de diffusion et de diffraction de l'onde incidente [14].

La théorie des milieux effectifs est basée sur l'additivité des polarisabilités α_i des différents constituants selon l'équation de Clausius-Mossoti [24]:

$$\frac{\varepsilon_{eff} - 1}{\varepsilon_{eff} + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum N_i \alpha_i \quad (\text{II-28})$$

où N_i est le nombre de dipôles par unité de volume.

La permittivité relative effective ε_{eff} est donnée à partir de l'équation fondamentale suivante :

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_h}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_h} = \sum_i f_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h}, \text{ avec } \sum_i f_i = 1 \quad (\text{II-29})$$

où :

ε_h représente la permittivité relative du milieu hôte ;

ε_i est la permittivité relative du constituant i considéré comme inclusion ;

f_i est la fraction volumique du constituant i.

Il existe plusieurs modèles d'approximation des milieux effectifs qui ont été optimisés pour différents microstructures hétérogènes, les plus utilisés sont les suivants :

2.1.2.2.1. Le modèle de Maxwell-Garnett

Le modèle Maxwell-Garnett considère le milieu effectif comme étant un composé d'inclusions sphériques inséré dans un milieu hôte. Le calcul de la permittivité effective se fait en tenant compte de la continuité à l'interface entre la sphère et le milieu hôte. De ce fait, la polarisabilité d'une inclusion sphérique de constante diélectrique ε_i dans un milieu hôte de constante diélectrique ε_h est donnée par la relation suivante [25] :

$$\alpha = 3\varepsilon_h \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h} \quad (\text{II-30})$$

On utilise le moment dipolaire qui s'écrit sous la forme :

$$\bar{p} = \alpha V \bar{E}_{loc} \quad (\text{II-31})$$

où \bar{E}_{loc} est le champ local incident sur cette sphère et V est le volume de la sphère d'inclusion. La polarisation totale volumique du milieu est donnée par :

$$\bar{p} = \frac{1}{V} \sum_i \bar{P}_i = \frac{1}{V} \sum_i \alpha V \bar{E}_{loc} = f \alpha \bar{E}_{loc} \quad (\text{II-32})$$

où f est la fraction volumique des inclusions qui sont toutes de la même nature de matériau.

La polarisation volumique et la permittivité relative sont liées par :

$$\bar{p} = (\varepsilon_{eff} - \varepsilon_h) \bar{E} \quad (\text{II-33})$$

Après réarrangement de ces équations, on obtient l'équation de Maxwell Garnett :

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_h}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_h} = f \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h} \quad (\text{II-34})$$

où f est la fraction volumique des inclusions.

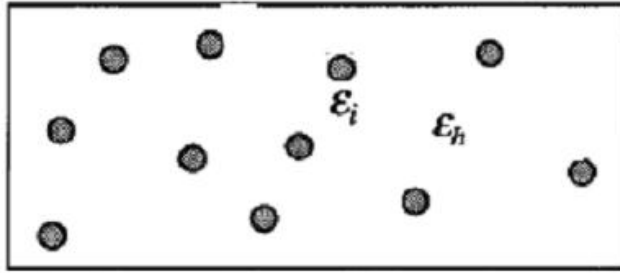


Figure II.5 : Milieu hétérogène pour le modèle de Maxwell-Garnett.

L'inconvénient de cette approche, est qu'elle n'est valable que pour une concentration volumique d'inclusions inférieure à 50 % [1, 26].

2.1.2.2. Le modèle de Bruggeman

L'approximation des milieux effectifs de Bruggeman est largement utilisée pour décrire le comportement optique des matériaux hétérogènes, elle consiste à représenter le milieu effectif comme un mélange physique aléatoire de plusieurs matériaux, sans considérer de milieu hôte [27]. Contrairement au modèle de Maxwell-Garnett, les phases qui forment le mélange ne sont plus limitées à 2 ($\epsilon_i = 1, 2, 3, \dots$) et elles sont traitées de façon équivalente [28]. Pour un mélange de N matériaux, la permittivité relative matériau considéré (ϵ_{eff}) est donc définie par :

$$\sum_{i=1}^N f_i \frac{\epsilon_i - \epsilon_{eff}}{\epsilon_i + 2\epsilon_{eff}} = 0 \quad \text{avec} \quad \sum_{i=1}^N f_i = 1 \quad (\text{II-35})$$

où f_i et ϵ_i représentent respectivement la fraction volumique et la permittivité relative du $N^{\text{ième}}$ matériau.

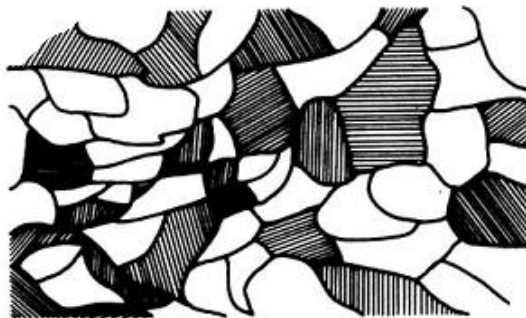


Figure II.6 : Mélange de phases de Bruggeman, d'après Wood et Ashcroft [29].

2.1.3. Méthode de régression utilisée

Après avoir établi l'expression de l'indice optique en utilisant un modèle optique (BEMA, Tauc-Lorentz, etc.) le calcul de régression est très utilisé dans l'analyse ellipsométrique pour ajuster les paramètres du modèle théorique et remonter aux valeurs effectives des épaisseurs, des fractions volumiques et des grandeurs optiques. Les profils théoriques que nous allons calculer sur la base des modèles optiques vont être superposés aux spectres expérimentaux issus des données ellipsométriques jusqu'à minimiser l'écart entre les points de mesure et les points calculés. La minimisation de cet écart se fait généralement à travers deux algorithmes bien connus : l'algorithme de Simplex et de Levenberg-Marquardt.

Algorithme de Simplex

Dans cette étude, nous avons procédé à un ajustement de paramètres avec l'algorithme de Simplex. Il permet de converger de façon efficace vers la solution recherchée sans le calcul de dérivées partielles de la fonction à minimiser [30]. Cependant, les valeurs initiales des paramètres inconnus, qui sont imposées et qu'il faut introduire au départ du processus de minimisation, jouent un rôle critique et primordial pour permettre la convergence de ce type d'algorithmes itératifs. Dans le cas où les données d'entrée sont éloignées des valeurs recherchées, le résultat de la minimisation tend vers un minimum local, qui n'aboutit pas à la solution vraie du problème [18]. Pour valider une solution donnée par la méthode de minimisation, il faut vérifier que la solution obtenue présente un sens physique. Par conséquent, il faut avoir une idée assez précise sur la composition de l'échantillon afin d'introduire des paramètres initiaux qui soient proches de la solution.

Dans le cas d'une analyse ellipsométrique, cet algorithme consiste à minimiser la fonction d'erreur quadratique en introduisant comme valeurs initiales l'épaisseur et les concentrations des fractions volumiques des constituants (modèle BEMA). La fonction d'erreur quadratique utilisée dans cette étude est définie par l'équation suivante :

$$\chi^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[\left(\tan \psi_i^{\text{exp}} - \tan \psi_i^{\text{th}} \right)^2 + \left(\cos \Delta_i^{\text{exp}} - \cos \Delta_i^{\text{th}} \right)^2 \right] \quad (\text{II-36})$$

$$\text{ou } \chi^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[\left(\psi_i^{\text{exp}} - \psi_i^{\text{th}} \right)^2 + \left(\Delta_i^{\text{exp}} - \Delta_i^{\text{th}} \right)^2 \right] \quad (\text{II-37})$$

N est le nombre de mesures, $(\psi_i^{\text{exp}}, \Delta_i^{\text{exp}})$ les angles ellipsométriques mesurés et $(\psi_i^{\text{th}}, \Delta_i^{\text{th}})$ les angles calculés.

2.2. Résultats et discussion

Dans le cadre de notre étude, nous avons effectué des mesures ellipsométriques sur une série d'échantillons d'oxynitride de silicium (SiO_xN_y) déposés sur du silicium (Si) monocristallin par la technique LPCVD à partir d'un mélange gazeux de dichlorosilane (SiH_2Cl_2), de protoxyde d'azote (N_2O), et d'ammoniac (NH_3). L'ellipsomètre utilisé dans cette étude est un ellipsomètre à analyseur tournant (ou polariseur tournant) de type SpecEL2000-VIS. Le principe de fonctionnement de cet ellipsomètre est décrit dans le chapitre 1. Nous avons effectué plusieurs mesures ellipsométriques pour chaque échantillon en faisant varier la longueur d'onde λ (entre 450 et 900 nm) dans le but d'avoir les meilleurs profils issus des mesures. Les spectres expérimentaux issus des mesures (figure II.7) illustrent la variation des angles ellipsométriques ($\tan\psi$ et $\cos\Delta$) en fonction de la longueur d'onde.

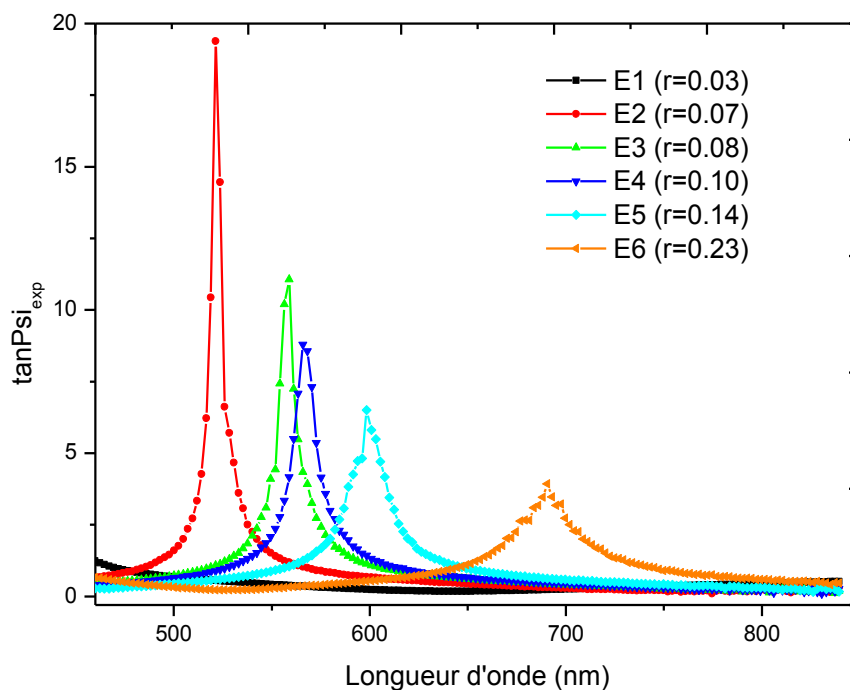


Figure II.7: Spectres ellipsométriques mesurés ($\tan\Psi_{\text{exp}}$) obtenus sur des échantillons SiO_xN_y déposés à différents rapports des débits des gaz r.

Cependant, comme nous l'avons mentionné dans ce chapitre, il est généralement impossible d'accéder directement aux grandeurs optiques d'un échantillon à partir d'un spectre ellipsométrique issu de la mesure. Il faut donc procéder à une modélisation des spectres mesurés pour pouvoir obtenir ces grandeurs. La démarche de modélisation que nous avons effectuée devra se faire selon les étapes suivantes :

Etape 1 : la première étape consiste à déterminer le système qui décrit la réponse optique.

Tout d'abord il faut tenir compte du fait que le spectre mesuré représente la réponse optique de l'échantillon y compris celle du substrat. Par conséquent, le système optique que nous avons proposé pour modéliser la réponse optique de chaque échantillon est illustré sur la figure II.8. Il représente ici le cas d'un système multicouches : substrat-film-rugosité-air.

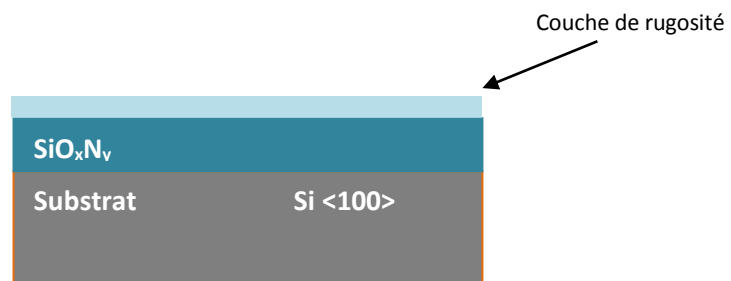


Figure II.8 : Système optique utilisé dans la modélisation des spectres ellipsométriques.

L'effet de la rugosité a été pris en considération afin d'optimiser les résultats de la modélisation. Pour cela, nous avons supposé l'existence d'une « surcouche » composée de 50% de vide et 50% de SiO_2 dont l'épaisseur n'excède pas 10 nm. Le calcul du rapport de réflectivité présenté dans la section 1.1.3 nous a permis d'établir l'équation fondamentale de l'ellipsométrie.

Etape 2 : La deuxième étape consiste à définir les modèles optiques sur lesquels nous pourrions nous baser pour calculer les grandeurs optiques, l'épaisseur, la composition et le gap optique des films SiO_xN_y .

Compte tenu du caractère amorphe des films SiO_xN_y , nous avons choisi parmi les modèles proposés, ceux que nous avons estimé être les plus appropriés pour décrire la réponse optique de ces films : le modèle de Bruggeman (BEMA) et celui de Tauc-Lorentz (TL).

a- Application du modèle de Bruggeman au matériau SiO_xN_y

Dans ce travail, nous avons élaboré une approche théorique pour étudier le comportement optique de notre structure multicouche en utilisant l'approximation du milieu effectif de Bruggeman (BEMA), qui considère que le milieu est un mélange physique de plusieurs matériaux. L'application de la théorie des milieux effectifs de Bruggeman nous a permis de calculer l'indice de réfraction, les fractions volumiques, ainsi l'épaisseur des films d'oxynitride de silicium SiO_xN_y . Nous avons choisi ce modèle parce qu'il est bien adapté à des matériaux hétérogènes [31, 32]. Il a été déjà utilisée avec succès pour les oxynitrides de silicium et il fournit de bons résultats dans le domaine de longueurs d'onde allant du visible vers le proche infrarouge IR [8, 33, 34]. D'autre part, nous avons opté pour ce modèle pour les raisons suivantes :

- L'hypothèse du milieu hôte (modèle Maxwell-Garnett et Lorentz-Lorentz) n'existe pas car il est généralement difficile de définir le milieu hôte.
- Il permet d'estimer les propriétés optiques pour des matériaux qui sont constitués de plusieurs phases.
- Les fractions volumiques des phases ne sont pas limitées et peuvent varier de 0 à 100%.

Le modèle BEMA considère que le matériau SiO_xN_y est similaire, à l'échelle microscopique, à un mélange aléatoire de deux phases homogènes : SiO_2 et de Si_3N_4 . L'équation du modèle BEMA qui doit être résolue pour déterminer l'indice optique ($n^2 = \varepsilon$) du matériau SiO_xN_y est donnée par :

$$f_A \frac{n_A^2 - n^2}{n_A^2 + 2n^2} + f_B \frac{n_B^2 - n^2}{n_B^2 + 2n^2} \quad \text{Avec} \quad f_A + f_B = 1 \quad (\text{II-38})$$

où $n_A = n_{\text{SiO}_2}$, $n_B = n_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ sont les indices optiques de l'oxyde de silicium SiO_2 et du nitrure de silicium Si_3N_4 , respectivement. $f_A = f_{\text{SiO}_2}$ et $f_B = f_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ représentent les fractions volumiques de SiO_2 et de Si_3N_4 , respectivement.

A noter que les indices de l'oxyde de silicium n_{SiO_2} et du nitrure de silicium $n_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ utilisés dans le calcul de l'indice optique dans ce modèle, correspondent aux spectres de références de Palik [42].

Après simplification, l'équation du modèle BEMA devient :

$$2n^4 - \left[(2n_A^2 - n_B^2)f_A + (2n_B^2 - n_A^2)f_B \right] n^2 - n_A^2 n_B^2 = 0 \quad (\text{II-39})$$

On pose :

$$b = -\left((2n_A^2 - n_B^2)f_A + (2n_B^2 - n_A^2)f_B \right) \quad (\text{II-40})$$

L'expression de l'indice optique obtenu par BEMA est alors donnée par :

$$n = \frac{\sqrt{-b \pm \sqrt{b^2 + 8(n_A n_B)^2}}}{2} \quad (\text{II-41})$$

b- Application du modèle de Tauc-Lorentz au matériau SiO_xN_y

La deuxième modélisation fait appel à la loi de dispersion de Tauc-Lorentz. Ce modèle est largement utilisé pour décrire le comportement optique des couches inhomogènes sans tenir compte cependant de la composition du film. Il est également utilisé pour le gap optique E_g . L'ajustement des paramètres A , C , E_0 , E_g et ε_∞ (eq.II-18 et eq.II-20) nous a donc permis de calculer l'indice optique, l'épaisseur et le gap optique de ce matériau.

Etape 3 : Représente la simulation des spectres ellipsométriques en utilisant les deux méthodes décrites dans le paragraphe ci-dessus (BEMA et Tauc-Lorentz).

En effet, les profils $(\tan\Psi_{\text{th}}, \cos\Delta_{\text{th}})$ ont été numériquement reproduits et superposés avec les courbes expérimentales $(\tan\Psi_{\text{exp}}, \cos\Delta_{\text{exp}})$ à l'aide d'un programme de calcul établi (en langage MATLAB et basé sur l'algorithme de régression de Simplex), en vue d'obtenir les grandeurs optiques, l'épaisseur, la composition et le gap optique des films SiO_xN_y . L'organigramme présenté ci-dessous illustre les phases successives de notre travail de modélisation, basé sur les théories de Bruggeman et Tauc- Lorentz.

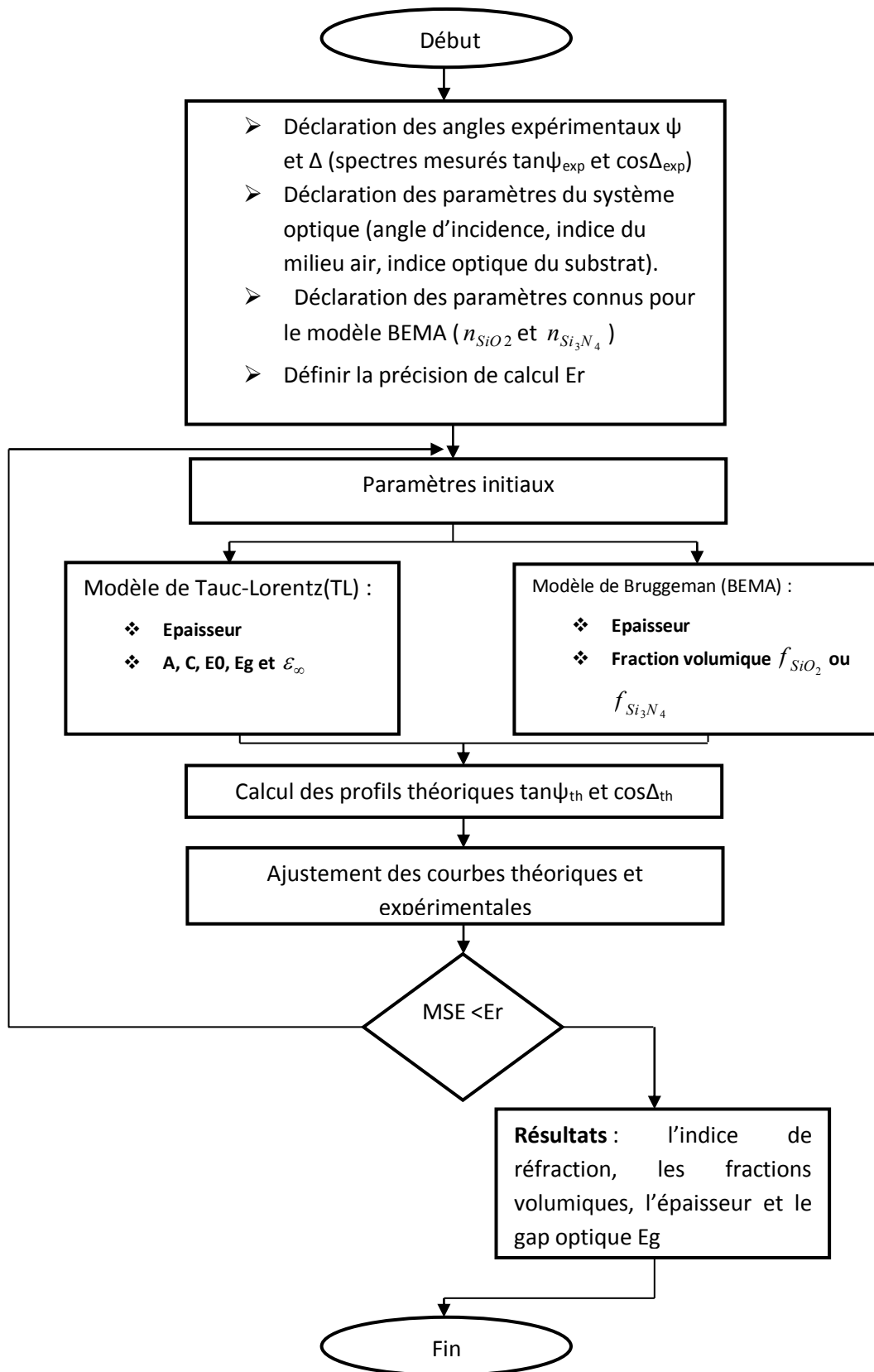


Figure II.9 : Organigramme qui illustre les étapes de modélisation des spectres ellipsométriques.

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre I (section 1.5), la principale différence entre les divers échantillons d'oxynitride de silicium étudiés provient du mélange des gaz précurseurs. Le ratio $r=\text{N}_2\text{O}/\text{NH}_3$ est utilisé dans le réacteur de dépôt des films d'oxynitride de silicium comme un paramètre variable pour permettre de faire varier les propriétés optiques, la composition et l'épaisseur des dépôts.

Nous allons détailler dans ce qui suit l'évolution des caractéristiques des films obtenues à partir de la modélisation des spectres ellipsométriques, en fonction du rapport des débits des gaz r .

2.2.1. Calcul de l'indice de réfraction des films SiO_xN_y , des fractions volumiques, du gap optique et de l'épaisseur des dépôts

Comme il est illustré sur la figure II.10, la superposition des courbes expérimentales et théoriques, obtenue par des deux modèles BEMA et TL, a montré un accord satisfaisant. La qualité de l'ajustement est liée directement à la valeur de l'erreur quadratique, connue aussi sous le nom de Mean Squar error ($\chi^2 = \text{MSE}$). Nous avons remarqué une amélioration sur la qualité de l'ajustement lorsque la régression se fait sur les quantités $\tan\psi$ et $\cos\Delta$ (eq.II-39). Cette observation a été également soulevée par Callard [3]. Nous supposons que la dégradation de la minimisation qui provient lors de l'utilisation des angles ψ et Δ en degrés dans la fonction d'erreur (eq.II-37) est liée à la difficulté de la détermination du signe de l'angle Δ de l'ellipsomètre à analyseur (ou polariseur) tournant. Nous avons constaté que pour les deux modèles, la reproduction des profils expérimentaux a été réalisée avec un écart inférieur à 0.02 ($\text{MSE} < 10^{-2}$). Cet écart nous a permis de valider les modèles employés dans cette étude ainsi que de regrouper l'ensemble des paramètres recherchés.

L'ensemble des résultats obtenus par les deux modèles sont résumés dans le tableau II. 1 qui regroupe les valeurs de l'indice de réfraction et des épaisseurs obtenues par les modèles BEMA et TL, et celles des fractions volumiques et du gap optique estimées par les modèles BEMA et TL, respectivement. On constate que les valeurs de l'indice de réfraction et de l'épaisseur des films obtenues par les deux modèles BEMA et TL sont en bon accord.

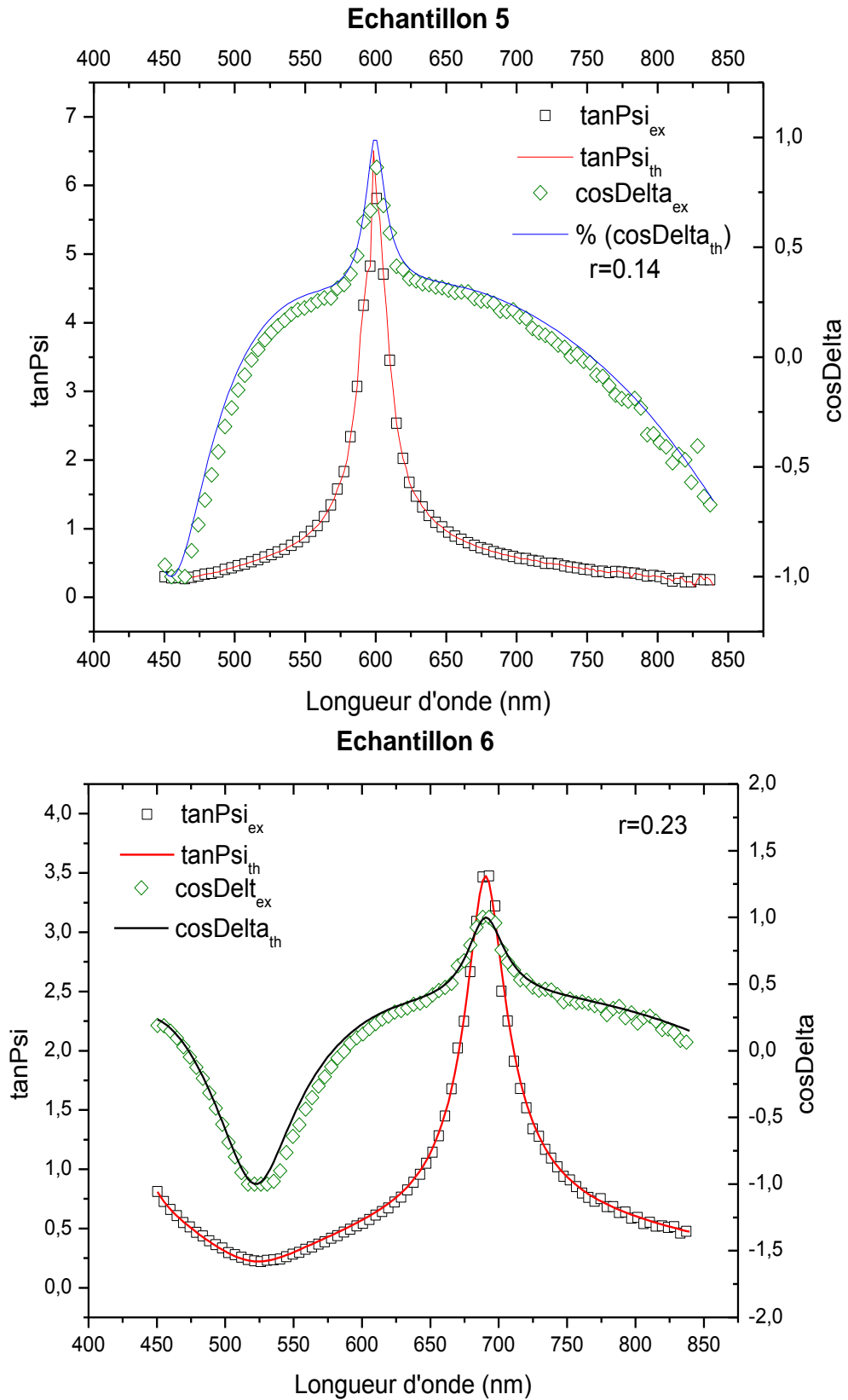


Figure II.10 : Comparaison entre les spectres mesurés ($\cos\Delta_{\text{ex}}$, $\tan\Psi_{\text{ex}}$) et calculés ($\cos\Delta_{\text{th}}$, $\tan\Psi_{\text{th}}$) pour les échantillons 5 et 6 obtenus respectivement avec $r=0.14$ et $r=0.23$.

Tableau II.1 : Valeurs des caractéristiques des films obtenues par les deux modèles, BEMA et TL.

Echantillons	BEMA						TL			
	r = NH ₃ /N ₂ O	n	f(% SiO ₂)	f(% Si ₃ N ₄)	d (nm)	MSE	n	d (nm)	Gap (eV)	MSE
S1	0.03	1.45	98.2	1.8	285	0.0024	1.46	287	5.24	0.04
S2	0.07	1.52	86.5	13.5	325	0.0175	1.528	320	4.24	0.03
S3	0.08	1.53	85.5	14.5	345	0.0130	1.532	342	4.00	0.018
S4	0.10	1.54	84	16	350	0.008	1.536	360	3.8	0.01
S5	0.14	1.55	81.3	18.7	360	0,0065	1.551	371	3.7	0.009
S6	0.23	1.60	73.5	26.5	400	0,0037	1.597	410	3.5	0.006

2.2.2. Variation de l'indice de réfraction en fonction du rapport des débits des gaz

La figure II.11 indique les variations des spectres d'indice de réfraction des films SiO_xN_y en fonction de la longueur d'onde. On observe que plus le rapport des débits des gaz $r = \frac{\text{NH}_3}{\text{N}_2\text{O}}$ augmente, et plus l'amplitude de l'indice de réfraction des couches d'oxynitride de silicium SiO_xN_y déposées croît. Nous avons également trouvé que la partie imaginaire qui représente le coefficient d'extinction des couches SiO_xN_y déposées par la technique LPCVD est inférieure à 10⁻⁶ pour les longueurs d'ondes supérieures à 450 nm. C'est pour cette raison que ces films peuvent être utilisés comme couches de revêtement anti-réflexion pour les cellules solaires.

La figure II.12 représente les valeurs de l'indice de réfraction estimées par les modèles de Bruggeman et de Tauc-Lorentz en fonction du rapport des débits des gaz r. On constate que les valeurs de l'indice obtenues par le modèle BEMA sont en bon accord avec celles calculées par le modèle de Tauc-Lorentz. En outre, cette figure met en évidence la dépendance entre l'indice de réfraction et le rapport des débits des gaz $r = \frac{\text{NH}_3}{\text{N}_2\text{O}}$. On peut voir que l'indice de réfraction augmente de 1.45 (à 830 nm) jusqu'à 1.60 lorsque le rapport des débits des gaz augmente, c'est-à-dire, en ajoutant de l'ammoniac NH₃ et en réduisant le protoxyde d'azote N₂O. Ces résultats ont été déjà rapportés dans plusieurs travaux dans

littérature [33, 35, 36]. Davazoglou [12] a trouvé un comportement similaire de l'indice de réfraction pour un rapport des débits des gaz $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$ qui varie entre 0.33 et 1.0. Cette augmentation peut être attribuée à l'incorporation des atomes de nitrogène dans la matrice de la structure des films SiO_xN_y . La valeur la plus faible de l'indice de réfraction (1.45) est similaire à celle de la silice stœchiométrique (SiO_2) [37]. Cela justifierait que ce film est riche en oxygène. L'augmentation du débit d'ammoniac, c'est à dire la diminution du débit de protoxyde d'azote, tend à favoriser la substitution progressive des atomes d'oxygène par les atomes d'azote, ce qui conduit à une augmentation de l'indice de réfraction n . En d'autres termes, l'indice de réfraction des oxynitrides de silicium SiO_xN_y peut être contrôlé en faisant varier la teneur en azote et en oxygène dans ces matériaux à partir du rapport des débits des gaz NH_3 et N_2O . Cette caractéristique est mentionnée parmi les propriétés les plus intéressantes des films SiO_xN_y ; à titre d'exemple, elle permet la conception d'une grande variété de structures de guide d'ondes dans le domaine optoélectronique [38].

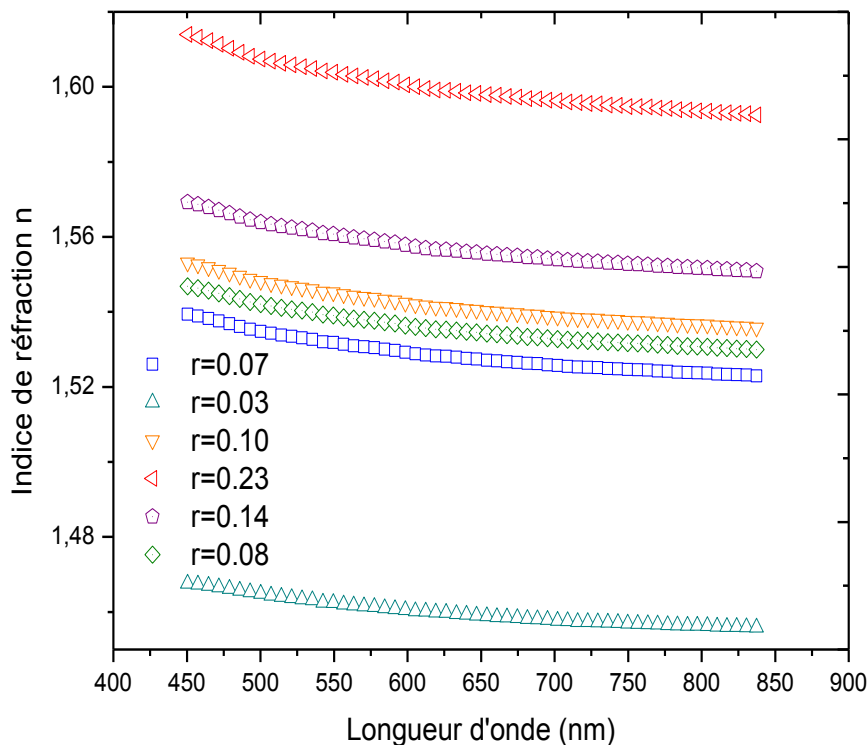


Figure II.11 : Evolution de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde lorsque r varie de 0.03 jusqu'à 0.23.

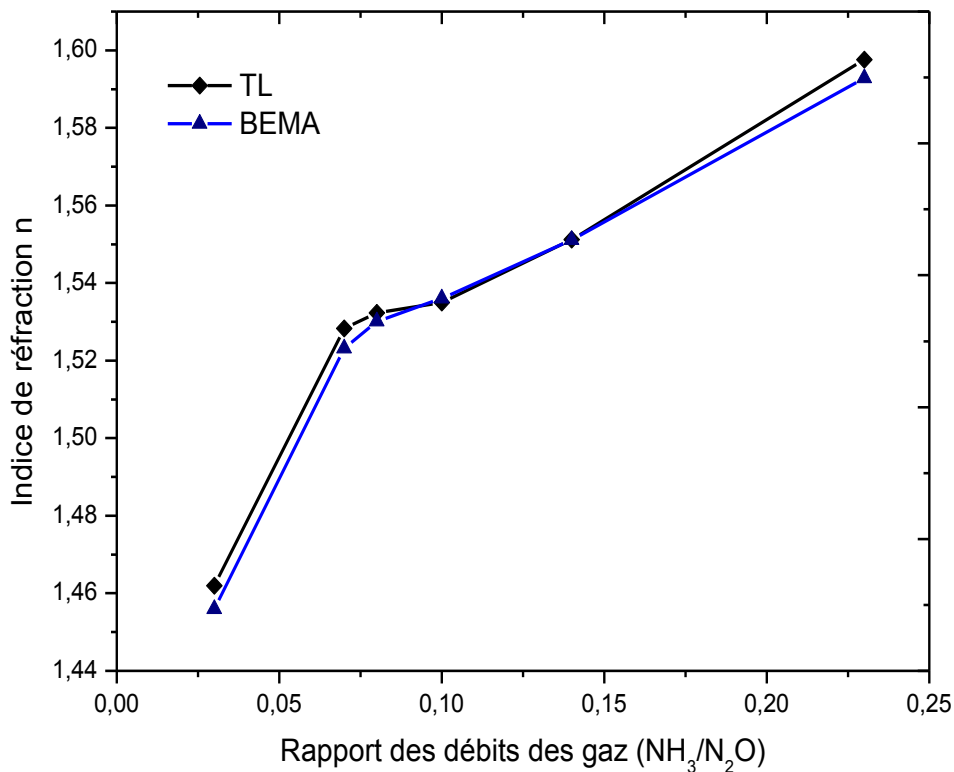


Figure II. 12 : Variation de l'indice de réfraction calculé par les modèles de Bruggeman et de Tauc-Lorentz en fonction du rapport des débits des gaz.

2.2.3. Variation de l'indice de réfraction en fonction des fractions volumiques

Le calcul, au moyen du modèle de Bruggeman, des concentrations des constituants du mélange physique qui forme le milieu effectif, nous a permis d'étudier la composition des films SiO_xN_y par ellipsométrie. La figure II.13 illustre le comportement de la structure des couches SiO_xN_y par rapport au pourcentage des fractions volumiques des matériaux homogènes SiO_2 et Si_3N_4 . Comme on peut le voir sur cette figure, la concentration des deux phases en présence, SiO_2 et Si_3N_4 , évolue selon la proportion des deux gaz qui gouvernent la teneur en oxygène (N_2O) et en azote (NH_3). Nous avons constaté que la fraction volumique d'oxyde de silicium diminue lorsque le débit de N_2O est réduit, donc lorsque le débit d'ammoniac augmente. En effet, cette diminution du rapport des débits des gaz a conduit à une augmentation de la fraction du nitrure de silicium dans les films SiO_xN_y .

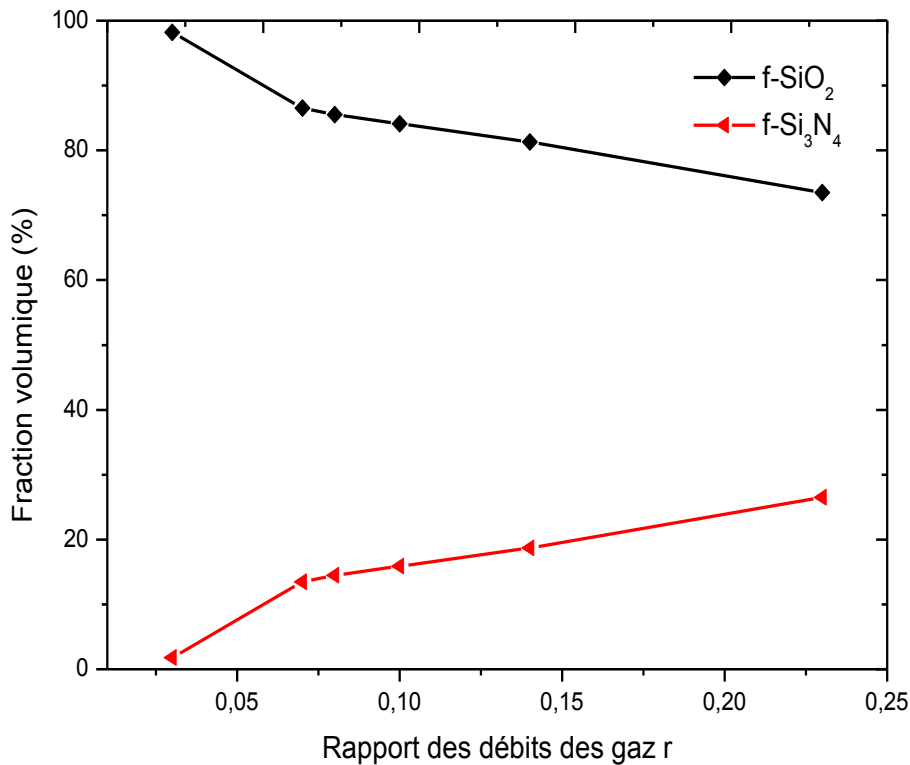


Figure II.13 : Evolution des fractions volumiques SiO_2 et Si_3N_4 en fonction du rapport des débits des gaz r .

Par ailleurs, les figures II.14 (a) et II.14 (b) montrent que le film dont l'indice de réfraction est le plus élevé est celui qui possède la plus forte fraction en nitrure de silicium et la plus faible concentration en oxyde de silicium. On peut également observer sur ces figures, que l'indice de réfraction des films SiO_xN_y évolue quasi-linéairement de façon décroissante en fonction de la fraction volumique SiO_2 , et croissante avec la fraction volumique Si_3N_4 . Nous avons trouvé que la plus faible fraction de SiO_2 est de 73,5 %, ce qui nous laisse supposer que dans ces conditions expérimentales, nos échantillons d'oxynitrides sont riches en oxygène. Ceci expliquerait les faibles valeurs d'indice de réfraction obtenues ($n \leq 1.60$). De plus, les valeurs du coefficient d'extinction k qui tend vers 0 est une indication supplémentaire qui nous permet de suggérer que les films obtenus sont des couches transparentes et riches en oxygène.

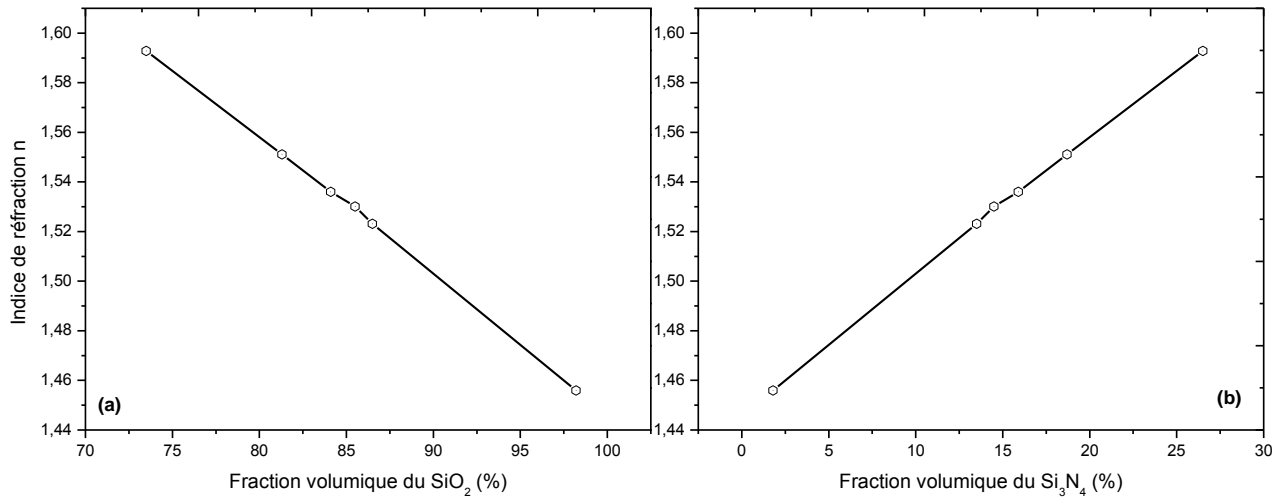


Figure II.14 : Variation de l'indice de réfraction en fonction des fractions volumiques SiO_2 (a) et Si_3N_4 (b).

2.2.4. Evolution des épaisseurs des films en fonction du rapport des débits des gaz

Les résultats issus de l'ajustement des spectres ellipsométriques théoriques et expérimentaux, et qui nous ont permis d'accéder à l'épaisseur des films, ont montré que cette épaisseur n'est pas constante et qu'elle varie en fonction du rapport des débits des gaz r . La figure II.15 indique que l'épaisseur des films SiO_xN_y augmente proportionnellement avec le rapport r . Elle augmente progressivement entre 285 et 400 nm par le rajout du précurseur NH_3 et la réduction de N_2O pendant le processus de dépôt. Ces résultats montrent aussi que l'évolution des épaisseurs est directement liée à l'incorporation des atomes d'azote dans la structure des films SiO_xN_y . Mohamed [39] a corrélé la croissance de l'épaisseur des films SiO_xN_y à l'augmentation de la densité des films. Cette densité est liée à la nature de la fraction maximale d'empilement des grains et à leur coalescence.

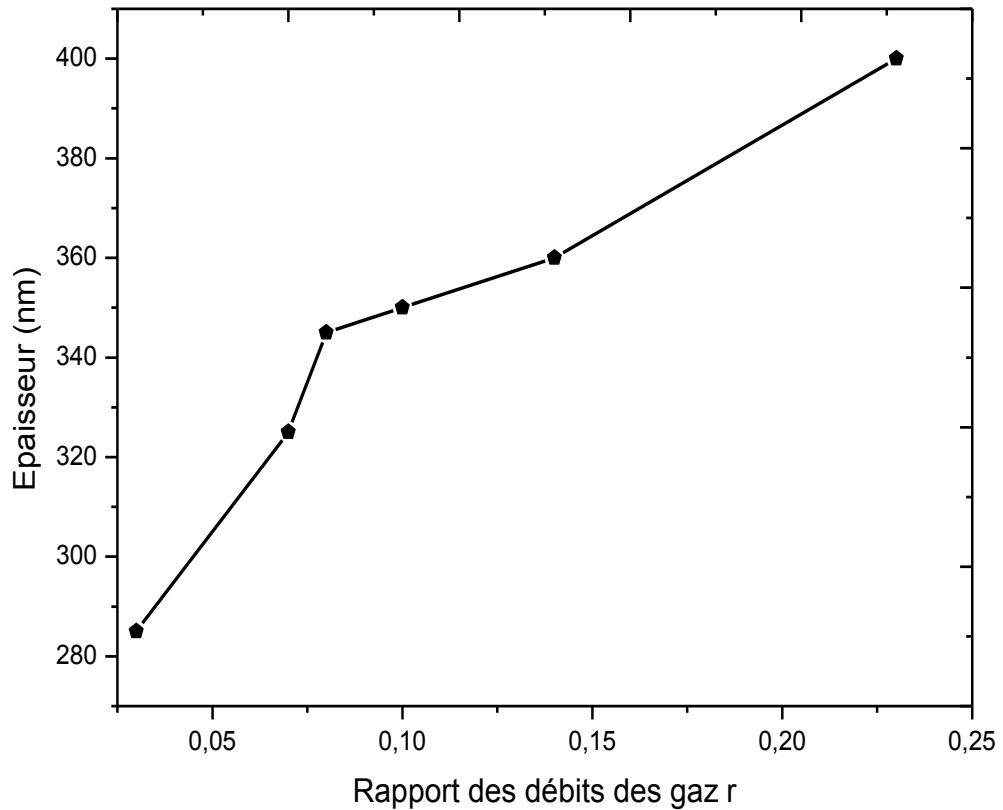


Figure II.15 : Influence du rapport des débits des gaz sur l'épaisseur des films SiO_xN_y .

Le tracé de l'indice de réfraction en fonction de l'épaisseur des films SiO_xN_y confirme que l'augmentation de leur épaisseur est liée à la densification de ces couches (figure II.16). Nous pouvons noter que le contrôle de l'épaisseur et de l'indice optique des films minces SiO_xN_y de façon optimale permet d'ajuster par la suite des paramètres importants tels que la largeur de la bande interdite, la constante diélectrique, le stress mécanique, qui sont des caractéristiques fondamentales pour l'amélioration des performances des dispositifs électroniques et optoélectroniques [40-42].

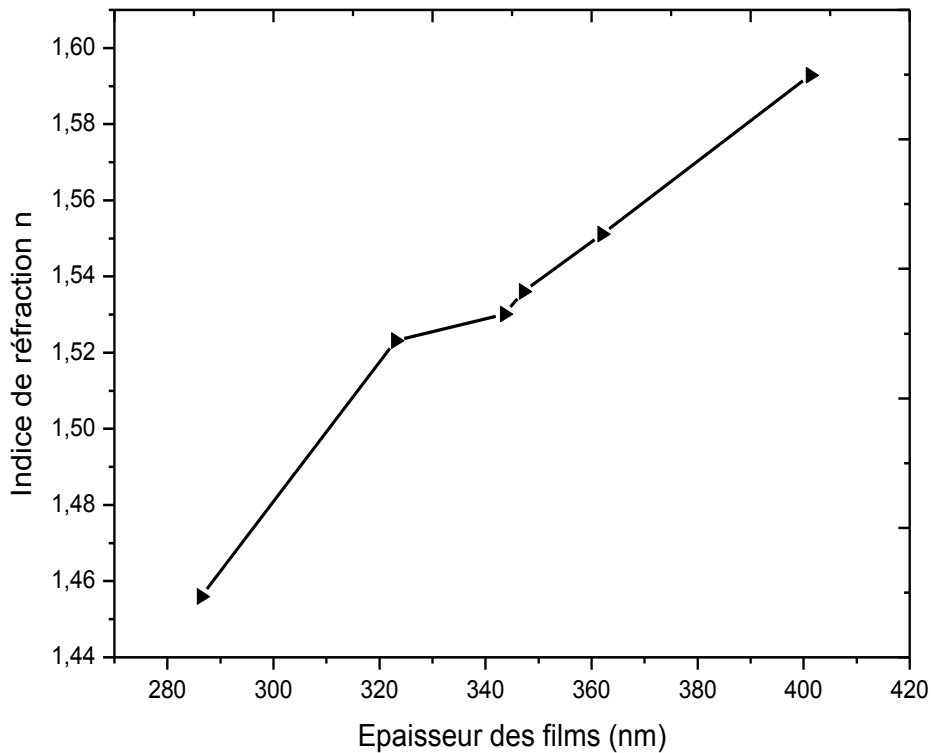


Figure II.16: Evolution de l'indice de réfraction en fonction de l'épaisseur des films SiO_xN_y .

La mesure de l'épaisseur des couches SiO_xN_y déposées par la technique LPCVD nous a permis d'estimer leur vitesse de croissance V_c en divisant l'épaisseur par la durée de dépôt. La figure II.17 représente la variation de cette vitesse en fonction du rapport des débits des gaz r . L'augmentation de ce dernier induit une augmentation de la vitesse V_c . En effet, nous avons trouvé que la vitesse de croissance évolue de 5.7 nm/min jusqu'à 8 nm/min en augmentant le précurseur gazeux NH_3 qui gouverne l'azote et en réduisant le protoxyde d'azote N_2O qui gouverne l'incorporation des atomes d'oxygène pendant le dépôt. Donc, en augmentant le taux des atomes de nitrogène par l'accroissement du rapport $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$, on augmente ainsi la vitesse de croissance dans le processus LPCVD. Toutefois, cette vitesse reste relativement faible par rapport à celle obtenue avec d'autres techniques de dépôt telles que la technique PECVD fréquemment utilisée (pour laquelle une vitesse de plus de 50 nm/min est obtenue) [43] et la méthode d'implantation ionique (plus rarement mise en œuvre) qui fournit aussi des vitesses relativement plus élevées [44]. Néanmoins, cette faible vitesse présente l'avantage d'un bon contrôle de la croissance de couches très minces, de l'ordre du nanomètre.

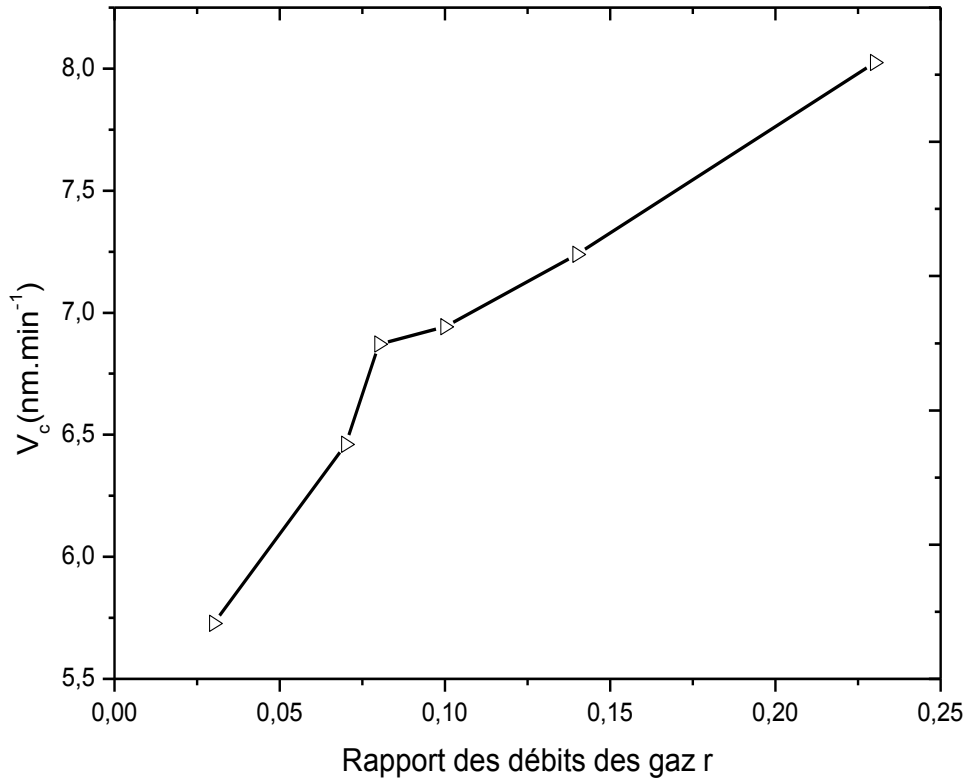


Figure II.17: Variation de la vitesse de croissance V_c en fonction du rapport des débits des gaz.

2.2.5. Détermination du gap optique des films

A partir de la modélisation des spectres ellipsométriques au moyen du modèle de Tauc-Lorentz, nous avons pu estimer, en plus de l'indice de réfraction et de l'épaisseur des films, la valeur du gap optique E_g des différentes couches déposées. La détermination du gap optique E_g est importante dans le domaine des matériaux car cette quantité permet de prévoir si certaines applications, dans une gamme de longueur d'onde spécifique, sont possibles [45].

La figure II.18 montre la variation de l'énergie du gap optique en fonction du rapport des débits des gaz. Comme on peut le voir sur cette figure, les valeurs du gap optique des films d'oxynitride de silicium sont comprises dans une gamme qui varie de 5.2 à 3.5 eV pour r allant de 0.03 à 0.23. Ces valeurs sont liées à la composition chimique des films SiO_xN_y , elles diminuent lorsque le rapport des débits des gaz augmente. Lorsque la teneur en azote augmente, autrement dit, lorsque r augmente, la valeur du gap optique diminue. Il a été mentionné, dans certains travaux cités dans la littérature, que le gap optique est un

indicateur très sensible de la teneur en oxygène dans les matériaux [46]. Par conséquent, on peut dire que la diminution de la valeur du gap est un indicateur ou un révélateur du remplacement des atomes d'oxygène par les atomes de nitrogène lorsque r augmente. D'autre part, on peut corréler la diminution des valeurs du gap optique au désordre qui existe dans la structure des films SiO_xN_y , au sens d'une présence de phases hétérogènes, qui est principalement dû à l'incorporation des atomes de nitrogène dans ces couches. Nous retrouverons ce raisonnement dans la suite de ce travail lors de l'étude des résultats de spectroscopie infrarouge FTIR, qui fera l'objet du prochain chapitre.

Dans ce paragraphe, l'étude de l'évolution du gap optique nous a fourni une meilleure compréhension du comportement optique de nos films SiO_xN_y , et nous a permis d'apporter un complément aux résultats des propriétés optiques précédemment obtenues.

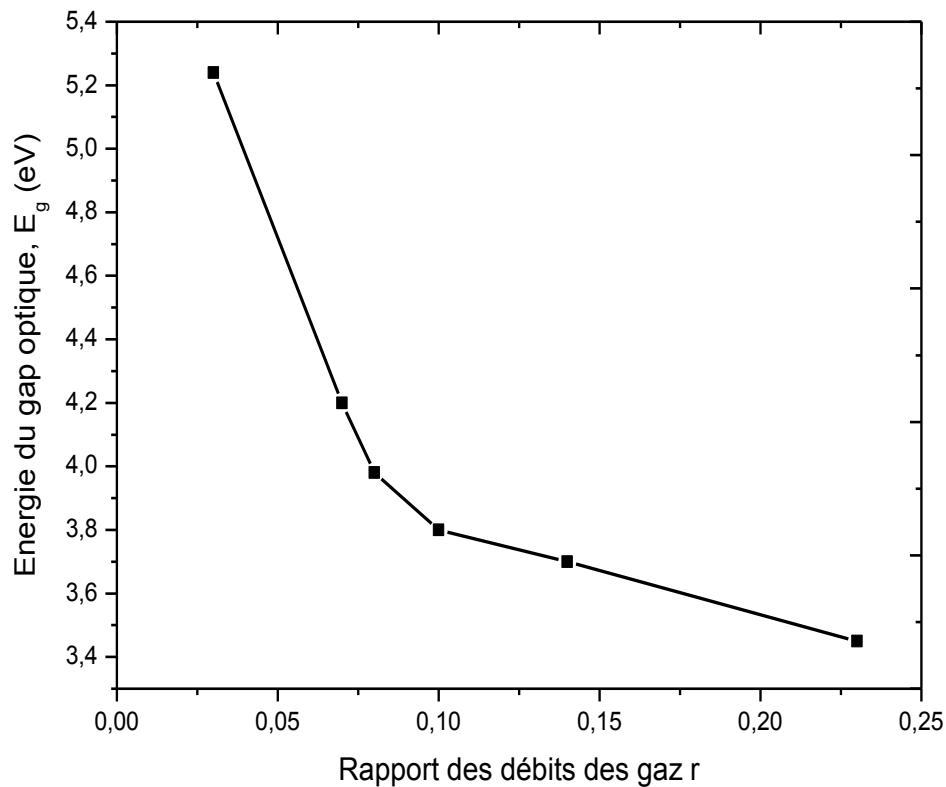


Figure II.18: Comportement du gap optique déduit du modèle de Tauc-Lorentz en fonction du rapport $r = \text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$.

2.3. Conclusion

Nous nous sommes efforcés, dans ce chapitre, de présenter une étude assez complète de l'ellipsométrie, tant sur le plan théorique, en exposant les différents modèles issus de la littérature basés sur le traitement et l'analyse des données, que sur le plan expérimental en décrivant et en interprétant les mesures obtenues.

En premier lieu, nous avons cité les différents outils nécessaires pour l'exploitation des mesures ellipsométriques en vue d'obtenir les grandeurs optiques, l'épaisseur, la composition et le gap optique des films SiO_xN_y . Nous avons présenté les structures optiques mono ou multicouches utilisées pour décrire l'interaction entre une onde électromagnétique avec un seul milieu ou un empilement de plusieurs milieux. Puis nous avons décrit les modèles optiques employés pour la simulation des spectres mesurés :

- Le modèle de Tauc-Lorentz et Forhoui-Bloomer, basés sur les formules de dispersion.
- Le modèle de Bruggeman et Maxwell-Garnett, basés sur la théorie des milieux effectifs.

Compte tenu du caractère amorphe de nos échantillons, nous avons choisi les modèles les plus appropriés pour les matériaux hétérogènes, à savoir, le modèle de Bruggeman (BEMA) et celui de Tauc-Lorentz (TL). Ces deux modèles nous ont permis de calculer et de tracer les profils théoriques des spectres ellipsométriques. Nous avons présenté également l'algorithme de minimisation de Simplex utilisé dans cette étude pour établir l'ajustement des paramètres. La qualité de la régression a été contrôlée par la valeur de l'erreur quadratique. C'est ainsi nous avons obtenu une superposition des courbes expérimentales et théoriques avec un accord satisfaisant. Suite à ce bon ajustement, nous avons pu déduire, au moyen du modèle BEMA, l'indice de réfraction, les fractions volumiques des deux phases présentes dans le matériau et l'épaisseur des films d'oxynitride de silicium. Ce modèle considère que les films SiO_xN_y sont constitués d'un mélange physique de phases homogènes SiO_2 et Si_3N_4 . De plus, le modèle de Tauc-Lorentz nous a permis de déterminer également l'indice de réfraction et l'épaisseur des films ; les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux du modèle BEMA.

Les résultats ont été discutés en fonction du débit des gaz $r=\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$. Nous avons trouvé que la valeur de l'indice de réfraction peut être ajustée selon le rapport des quantités

relatives des atomes de nitrogène et d'oxygène dans les films SiO_xN_y , au moyen du ratio r . La valeur de l'indice augmente avec l'incorporation de l'azote dans les films et la substitution des atomes d'oxygène par les atomes d'azote rend ces films plus denses. Nous avons également constaté que, plus les films s'enrichissent en azote, plus leur épaisseur augmente. En outre, l'estimation de l'épaisseur nous a permis d'étudier la vitesse de croissance des films déposés. Cette dernière augmente avec le rapport r mais n'excède pas toutefois 8 nm/min, ce qui peut être considéré comme une vitesse relativement faible comparativement à des vitesses de croissance obtenues avec d'autres procédés de dépôt.

Enfin, le modèle de Tauc-Lorentz nous a permis d'estimer, en plus de l'indice de réfraction et de l'épaisseur, le gap optique de nos dépôts. Nous en avons déduit que la diminution du gap optique en fonction du rapport des débits des gaz est liée probablement à une augmentation des atomes de nitrogène dans les films, ce qui est par conséquent accompagné par une réduction de la teneur en oxygène. Enfin, ces résultats ont pu confirmer que la connaissance de la valeur du gap optique et de ses variations peut être exploitée comme un indicateur sensible au phénomène de l'incorporation de l'oxygène dans les matériaux.

Références bibliographiques

- [1] H. G. Tompkins and E. A. Irene, *Handbook of Ellipsometry*, William Andrew ed. USA, 2005.
- [2] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids* Academic Press, 1998.
- [3] A. S. Callards, "Elaboration et caractérisation de couches diélectriques pour l'optique," Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Lyon, 1996.
- [4] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry Principles and Applications*, Japanese Edition ed. Tokyo, Japan, 2003.
- [5] R. M. A. Azzam and N. M. Bashara, *Ellipsometry and polarized light*, North-Holland ed. Amsterdam, 1977.
- [6] D. N. Wright, "Optical and passivating properties of hydrogenated amorphous silicon nitride deposited by plasma enhanced chemical vapour deposition for application on silicon solar cells," Thèse de Doctorat, University of Liverpool, 2008.
- [7] V. Edon, "Dépôt d'oxydes de grille par pulvérisation cathodique magnétron : corrélation entre les propriétés du plasma et celle des films," Thèse de Doctorat, Paris-Sud, 2007.
- [8] A. Sassella, P. Lucarno, A. Borghesi, F. Corni, S. Rojas, and L. Zanotti, "Silicon oxynitride study by the tetrahedron model and by spectroscopic ellipsometry," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 187, pp. 395-402, 1995.
- [9] J. Rivory, "Characterization of inhomogeneous dielectric films by spectroscopic ellipsometry," *Thin Solid Films*, vol. 313-314, pp. 333-340, 1998.
- [10] G. E. Jellison, Jr, F. A. Modine, P. Doshi, and A. Rohatgi, "Spectroscopic ellipsometry characterization of thin-film silicon nitride," *Thin Solid Films* vol. 314, pp. 193-197, 1998.
- [11] A. R. Forouhi and I. Bloomer, "Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics," *Physical review B*, vol. 34, pp. 7018-7026, 1986.
- [12] D. Davazoglou, "Optical absorption threshold of low pressure chemically vapor deposited silicon oxynitride films from $\text{SiCl}_2\text{H}_2\text{-NH}_3\text{-N}_2\text{O}$ mixtures," *Thin Solid Films*, vol. 437, pp. 266-271, 2003.
- [13] S. Kohli, J. A. Theil, P. R. McCurdy, P. C. Dippo, R. K. Ahrenkiel, C. D. Rithner, and P. K. Dorhout, "Spectroscopic ellipsometry and photoluminescence

- measurements of as-deposited and annealed silicon rich oxynitride films," *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 4342-4350, 2008.
- [14] F. Kail, "Etude in-situ par ellipsométrie et spectrométrie de masse du transport de l'hydrogène dans a-Si:H.," Thèse de Doctorat, Université de Reimz Champagne Ardienne, 2005.
- [15] A. Borghesi, E. Bellandi, G. Guizzetti, A. Sassella, S. Rojas, and L. Zanotti, "Optical Characterization Of oxynitride Films in the Visible-Ultraviolet Range," *Applied Physics A*, vol. 56, p. 147, 1993.
- [16] G. E. Jellison, Jr, and F. A. Modine, "Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region," *Applied Physics Letters*, vol. 69, pp. 371-373, 1996.
- [17] D. Poelman and P. F. Smet, "Methods for the determination of the optical constants of thin films from single transmission measurements: a critical review " *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 36, pp. 1850–1857, 2003.
- [18] A. Keita, "Etude par ellipsométrie spectroscopique des effets de taille sur les propriétés optiques de lms minces composites à matrice diélectrique et du silicium nanostructuré," Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, 2012.
- [19] N. Moll, "Etude et réalisation d'un système immunocapteurs à ondes de Love : application à la détection de toxines, de virus ou de bactéries," Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1, 2007.
- [20] H. Sumi and Y. Kayanuma, "Is the Lorentz model applicable to optical absorption by excitons?," *Solid State Communications*, vol. 85, pp. 1-4, 1993.
- [21] F. Gervais, "Optical conductivity of oxides," *Materials Science and Engineering*, vol. R39, pp. 29 - 92, 2002.
- [22] J. C. Maxwell Garnett, "Color in Metal Glasses and in Metallic Films," *Transactions the Royal Society A*, vol. 385, pp. 385-420, 1904.
- [23] D. A. G. Bruggeman and "Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen," *Annalen der Physik (Leipzig)*, vol. 24, pp. 636-664, 1935.
- [24] A. H. M. Smets, W. M. M. Kessels, and M. C. M. van de Sanden, "Vacancies and voids in hydrogenated amorphous silicon," *Applied Physics Letters*, vol. 82, pp. 1547-7, 2003.

- [25] F. Ahmed, "Etude des réponses optiques de nanocristaux à base de semi-conducteurs II-VI : ZnTe, ZnS et ZnS:Mn," Thèse de Doctorat, Université Paul Verlaine-Metz, 2011.
- [26] K. E. Peiponen, E. M. Vartiainen, J. J. Saarinen, and M. O. A. Makinen, "The dispersion theory of optically linear and nonlinear Bruggeman liquids," *Optics Communications*, vol. 205, pp. 17-24, 2002.
- [27] M. Kanso, "Modélisation, réalisation et caractérisation d'un capteur plasmonique à fibre optique : Effets de la rugosité, des réactions de surface et de la cinétique dans un système microfluidique " Thèse de Doctorat, Université de Nantes, 2008.
- [28] G. Legay, "Analyse locale des sensibilités des lectures angulaires, spectroscopiques et ellipsométriques de la Résonance des Plasmons de Surface en vue de la miniaturisation des biocapteurs optiques " Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 2006.
- [29] D. M. Wood and N. W. Ashcroft, "Quantum size effects in the optical properties of small metallic particles," *Physics Review B*, vol. 25, pp. 6255-6274, 1982.
- [30] J. Cardin, "Elaboration et caractérisation de couches minces ferroélectriques pour des applications optiques," Thèse de Doctorat, Université de Nantes, 2004.
- [31] D. Zhang, E. Cherkaev, and M. P. Lamoureux, "Stieltjes representation of the 3D Bruggeman effective medium and Padé approximation," *Applied Mathematics and Computation*, vol. 217, pp. 7092–7107, 2011.
- [32] J. Barbé, "Fabrication et caractérisation de nanocristaux de silicium encapsulés dans des matrices siliciées amorphes : rôle des interfaces et de la matrice sur les propriétés structurales, optiques et électriques " Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2013.
- [33] R. Radoi, C. Gherasim, and M. Dinescu, "Characterisation of laser ablated silicon oxynitride thin films," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 286, pp. 309–312, 1999.
- [34] A. Szekeres, S. Alexandrova, M. Modreanu, P. Cosmin, and M. Gartner, "Optical and electrical properties of LPCVD silicon oxynitride films on silicon," *Vacuum*, vol. 61, pp. 205-209, 2001.
- [35] P. K. Shin and T. Mikolajick, "Alkali- and hydrogen ion sensing properties of LPCVD silicon oxynitride thin films," *Thin Solid Films*, vol. 426, pp. 232–237, 2003.

- [36] M. Modreanu, M. Gartner, and D. Cristea, "Investigation on preparation and physical properties of LPCVD $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ thin films and nanocrystalline $\text{Si}/\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ superlattices for Si-based light emitting devices," *Materials Science and Engineering C*, vol. 19, pp. 225–228, 2002.
- [37] D. Criado, I. Pereyra, and M. I. Alayo, "Study of nitrogen-rich silicon oxynitride films obtained by PECVD," *Materials Characterization*, vol. 50, pp. 167-171, 2003.
- [38] L. Yin, M. Lu, L. Wielunsk, W. Song, J. Tan, Y. Lu, and W. Jiang, "Fabrication and Characterization of Compact Silicon Oxynitride Waveguide on a Silicon Chip," *Journal of Optics*, pp. 085501-5, 2012.
- [39] S. H. Mohamed, "FTIR and spectroscopic ellipsometry investigations of the electron beam evaporated silicon oxynitride thin films," *Physica B*, vol. 406, pp. 211-215, 2011.
- [40] N. Sahouane and A. Zerga, "Optimization of Antireflection Multilayer for Industrial Crystalline Silicon Solar Cells," *Energy Procedia*, vol. 44, pp. 118-125, 2014.
- [41] Y. Nakanishi, K. Kato, H. Omoto, T. Tomioka, and A. Takamatsu, "Stable deposition of silicon oxynitride thin films with intermediate refractive indices by reactive sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 520, pp. 3862–3864, 2012.
- [42] J. H. Liao, J. Y. Hsieh, H. J. Lin, W. Y. Tang, C. L. Chiang, Y. S. Lo, T. B. Wu, L. W. Yang, Yang.T., K. C. Chen, and C. Y. Lu, "Physical and electrical characteristics of silicon oxynitride films with various refractive indices," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, pp. 175102-7, 2009.
- [43] M. G. Hussein, K. Wörhoff, G. Sengo, and A. Driessen, "Optimization of plasma-enhanced chemical vapor deposition silicon oxynitride layers for integrated optics applications," *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 3779–3786, 2007.
- [44] F. Rebib, "Etude structurale, optique et électrique de couches minces d'oxynitride de silicium déposées par pulvérisation cathodique radiofréquence réactive," Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, 2006.
- [45] S. Kohli, J. A. Theil, P. R. McCurdy, P. C. Dippo, R. K. Ahrenkiel, and P. K. Dorhout, "Spectroscopic ellipsometry and photoluminescence measurements of as-deposited and annealed silicon rich oxynitride films," *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 4342–4350, 2008
- [46] L. Pinard, "Etude des oxynitrides de silicium en couches minces déposées par pulvérisation en vue d'applications optiques," Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud, 1993.

Chapitre III

Etude des propriétés physico-chimiques des
films SiO_xN_y

Introduction

La caractérisation au moyen de la spectroscopie ellipsométrique nous a permis d'étudier les propriétés optiques ainsi la composition des films SiO_xN_y . La théorie des milieux effectifs de Bruggeman BEMA considère que le matériau SiO_xN_y est constitué d'un mélange physique d'oxyde de silicium SiO_2 et de nitrure de silicium Si_3N_4 . L'application de cette théorie a permis de calculer l'indice de réfraction, les fractions volumiques (SiO_2 et Si_3N_4), ainsi l'épaisseur des films d'oxynitrure de silicium. Nous avons vu dans le chapitre II que ces caractéristiques évoluent selon l'incorporation des atomes de nitrogène et d'oxygène dans ces films. Il est donc nécessaire d'étudier la contribution des atomes d'oxygène O, du silicium Si et du nitrogène N, dans l'environnement chimique de ces matériaux afin de mieux contrôler les propriétés optiques et physico-chimiques des films SiO_xN_y .

Dans ce chapitre, nous étudions d'abord la nature chimique des films SiO_xN_y en utilisant la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier FTIR. Les modes de vibrations des liaisons chimiques sont obtenus grâce à la déconvolution de la bande d'absorption prédominante. Puis, nous allons proposer une nouvelle démarche pour la déconvolution des spectres FTIR des films SiO_xN_y basée sur les résultats obtenus par BEMA afin d'améliorer cette procédure mathématique. Les aires des pics déconvolués vont être employées pour estimer quantitativement la concentration atomique des atomes d'oxygène, d'azote et de silicium. Pour confirmer et montrer l'intérêt que peut avoir la méthode proposée de déconvolution, nous allons comparer la stœchiométrie des films élaborés à celle calculée par une méthode adéquate décrite dans la littérature. Parallèlement, nous discuterons la stœchiométrie des films obtenus par la technique RBS. Dans la deuxième partie du chapitre, nous présenterons l'évolution des films SiO_xN_y après un recuit thermique à une température 1100°C pour des durées d'une heure et de trois heures.

3.1. Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier FTIR

Afin d'étudier l'évolution des liaisons chimiques dans la structure des films SiO_xN_y lorsque la composition du gaz est modifiée, une analyse FTIR a été effectuée en utilisant un spectromètre Nicolet Avatar 360. Les liaisons chimiques ont été déterminées par la localisation des bandes d'absorption infrarouge sur une région spectrale qui s'étend entre 400

et 4000 cm^{-1} . L'acquisition des spectres FTIR présentés dans cette étude a été réalisée en mode d'absorption à température ambiante avant et après recuit. Les spectres ont été calculés à partir de l'équation suivante [1], qui a été mentionnée dans le chapitre I :

$$A = -\log_{10} T = -\log_{10} (I_{\text{échantillon}} / I_{\text{référence}}) \quad (\text{III-1})$$

où $I_{\text{échantillon}}$ et $I_{\text{référence}}$ sont les intensités transmises à travers l'échantillon et à travers un substrat servant de référence. La référence utilisée dans ce travail est un substrat de silicium intrinsèque monocristallin avec une orientation $\langle 100 \rangle$.

3.2. Procédure adoptée pour l'obtention des spectres FTIR

L'acquisition du spectre FTIR d'un film SiO_xN_y ne se fait pas directement, il faut tout d'abord enregistrer le spectre de substrat (Si) qui sert de référence connue sous le nom de « background ». Le spectre du substrat vierge utilisé comme référence dans cette étude est illustré sur la figure III.1. Ce dernier comprend la réponse du silicium avec la contribution des bandes d'absorption parasites dues à l'humidité ambiante (H_2O) localisées vers $3600\text{-}3800 \text{ cm}^{-1}$ et $1450\text{-}1650 \text{ cm}^{-1}$ ainsi le dioxyde de carbone (CO_2) observé autour de 2364 cm^{-1} et 661 cm^{-1} [2]. La mesure sous atmosphère sèche, par exemple une atmosphère sous azote (N_2), permet de réduire ces effets parasites [3]. La deuxième étape consiste à mesurer le spectre qui comprend la réponse du film SiO_xN_y ainsi que celle du substrat de référence. Enfin, pour pouvoir obtenir le spectre FTIR final du film SiO_xN_y il faut retrancher le spectre de la référence.

Une fois cette procédure terminée, le traitement des spectres FTIR a été effectué selon les étapes suivantes :

- 1- Lissage des spectres « *smoothing* » : Cette procédure permet de réduire le bruit de fond dans un spectre. Un exemple de l'effet de lissage sur un spectre FTIR d'un film SiO_xN_y est représenté sur la figure III-2.
- 2- Correction de la ligne de base « *baseline correction* » : La ligne de base est l'ensemble des segments qui réunissent toutes les bandes d'absorptions. Toutefois ces segments sont rectilignes, l'interprétation des spectres sera plus simple. Cependant, en général les spectres mesurés se présentent avec une pente. Dans ce cas-là, on fait appel à un processus de traitement spectral appelé *baseline correction*. Cette fonction permet de mettre les spectres FTIR sur une ligne droite.

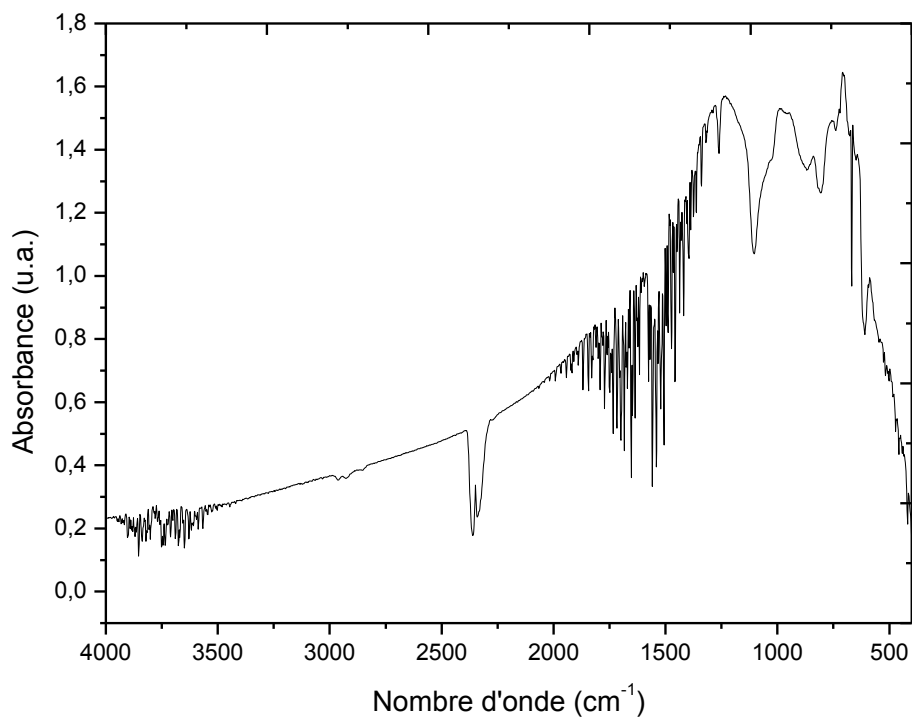
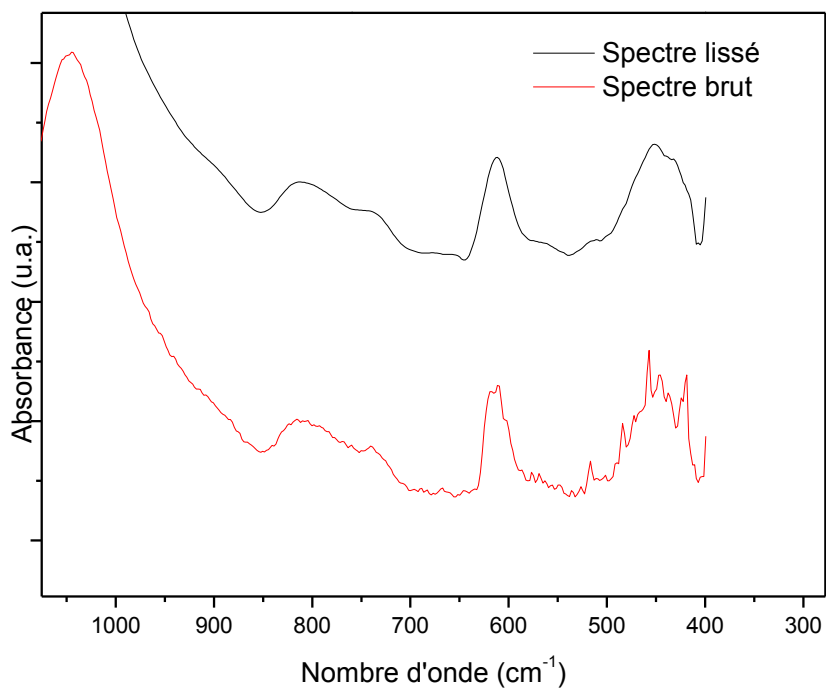


Figure III-1 : Spectre FTIR de la référence (substrat Si).

Figure III-2 : Effet de lissage sur un spectre FTIR d'un film SiO_xN_y (substrat Si).

3.3. Principaux pics caractéristiques des spectres FTIR

La figure III.3 illustre les spectres FTIR des films SiO_xN_y déposés pour différents rapport des débits des gaz ($r=\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$). La bande d'absorption prédominante est observée sur la région spectrale $600\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$. Elle est identifiée par deux groupes de liaisons Si-N et Si-O attribuées à différents modes de vibration [4, 5]. Nous avons également constaté un autre pic d'absorption à environ 450 cm^{-1} qui correspond à la vibration de balancement (rocking) de l'atome d'oxygène dans le plan formé par le groupement Si-O-Si [6, 7]. Nous avons constaté que l'augmentation du rapport des débits des gaz, c'est à dire l'augmentation du précurseur d'azote (NH_3) et la diminution de protoxyde d'azote (N_2O), affectent les spectres FTIR par l'apparition d'un épaulement et un décalage du pic principal vers les faibles nombres d'onde (voire figure III.3). Ce comportement s'explique par une augmentation de l'incorporation d'azote dans les films et par conséquent, un renforcement des liaisons Si-N dans les couches SiO_xN_y . Ces observations ont été reportées dans la littérature par plusieurs auteurs [5, 8-10].

Nous avons également constaté que les spectres FTIR des films SiO_xN_y ne possèdent pas de liaisons d'hydrogène Si-H et N-H, cela est lié à la présence d'un gaz oxydant dans la phase gazeuse : le protoxyde d'azote (dont le débit varie entre 130 et 155 sccm). Les atomes d'oxygène ont en effet tendance à se lier préférentiellement avec les atomes de silicium [11]. Ce phénomène est de plus renforcé par les fortes teneurs en oxygène, c'est-à-dire, les faibles teneurs en azote, des films SiO_xN_y déposés et donc à leur nombre élevé de liaisons Si-O. D'autre part, la haute température de dépôt (850°C) de nos films est un autre facteur qui peut influencer sur l'absence d'incorporation de l'hydrogène dans les films SiO_xN_y . En effet, ces observations ont été déjà rapportées par Kapoor et al [12]. Ils ont montré que la quantité de liaisons Si-H et N-H diminuait fortement dès que la température de dépôt augmentait au-delà de 600°C .

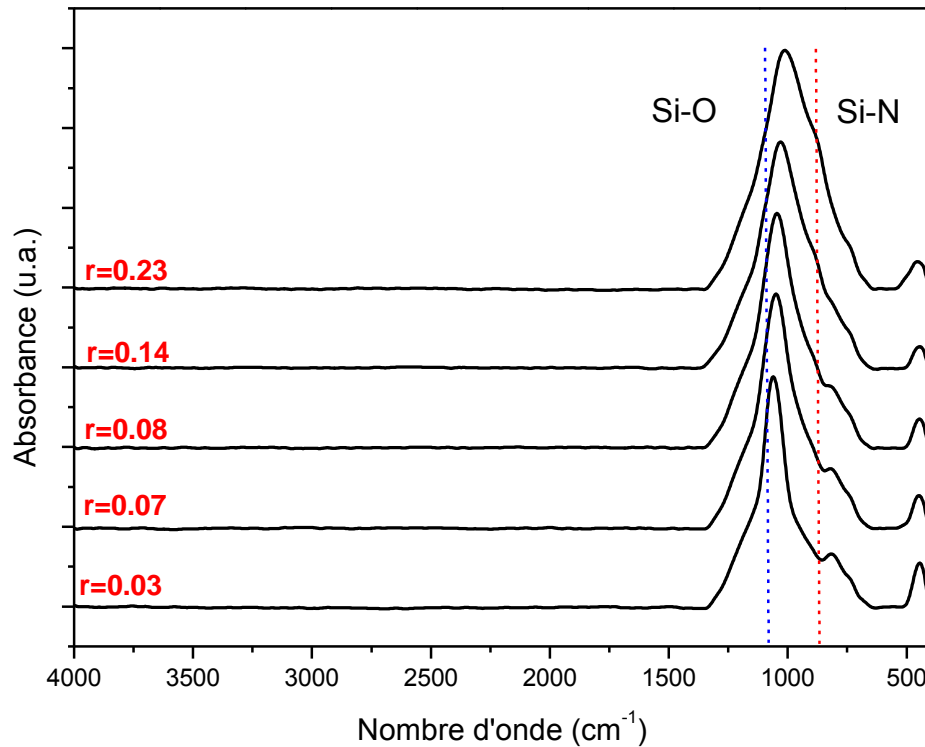


Figure III.3 : Spectres FTIR des films SiO_xN_y tels que déposés.

Afin d'analyser et d'obtenir plus d'informations qualitatives sur les modes de vibration des liaisons chimiques de nos couches SiO_xN_y , la décomposition de la bande d'absorption prédominante est une nécessité.

3.4. Méthode conventionnelle pour l'identification des modes de vibration dans l'analyse FTIR

Tout d'abord, il faut signaler que la démarche classique pour l'analyse FTIR consiste à normaliser les spectres bruts par rapport à l'épaisseur des films en vue de la dépendance du mode d'élongation de la liaison Si-O avec l'épaisseur [8, 13]. En effet, la figure III.4 présente les spectres normalisés de nos films. Nous avons trouvé que l'intensité du pic principal passe de 1.0 à 0.75 u.a lorsque le rapport de des débits des gaz r augmente. Ces observations montrent que l'intensité du pic principal est liée directement aux changements éventuels de la composition chimique des films SiO_xN_y . Par ailleurs, la bande d'absorption

la plus intense dans les spectres FTIR observée entre 600 à 1300 cm^{-1} est réellement une contribution de certains pics qui sont assez large et très voisins.

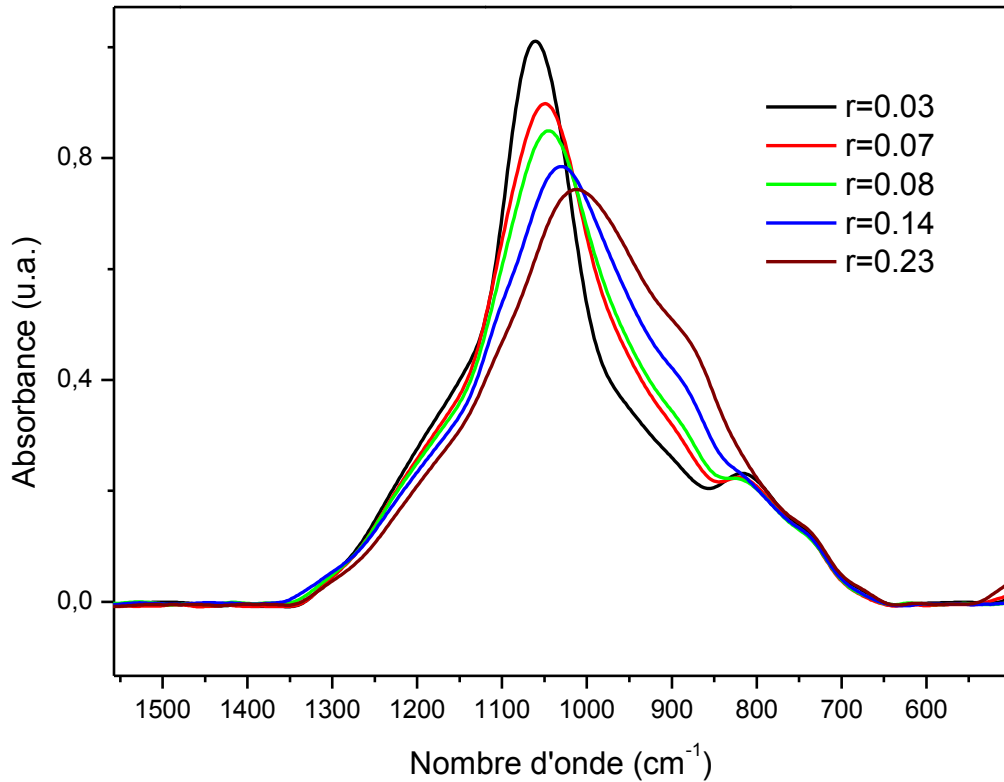


Figure III.4 : Evolution du pic principal des spectres FTIR normalisés par rapport à l'épaisseur des films.

Pour pouvoir mettre en évidence et interpréter ces pics d'absorption, il est nécessaire de procéder à un traitement mathématique, appelé la déconvolution. Cette méthode permet d'avoir plus d'informations sur la composition chimique des liaisons d'absorption et de tirer des données précises sur le nombre de pics, leurs positions ainsi que le calcul de leurs aires. Dans cette étude, la déconvolution a été effectuée à l'aide du logiciel Origin, il comprend une fonction qui permet de reproduire le spectre original par une somme de fonctions gaussiennes.

Afin d'obtenir un spectre soigneusement déconvolué, nous avons pris en considération les dispositions suivantes :

- Le spectre brut a été observé attentivement afin de déterminer les épaulements qui peuvent être à l'origine des pics secondaires.
- Les centres des pics déconvolués doivent correspondre aux modes de vibration connus dans l'analyse FTIR.
- Ne pas avoir les bords de bandes qui traversent la ligne de base zéro (ordonnées négatives).

En effet, nous avons suggéré que le pic principal des spectres FTIR est composé de quatre pics gaussiens (voir figure III.5). Nous avons trouvé que les pics centrés à environ 1170, 1030 et 800 cm^{-1} sont attribués respectivement, aux modes d'élongation asymétrique (asymmetric stretching), le mode d'élongation symétrique (symmetric stretching) et le mode de déformation (bending) de la liaison Si-O [14-16]. D'autre part, la déconvolution fait apparaître un autre pic situé à environ 890 cm^{-1} , il est assigné au mode d'élongation de la liaison Si-N [9, 17]. Les détails concernant la position des pics et leurs attributions sont résumés dans le tableau III.1. Une étude réalisée par Sharma et al sur des oxynitrures de silicium avait déjà mis en évidence la présence des pics considérés dans la bande d'absorption prédominante des spectres FTIR. Cependant, nous avons constaté que l'application de cette méthode conventionnelle ne permet pas une estimation correcte des aires des pics ainsi que leurs largeurs à mi-hauteur (en anglais Full Width at Half Maximum FWHM).

Table III.1 : Différents modes de vibration des liaisons Si-O et Si-N obtenus par la déconvolution conventionnelle du pic principal.

Vibration mode	Position des pics (cm^{-1})				
	r=0.03	r=0.08	r=0.08	r=0.14	r=0.23
Si-N stretching	969	937	936	894	879
Si-O symmetric str.	1059	1051	1049	1029	1009
Si-O asymmetric str.	1154	1173	1169	1172	1175
Si-O bending	800	800	788	772	758

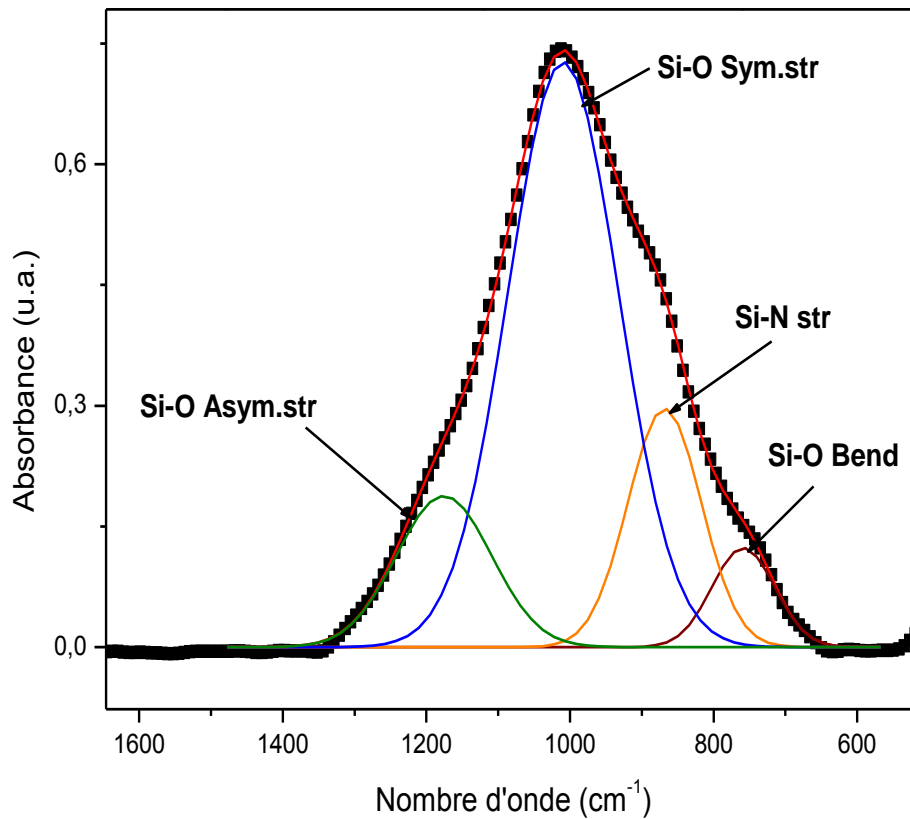


Figure III.5 : La déconvolution du pic principal pour le film obtenu avec $r = 0,23$.

Les résultats de déconvolution concernant l'aire et la FWHM du pic caractéristique de la liaison Si-N des films SiO_xN_y sont donnés dans le tableau III.2. Comme on peut le voir, la déconvolution classique ne donne pas de résultats significatifs. Par conséquent, de tels résultats ne permettent pas d'analyser qualitativement ni quantitativement les spectres FTIR mesurés. Soulignons que l'estimation convenable des aires des pics permet de quantifier la densité des liaisons dans les couches SiO_xN_y .

Table III.2 : La largeur à mi-hauteur (FWHM) et l'aire de la bande d'absorption Si-N obtenues par la déconvolution conventionnelle.

$r=\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$	Aire (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})
0.03	59	139
0.07	46	109
0.08	61	133
0.14	47	114
0.23	38	102

On peut expliquer l'incertitude de ces résultats par le fait que la procédure de déconvolution est une méthode purement mathématique qui peut aboutir à des résultats correctes mais ne sont pas réalistes. La déconvolution peut produire plus ou moins de bandes vraies ou fausses tout dépend de la façon avec laquelle on veut orienter cette décomposition spectrale.

Pour résoudre ce problème, il nous a semblé judicieux d'inclure l'aspect physique sur les paramètres de déconvolution dans le but d'affiner les résultats obtenus par cette méthode de traitement mathématique. En effet, pour pouvoir nous affranchir de cette difficulté, nous allons présenter dans la suite de cette partie une approche qui peut améliorer et donner un sens physique à ce processus mathématique.

3.5. Description d'une méthode proposée pour améliorer la méthode de déconvolution dans l'analyse FTIR des couches SiO_xN_y

Le modèle de Bruggeman aussi connu sous le nom de Bruggeman Effective Medium Approximation (BEMA) demeure, à ce jour, le plus utilisé dans les analyses ellipsométriques des matériaux inhomogènes [18, 19]. Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre II, ce modèle considère que, si l'analyse FTIR montre qu'il est une combinaison de liaisons Si-O et Si-N [11, 20, 21], le matériau SiO_xN_y est assimilable à un mélange aléatoire et à la microéchelle de deux phases homogènes SiO_2 et Si_3N_4 [22, 23]. En s'appuyant sur le fait que les films SiO_x sont composés de liaisons Si-O [24], et que les films SiN_x sont formé par des liaisons Si-N [25], nous nous sommes attachés à corrélérer les fractions volumiques des couches SiO_xN_y (SiO_2 et Si_3N_4) calculées par BEMA avec la concentration des liaisons Si-O et Si-N obtenues par FTIR. Il faut noter que les travaux qui existent dans la littérature présentent ces deux méthodes séparément. Dans notre travail, nous proposons une nouvelle approche originale qui permet une corrélation des deux méthodes BEMA et l'analyse FTIR dans le but d'obtenir une meilleure interprétation de la composition chimique des films SiO_xN_y [26].

En se basant sur le fait que la densité des liaisons Si-N est liée à la densité de masse de nitrure de silicium [20], nous avons tenté d'établir une relation entre la densité des liaisons Si-N décrite par l'aire du pic correspondant et la fraction volumique du Si_3N_4 calculée par BEMA. Avec notre méthode proposée, nous avons ajusté l'aire $A_{\text{Si-N}}$

seulement, tandis que l'aire $A_{\text{Si-O}}$ (associée aux différents modes de vibration de la liaison Si-O) est déduite automatiquement par déconvolution. Nous avons opté pour la liaison Si-N, vu qu'elle ne présente, pour nos films, qu'un seul mode de vibration, et il nous a été donc plus aisé de procéder à notre ajustement avec cette liaison. Par ailleurs, nous avons choisi de travailler sur les spectres tels qu'ils ont été fournis par l'expérimentation FTIR, vu que notre approche, dans ce travail, est en elle-même une normalisation qui a été effectuée par rapport à la fraction Si_3N_4 obtenue par BEMA. Donc, la nouvelle aire intégrée $A_{\text{Si-N}}$, ou en d'autres termes, l'aire normalisée du pic associée à liaison Si-N peut être exprimée comme suit [26]:

$$A_{\text{Si-N}} = \frac{A_{\text{mp}} \cdot f_{\text{Si}_3\text{N}_4}}{100} \quad (\text{III-2})$$

où A_{mp} est l'aire du pic principal et $f_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ est la fraction volumique du Si_3N_4 .

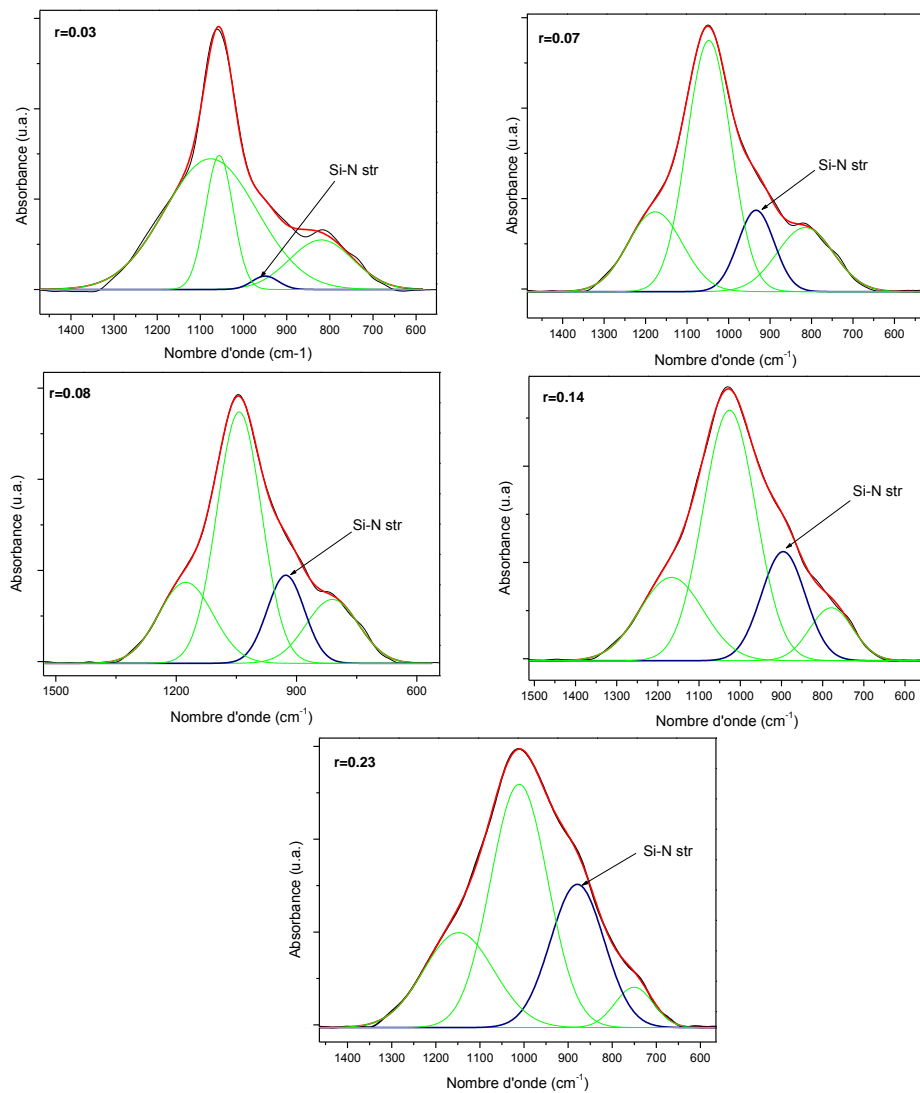


Figure III.6 : Evolution des pics déconvolués obtenue par la méthode de déconvolution proposée.

La figure III.6 illustre l'évolution du pic gaussien associé au mode d'élongation de la liaison Si-N obtenue par la déconvolution avec la fraction volumique $f_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ (méthode proposée). Cette figure montre clairement que ce pic est à l'origine de l'apparition de l'épaulement et du décalage du pic principal vers les faibles nombres d'ondes. Les valeurs des aires et des largeurs à mi-hauteur de la bande d'absorption de la liaison Si-N en fonction du rapport des débits des gaz obtenues par les deux méthodes (déconvolution conventionnelle et proposée) sont reportées sur le tableau III.3 et la figure III.6.

Le tableau III.3 : Valeurs de l'aire et FWHM du pic de la liaison Si-N, obtenues à partir des deux méthodes de déconvolution, conventionnelle (cas 1) et celle proposée (cas 2).

Echantillon	$r = \text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$	Aire (cm^{-1})		FWHM (cm^{-1})	
		Cas 1	Cas 2	Cas 1	Cas 2
E1	0.03	17	1	137	61
E2	0.07	15	10	109	87
E3	0.08	21	11	133	93
E4	0.14	17	15	114	106
E5	0.23	20	24	115	122

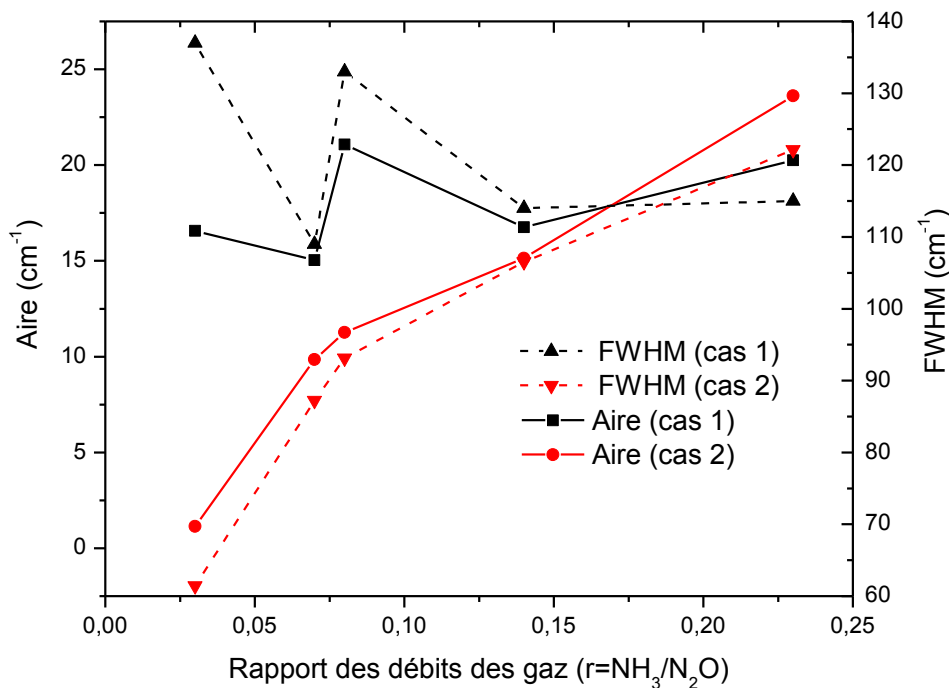


Figure III.6 : Evolution de l'aire et de la largeur à mi-hauteur de la bande d'absorption de la liaison Si-N obtenues par la déconvolution conventionnelle (cas 1) et la déconvolution basée sur la corrélation entre l'analyse FTIR et BEMA (cas 2).

Comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe précédent, les résultats obtenus par la déconvolution classique (cas 1) ne sont pas significatifs. Par contre, avec la méthode proposée (cas 2), nous avons enregistré un ordre de grandeur qui a été rapporté aux valeurs de l'aire et de la largeur à mi-hauteur FWHM de la bande d'absorption Si-N, et il existe une augmentation de ces deux paramètres avec le rapport des débits des gaz r , ce qui est tout à fait raisonnable. L'augmentation de ces deux paramètres (aire et FWHM) est cohérente avec l'incorporation des atomes d'azote et l'enrichissement des films SiO_xN_y en liaisons Si-N. de plus, l'enrichissement des films SiO_xN_y en atomes d'azote tend à entraîner une augmentation de la FWHM du pic Si-N de 61 cm^{-1} à 122 cm^{-1} . Vu que nous n'avons pratiquement pas trouvé des travaux similaires qui traitent la variation de cette caractéristique (FWHM) du pic Si-N pour les films SiO_xN_y , nous avons essayé de confronter les résultats obtenus aux valeurs rapportées dans la littérature de la largeur à mi-hauteur FWHM du pic assigné au mode d'élongation de liaison Si-N dans les films de nitrure de silicium. Ainsi, Fujita et al. [27] et l'équipe de Hanamo et al. [28] ont trouvé que la largeur à mi-hauteur de ce mode de vibration pour des nitrures de silicium est à environ 230 cm^{-1} . En comparant les résultats obtenus par notre méthode de déconvolution à ceux trouvés dans la littérature (122 cm^{-1} par rapport à 230 cm^{-1}), on peut dire que nos résultats sont appropriés et assez cohérents, car les films élaborés dans cette étude ont une composition intermédiaire entre l'oxyde de silicium et le nitrure de silicium où l'indice de réfraction varie entre 1.45 et 1.60 (voir chapitre II).

En adoptant cette méthode de déconvolution, nous avons trouvé que la largeur à mi-hauteur du pic associé au mode d'élongation symétrique de la liaison Si-O augmente de 67 cm^{-1} à 129 cm^{-1} avec l'incorporation de l'azote dans les films SiO_xN_y (voir figure III.7). Ces observations ont été également révélées par plusieurs auteurs [8, 10]. Conformément à nos observations, Alayo et al. [8] ont constaté que lorsque la teneur d'azote croît dans les films SiO_xN_y , dont l'indice de réfraction varie de 1.5 à 2.1, la valeur de FWHM du pic attribué au mode d'élongation de la liaison Si-O augmente de 87 à 204 cm^{-1} .

La variation de la largeur à mi-hauteur FWHM est liée à l'ordre structural et à la dispersion des différents environnements chimiques dans les films SiO_xN_y [29]. Par conséquent, l'augmentation des valeurs de FWHM des modes d'élongation Si-O/Si-N indique que l'incorporation de l'azote dans les films SiO_xN_y tend à entraîner un désordre plus élevé dans la structure de nos couches [30]. D'autre part, ce comportement de la FWHM peut être corrélé à l'augmentation de la densité des films qui est également

confirmée par l'augmentation des valeurs de l'indice de réfraction obtenues précédemment par l'analyse ellipsométrique.

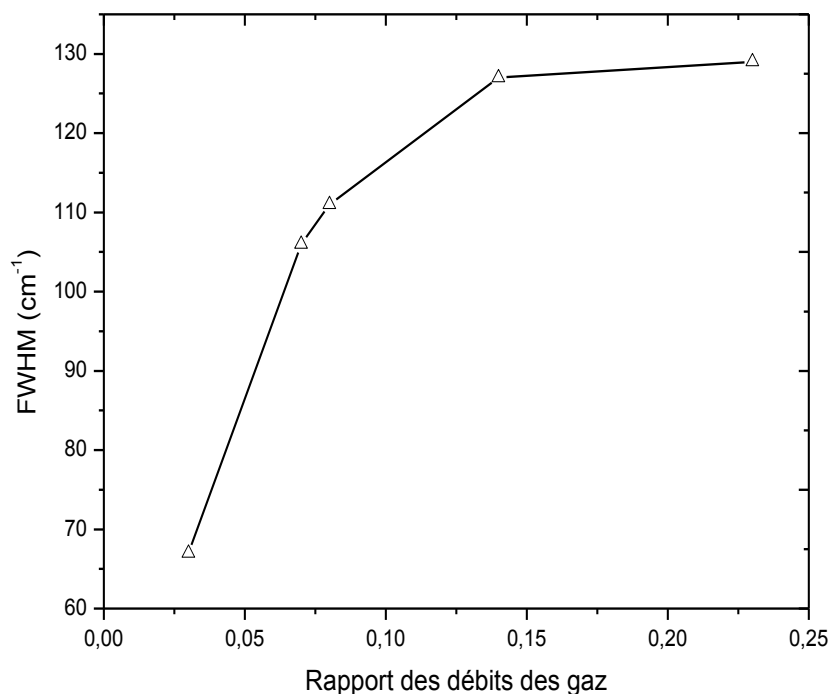


Figure III.7 : Variation de la largeur à mi-hauteur FWHM de la bande d'absorption assignée au mode d'élongation symétrique de la liaison Si-O.

L'ensemble des pics et leurs positions obtenus par la méthode de déconvolution proposée sont résumés dans le tableau III.4

Tableau III.4 : Valeurs des positions des différents pics d'absorption estimées par la déconvolution basée sur la corrélation FTIR et BEMA (méthode proposée).

Modes de vibration	Position des pics (cm ⁻¹)				
	r=0.03	r=0.07	r=0.08	r=0.014	r=0.23
Si-N stretching	949	933	926	895	879
Si-O symmetric str.	1056	1047	1042	1026	1010
Si-O asymmetric str.	1075	1177	1176	1167	1148
Si-O bending	820	815	810	779	750

Quant à la position des pics obtenus par la méthode proposée, nous avons relevé les mêmes positions obtenues par la déconvolution classique (voir tableau III.2), ils sont en bon accord avec des études antérieures sur les couches SiO_xN_y [20, 31]. Comme on peut le voir à partir du tableau III.4, les positions des pics se déplacent par rapport à l'augmentation du rapport des débits des gaz r . Nous avons trouvé que la position du pic de la liaison Si-N assigné au mode de vibration d'élongation se déplace vers les faibles nombres d'onde de 949 cm^{-1} pour $r=0,03$ jusqu'à 879 cm^{-1} pour $r=0,23$. Nous avons également assisté à un déplacement vers les faibles nombres d'onde (de 1056 à 1010 cm^{-1}) du pic qui correspond au mode d'élongation symétrique de la liaison Si-O lorsque le rapport des débits des gaz augmente. Ces évolutions sont dues à l'augmentation de la quantité d'azote et la réduction de l'oxygène dans les films SiO_xN_y .

Pour le film déposé à $r=0.03$, nous avons remarqué que les pics d'absorption situés à : $450, 820, 1056$ et 1075 cm^{-1} attribués respectivement aux modes de balancement, de déformation, d'élongation symétrique et d'élongation asymétrique de liaison Si-O sont très proches de ceux obtenus pour la silice (SiO_2) : $450, 820, 1075$ et 1080 cm^{-1} [8, 32]. Ces bandes d'absorption ont été enregistrées dans tous les spectres FTIR mesurés malgré l'incorporation des atomes d'azote dans nos films SiO_xN_y . Ceci expliquerait que les couches d'oxynitride de silicium ont une forte teneur d'oxygène. Ces observations ont été également rapportées dans les travaux de Hussein et al [33]. Ces auteurs ont constaté que les spectres FTIR des couches SiO_xN_y riches en oxygène ont été caractérisés par la présence des bandes d'absorption caractéristiques du mode d'élongation et de déformation de la liaison Si-O.

Au vu de l'ensemble de ces résultats, on peut corrélérer la forte teneur en atomes d'oxygène dans nos films aux faibles valeurs d'indice de réfraction qui varie entre 1.45 et 1.6.

3.6. Détermination de la composition des films SiO_xN_y

Afin d'optimiser les propriétés optiques et physico-chimiques des films SiO_xN_y , il est indispensable de contrôler la composition en atomes d'oxygène, de nitrogène et de silicium dans ces films. Cette étude concerne la détermination du rapport des concentrations atomiques $[\text{O}]/[\text{Si}]$ et $[\text{N}]/[\text{Si}]$, respectivement notés x et y . Nous allons présenter dans un premier temps les résultats obtenus par la spectroscopie RBS, puis nous allons montrer qu'il

est possible de remonter à la composition atomique des dépôts à partir des données issues des techniques de caractérisations SE et FTIR, qui présentent les avantages d'avoir un caractère non destructif, non perturbateur, non contaminant et de plus ne sont pas coûteuses par rapport aux techniques RBS et XPS.

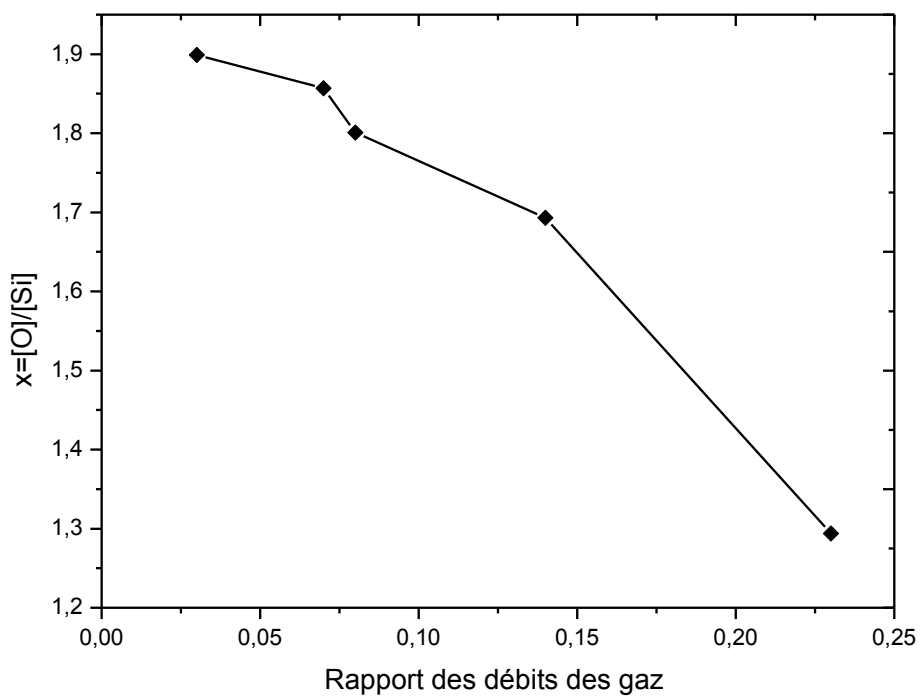
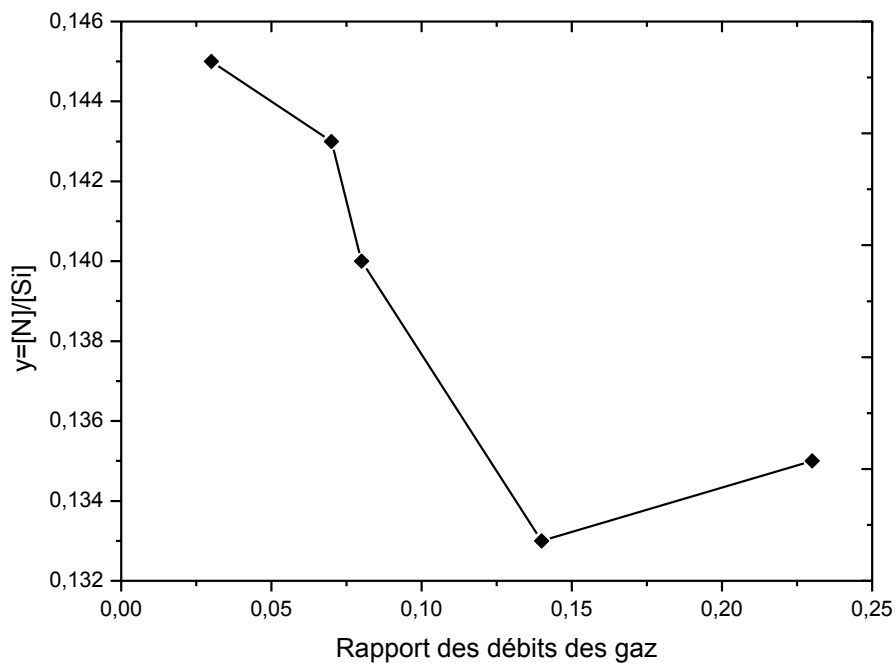
3.6.1. Détermination de la composition des couches par la méthode de mesure RBS

Les figures III.8 III.9 présentent l'évolution de la composition des couches SiO_xN_y en fonction du rapport des débits des gaz. Bien que les valeurs du rapport atomique $x=[\text{O}]/[\text{Si}]$ montrent que la teneur en oxygène diminue avec l'augmentation du rapport des débits des gaz, on trouve que les valeurs du rapport atomique $y=[\text{N}]/[\text{Si}]$ reste faible et non significative quelque soit r.

Pour évaluer ces données expérimentales, nous avons employé une relation fréquemment utilisée dans la littérature pour vérifier les rapports atomiques x et y des films SiO_xN_y , il s'agit de l'expression suivante [16, 34, 35] :

$$2x + 3y = 4. \quad (\text{III-3})$$

En effet, nous avons trouvé que les mesures effectuées ne sont pas satisfaisantes et n'obéissent pas à cette relation. Nous suggérons que le problème est lié à la technique elle-même, car cette méthode d'analyse structurale est optimale dans le cas de la caractérisation d'ions lourds dans des films de forte épaisseur (0,5 micron et plus) [36] et ce n'est pas vraiment le cas pour nos échantillons (≤ 400 nm). De plus, dans cette technique de caractérisation, la correction de fond « background » dans la région de l'énergie des signaux d'oxygène et d'azote s'est révélée être un procédé très délicat pour obtenir des résultats corrects, donc cette correction peut influencer de façon néfaste les résultats de ces mesures RBS [35].

Figure III.8 : Rapport atomique $x = [\text{O}]/[\text{Si}]$ mesuré par la technique RBSFigure III.9 : Rapport atomique $y = [\text{N}]/[\text{Si}]$ mesuré par la technique RBS.

3.6.2. Détermination de la composition chimique par des méthodes d'estimation indirecte

3.6.2.1. Détermination de la composition chimique des couches par ellipsométrie

Cette méthode est basée sur l'estimation de l'indice de réfraction n (k tend vers 0) des films SiO_xN_y en utilisant la spectroscopie ellipsométrique. En effet, en considérant un milieu hétérogène $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ dans le cadre du modèle BEMA, Hajji et al. [22, 37] ont établi une équation attractive pour calculer les valeurs de x et y des films SiO_xN_y avec une erreur inférieure à 2%. Les rapports atomiques x et y peuvent être obtenus en utilisant les formules suivantes [38]:

$$x = \frac{[O]}{[Si]} = \frac{f_{\text{SiO}_2} \cdot [O]_{\text{SiO}_2}}{f_{\text{Si}} \cdot [Si]_{\text{Si}} + f_{\text{SiO}_2} \cdot [Si]_{\text{SiO}_2} + f_{\text{Si}_3\text{N}_4} \cdot [Si]_{\text{Si}_3\text{N}_4}} \quad (\text{III-4})$$

$$y = \frac{[N]}{[Si]} = \frac{f_{\text{Si}_3\text{N}_4} \cdot [N]_{\text{Si}_3\text{N}_4}}{f_{\text{Si}} \cdot [Si]_{\text{Si}} + f_{\text{SiO}_2} \cdot [Si]_{\text{SiO}_2} + f_{\text{Si}_3\text{N}_4} \cdot [Si]_{\text{Si}_3\text{N}_4}} \quad (\text{III-5})$$

où f_{SiO_2} , $f_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ et f_{Si} sont respectivement les fractions volumiques des phases SiO_2 , Si_3N_4 et Si dans l'oxynitride de silicium. $[O]_{\text{SiO}_2}$, $[Si]_{\text{SiO}_2}$, $[N]_{\text{Si}_3\text{N}_4}$, $[Si]_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ et $[Si]_{\text{Si}}$ représentent respectivement les concentrations en atomes d'oxygènes et de silicium dans l'oxyde de silicium SiO_2 , les concentrations en atomes d'azote et de silicium dans le nitrure de silicium Si_3N_4 , la concentration en atomes de silicium dans le silicium amorphe a-Si.

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

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

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

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

$$[Si]_{\text{Si}} = 5 \cdot 10^{22} \text{ at/cm}^3$$

En supposant que les films SiO_xN_y sont formés uniquement d'un mélange de deux phases SiO_xN_y phases homogènes, c'est-à-dire $f_{\text{Si}} = 0$, et en utilisant l'équation du modèle

BEMA (eq.II-38 du chapitre II), il est maintenant possible de déduire l'expression qui relie l'indice de réfraction à la longueur d'onde 830 nm, en fonction des rapports atomique x et y de ces couches [22]:

$$n_{830nm} = 2 - 0.41x + 0.07x^2 = 1.45 + 0.19y + 0.16y^2 \quad (\text{III-6})$$

3.6.2.2. Détermination de la composition chimique des couches par FTIR

La deuxième méthode qui peut être utilisée pour le calcul de la stœchiométrie des films SiO_xN_y est une estimation basée sur le calcul des densités des liaisons présentes dans ces films en utilisant l'aire de chaque bande d'absorption qui se trouve sur les spectres FTIR. Cette méthode va être ainsi utilisée, par la suite, pour valider les résultats obtenus par la corrélation entre l'analyse FTIR et les fractions volumiques déduites par BEMA (notre méthode de déconvolution proposée).

Les expressions qui relient la concentration atomique des atomes [Si], [O], et [N] et les concentrations des liaisons dans les films SiO_xN_y sont définies par [39, 40]:

$$\begin{aligned} 2 \times [\text{O}] &= [\text{Si}-\text{O}] + [\text{O}-\text{H}] \\ 3 \times [\text{N}] &= [\text{Si}-\text{N}] + [\text{N}-\text{H}] \\ 4 \times [\text{Si}] &= 2[\text{Si}-\text{Si}] + [\text{Si}-\text{O}] + [\text{Si}-\text{N}] + [\text{Si}-\text{H}] \end{aligned} \quad (\text{III-7})$$

Comme nous l'avons constaté, les spectres FTIR ont montré l'absence des liaisons d'hydrogène, donc nous supposons $[\text{O}-\text{H}] = [\text{N}-\text{H}] = [\text{Si}-\text{H}] = 0$. Il a été également révélé que les films obtenus sont riches en oxygène, ce qui favorise la formation des liaisons Si-O par rapport à d'autres liaisons [9]. Zacharias et al. [41] ont étudié les films SiO_x et ils ont suggéré que les films les plus oxygénés ne contiennent que de très faibles quantités de liaisons Si-Si. De ce fait, il nous a semblé judicieux de supposer que la densité des liaisons [Si-Si] est négligeable dans le calcul de la stœchiométrie des films SiO_xN_y .

Les rapports atomiques x et y s'écrivent donc:

$$x = \frac{[\text{O}]}{[\text{Si}]} = \frac{2[\text{Si}-\text{O}]}{[\text{Si}-\text{O}] + [\text{Si}-\text{N}]} \quad (\text{III-8})$$

$$y = \frac{[\text{N}]}{[\text{Si}]} = \frac{4}{3} \frac{[\text{Si}-\text{N}]}{[\text{Si}-\text{O}] + [\text{Si}-\text{N}]} \quad (\text{III-9})$$

La technique FTIR permet, d'une part, de donner des informations qualitatives concernant l'évolution des différents modes de vibration des liaisons chimiques présentes dans un matériau, d'autre part, elle permet d'estimer quantitativement le nombre des liaisons chimiques dans les films ; où l'aire des bandes d'absorption est liée à la concentration des liaisons dans les couches. En effet, il est donc possible de quantifier les concentrations des liaisons Si-O et Si-N à partir d'un spectre FTIR en utilisant la relation suivante [41] :

$$[\text{Si-X}] = K_{\text{Si-X}} \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega = K_{\text{Si-X}} A_{\text{Si-X}} \quad (\text{III-10})$$

$[\text{Si-X}]$ représente la concentration de la liaison Si-X, $\alpha(\omega)$ est le coefficient d'absorption à la fréquence ω , $K_{\text{Si-X}}$ et $A_{\text{Si-X}}$ sont respectivement le facteur de calibration et l'aire de la bande d'absorption de la liaison Si-X.

Les facteurs de calibration des différentes liaisons sont définis par un étalonnage à partir des échantillons de références qui permet de remonter à la concentration en utilisant des techniques caractérisations structurales telles que l'ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) ou la technique RBS [42]. Pour quantifier les densités de liaisons Si-O et Si-N, nous avons pris les valeurs suivantes :

$$K_{\text{Si-O}} = 1.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2} \text{ [41]} \text{ et } K_{\text{Si-N}} = 2.1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2} \text{ [40]}.$$

Soulignons que les aires des bandes d'absorption utilisées dans ce calcul sont celles obtenues par la méthode de déconvolution que nous avons proposé.

3.6.3. Résultats et discussion

Comme le montre les figures III.10 et III.11, l'accord entre les valeurs obtenues à partir des concentrations calculées des liaisons $[\text{Si-O}]$ et $[\text{Si-N}]$ et celles estimées par la méthode BEMA est tout à fait satisfaisant. Nous avons constaté que les écarts entre les valeurs de $x = [\text{O}]/[\text{Si}]$ issues des deux méthodes sont inférieurs à 6%. Cependant, cette divergence devient plus importante pour les valeurs de y (environ 20%). Cela peut être lié à la dépendance des valeurs calculées avec les facteurs de calibration ($K_{\text{Si-N}}$ et $K_{\text{Si-O}}$). Afin d'optimiser les valeurs des facteurs de calibration, nous avons ajusté numériquement ces paramètres en utilisant les données obtenues à partir de la formule de Hajji et al. (éq.III-6) (voir figures III.10 et III.11). Les valeurs obtenues sont $K_{\text{Si-O}} = 1,3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ et $K_{\text{Si-N}} = 2,3 \cdot 1,0^{19} \text{ cm}^{-2}$. En outre, les indices de composition x et y des films SiO_xN_y obtenus par ce

procédé répondent très bien à la relation précédemment citée $2x + 3y = 4$ [35]. Par conséquent, le calcul des aires intégrées des bandes d'absorption à l'aide de la méthode de déconvolution proposée nous a permis de parvenir à une estimation correcte de la stœchiométrie des films SiO_xN_y , ce qui nous a conduit également à valider notre méthode de déconvolution.

Les résultats obtenus montrent que lorsque le rapport atomique x décroît de 1.94 à 1.26, y augmente de 0,04 à 0,49 par rapport à l'augmentation du rapport des débits des gaz r . Cette modification dans la composition des films peut être attribuée à la substitution des atomes d'oxygène par l'azote dans la structure des films. Ces résultats sont cohérents d'une part, avec l'analyse des spectres FTIR, et d'autre part, avec les valeurs d'indice de réfraction obtenues par les mesures SE, valeurs qui varient entre 1,45 et 1,60 avec le rapport r .

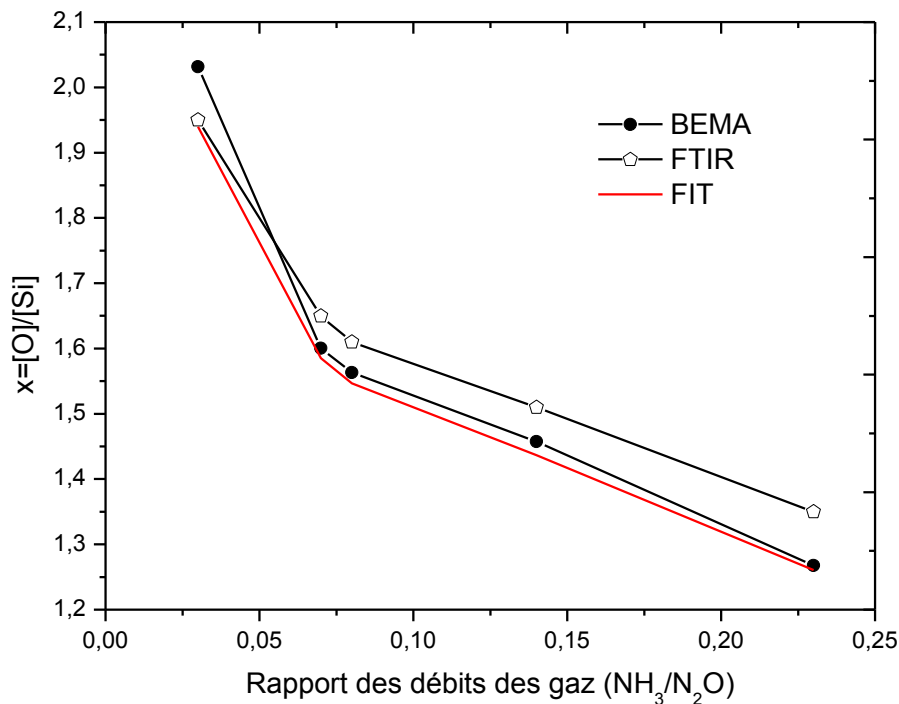


Figure III.10 : Evolution du rapport atomique $x = [\text{O}]/[\text{Si}]$ obtenue à partir de la méthode BEMA et l'analyse FTIR (à l'aide de la méthode de déconvolution proposée).

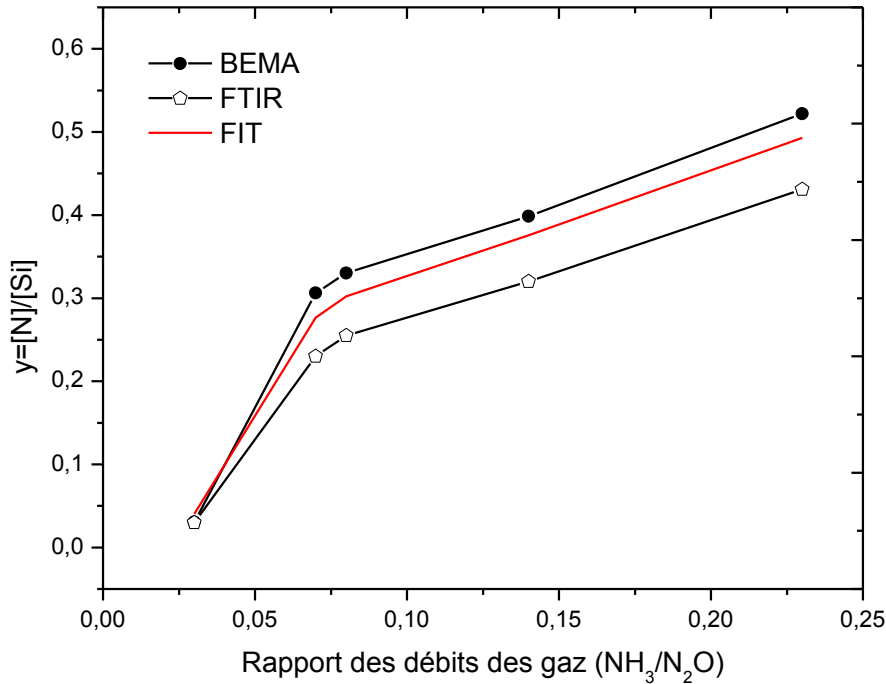


Figure III.11: Evolution du rapport atomique $y=[\text{N}]/[\text{Si}]$ obtenue à partir de la méthode BEMA et l'analyse FTIR (à l'aide de la méthode de déconvolution proposée).

Nous avons pu tout de même utiliser les valeurs des aires $A_{\text{Si-O}}$ et $A_{\text{Si-N}}$ issues de notre déconvolution pour remonter aux fractions volumiques de SiO_2 et Si_3N_4 à partir d'une méthode citée dans les travaux de Del Prado et al [30] et les comparer aux valeurs obtenues par BEMA. Cette méthode permet de calculer les fractions d'oxyde de silicium f_{SiO_2} et nitrure de silicium $f_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ dans les films SiO_xN_y en utilisant les concentrations des liaisons Si-O et Si-N de ces films.

$$f_{\text{SiO}_2} = \frac{2[\text{Si}-\text{O}]}{2[\text{Si}-\text{O}] + [\text{Si}-\text{N}]} \quad (\text{III-11})$$

$$f_{\text{Si}_3\text{N}_4} = \frac{[\text{Si}-\text{N}]}{2[\text{Si}-\text{O}] + [\text{Si}-\text{N}]} \quad (\text{III-12})$$

La figure III.12 donne un aperçu sur l'évolution de la fraction volumique d'oxyde de silicium estimée par BEMA et FTIR. Les résultats montrent qu'il y a un bon accord entre

les deux méthodes, car les écarts sont inférieurs à 3%, ce qui nous permet de valider notre méthode, et nous conforte donc dans notre démarche.

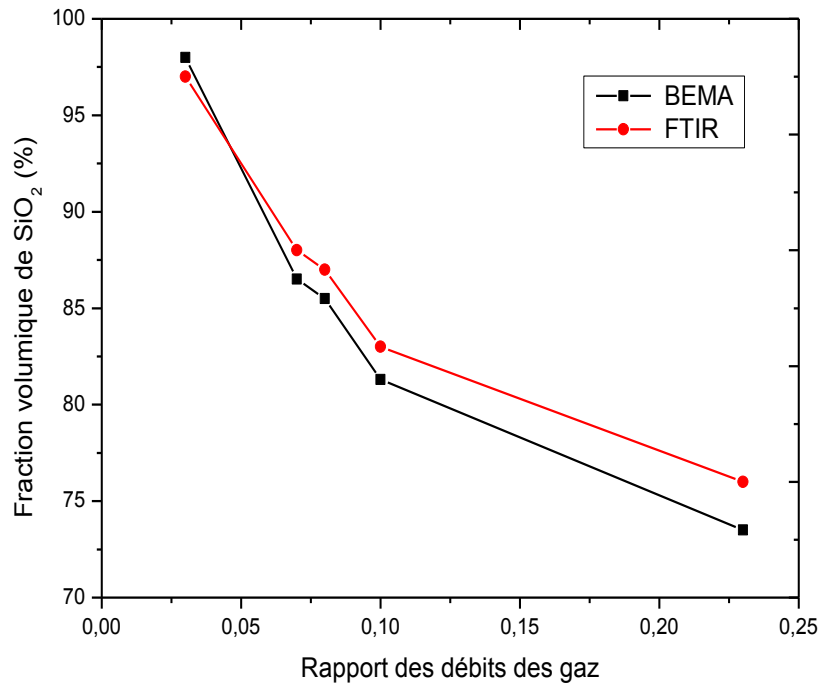


Figure III.12: Comparaison entre les fractions volumiques de l'oxyde de silicium obtenues par BEMA et FTIR.

3.7. Comportement des concentrations atomiques en fonction du rapport des débits des gaz

La variation des concentrations atomiques en fonction du rapport des gaz a pu être étudiée au moyen de notre méthode proposée qui a été décrite précédemment aux paragraphes 3.5 et 3.6. On constate que la concentration d'oxygène diminue lorsque la teneur d'azote augmente (voir figure III.13). Cette évolution est liée à l'augmentation du précurseur à base d'ammoniac NH_3 , ce qui est en bonne corrélation avec les résultats rapportés dans notre analyse ellipsométrique et FTIR. Pour le film élaboré à faible taux r ($r=0.03$), les concentrations atomiques de Si, O et N sont respectivement 33.6%, 65% et 1.4%. Cette composition montre que la structure de ce film est très proche de celle du SiO_2 stœchiométrique (Silicium 33%, Oxygène 66% et Azote 0%) [10, 43].

Les résultats obtenus montrent également que les dépôts ont une structure riche en oxygène ($[\text{O}] > 45\%$) tout en contenant peu d'azote ($[\text{N}] < 19\%$). Ces observations confirment l'hypothèse que la bande d'absorption localisée à environ 1170 cm^{-1} , obtenue par la décomposition du pic principal, est liée à un mode d'élongation asymétrique de la liaison Si-O plutôt qu'à une bande d'absorption caractéristique de la liaison N-H, car l'incorporation des atomes de nitrogène en forte quantité est généralement accompagnée par une détection de liaisons N-H dans cette région spectrale [10].

La figure III.13 fait ainsi apparaître une quasi-stabilisation en concentration de silicium dans les films SiO_xN_y , elle passe de 33.60 à 36.25 % lorsque r augmente de 0.03 à 0.23. Rappelons ici que l'incorporation des atomes de silicium dans nos films SiO_xN_y est gouvernée par le gaz précurseur dichlorosilane SiH_2Cl_2 (débit fixé à 160 sccm), comme cela a été cité dans des travaux obtenus sur des films similaires [22]. Ceci expliquerait que, dans ces conditions d'élaboration, les évolutions auxquelles nous avons assisté dans les propriétés optiques et physico-chimiques de nos films seraient essentiellement liées au remplacement des atomes d'azote par l'oxygène.

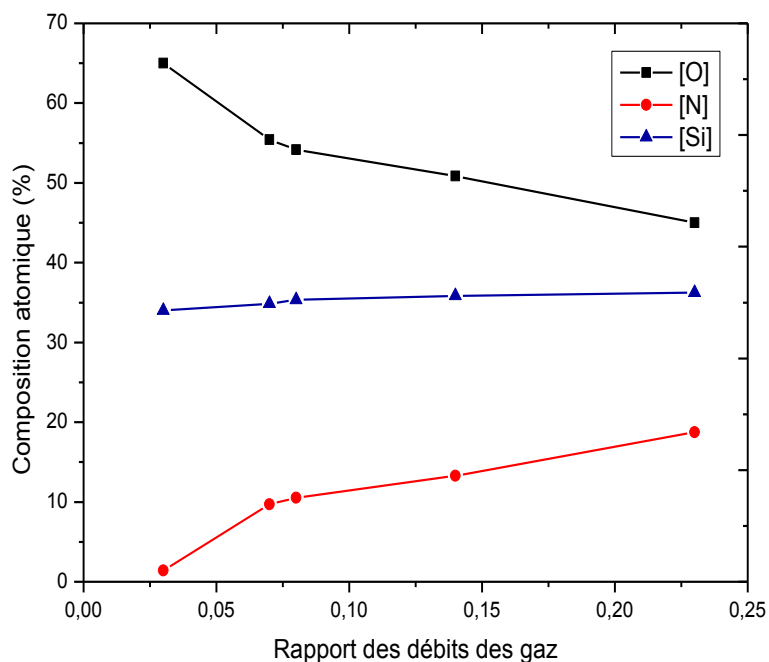


Figure III.13 : Evolution approximative des concentrations atomiques en fonction du rapport des débits des gaz.

Pour conclure, nous pouvons noter que les résultats obtenus par notre étude sont cohérents par rapport à ceux trouvés dans la littérature [8, 10], ce qui confirme également que notre méthode est bien adaptée à l'analyse structurale des films SiO_xN_y .

3.8. Evolution des propriétés optiques et physico-chimiques des films SiO_xN_y après recuit.

Nous avons vu précédemment que l'incorporation des atomes d'azote dans la structure des films SiO_xN_y tend à entraîner une modification des propriétés optiques et physico-chimiques des films natifs. Pour cela, nous avons jugé utile d'examiner l'effet du recuit thermique à haute température sur l'évolution des structures SiO_xN_y , et particulièrement sur le comportement de l'azote dans ces films.

Cycle de recuit

En tenant compte de la température de dépôt et les conditions de recuits déjà rapportées dans la littérature pour les films SiO_xN_y [16, 21, 44], nous avons soumis les films d'oxynitride de silicium à un traitement thermique dans un four à chauffage résistif de type Carbolite équipé d'un tube de quartz. Le recuit a été effectué à une température de 1100°C pendant 1 et 3 heures sous une atmosphère d'azote purifié à 99 %.

3.8.1. Effet de la température de recuit sur les propriétés optiques des films SiO_xN_y

Il est bien connu que le recuit thermique lent à haute température peut conduire à une transformation et séparation de phases dans les couches SiO_xN_y , ce qui peut conduire à une formation de clusters de silicium dans une matrice de silice (SiO_2) [16, 21]. De ce fait, nous avons suggéré que le traitement thermique effectué peut conduire à une formation d'amas ou clusters de silicium dans la matrice des films SiO_xN_y . Par conséquent, pour modéliser les spectres ellipsométriques des couches d'oxynitride de silicium après recuit et remonter aux constantes optiques, à l'épaisseur et à la composition des échantillons recuits, nous avons pris en considération le phénomène de séparation de phases (SiO_2 , Si_3N_4 et Si) avec la présence des inclusions de silicium dans ces films. En effet, nous avons fait appel à la théorie des milieux effectifs en utilisant le modèle de Bruggeman qui est bien adapté à la modélisation des matériaux composites [38]. De plus, ce modèle est fréquemment utilisé pour étudier la séparation des phases dans ce type de films après recuit thermique [16]. Par conséquent, la nouvelle composition des films d'oxynitride de silicium est assimilable à une

combinaison physique de trois phases distinctes formées par le silicium (Si), l'oxyde de silicium (SiO_2) et le nitrure de silicium (Si_3N_4). L'équation de Bruggeman devient alors :

$$f_{\text{Si}} \frac{n_{\text{Si}}^2 - n^2}{n_{\text{Si}}^2 + 2n^2} + f_{\text{SiO}_2} \frac{n_{\text{SiO}_2}^2 - n^2}{n_{\text{SiO}_2}^2 + 2n^2} + f_{\text{Si}_3\text{N}_4} \frac{n_{\text{Si}_3\text{N}_4}^2 - n^2}{n_{\text{Si}_3\text{N}_4}^2 + 2n^2} = 0 \quad (\text{III-13})$$

avec $f_{\text{Si}} + f_{\text{SiO}_2} + f_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 1$

Pour l'étude des propriétés optiques des films recuits, nous avons procédé comme pour les films natifs (voir chapitre II) en faisant tout d'abord l'acquisition des spectres expérimentaux au moyen de l'ellipsomètre, puis en traçant les spectres théoriques à l'aide de la modélisation BEMA. L'ensemble des résultats issus d'un ajustement optimal des spectres théoriques et expérimentaux sont reportés dans le tableau III.5.

Tableau III.5 : Valeurs des fractions volumiques, de l'indice de réfraction et de l'épaisseur des films SiO_xN_y avant recuit et après recuit 1100°C durant 3h.

	Avant recuit				Après recuit				
	f_{SiO_2} %	$f_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ %	n (830 nm)	d (nm)	f_{SiO_2} %	$f_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ %	f_{Si} %	n (830 nm)	d (nm)
r=0.03	98.2	1.8	1.45	285	100	0	0	1.44	300
r=0.07	86.5	13.5	1.52	325	99.5	0.45	0.05	1.46	318
r=0.08	85.5	14.5	1.53	345	99.45	0.45	0.1	1.46	345
r=0.14	81.3	18.7	1.55	360	94.07	2.37	3.56	1.52	354
r=0.23	73.5	26.50	1.60	400	89.4	4.85	5.75	1.57	390

La figure III.14 montre l'évolution des valeurs de l'indice de réfraction des deux films déposés à $r=0.08$ et 0.23 avant et après recuit à 1100°C durant 3h. On constate que l'amplitude des indices de réfraction des échantillons recuits a subi une diminution par rapport aux films non recuits. Les résultats obtenus par le modèle BEMA résumés dans le tableau III.5 permettent de reproduire sur la figure III.15 les variations de l'indice de réfraction après traitement thermique en fonction du rapport des débits des gaz précurseurs NH_3 et N_2O . Comme on peut le voir sur cette figure, l'indice augmente avec le rapport r

mais reste inférieur à celui des films non recuits quelque soit le rapport des débits gazeux. Ce changement observé dans les valeurs de l'indice des films recuits pourrait indiquer qu'il y a une modification structurale lors du traitement thermique de nos couches. En effet, nous avons remarqué que la variation de l'indice de réfraction dépend de la structure initiale des films : pour $r \leq 0.08$ dont les rapports atomiques sont $x \geq 1.61$ et $y \leq 0.25$, l'indice est devenu similaire à celui de la silice ~ 1.46 [10], ce qui montre que la structure des films SiO_xN_y pour cette configuration stœchiométrique tend à se transformer en SiO_2 après le recuit à $1100^\circ\text{C}/3\text{h}$. Cependant, bien que nous ayons enregistré une diminution de l'indice de réfraction pour les échantillons déposés à $r=0.14$ et $r=0.23$, la valeur de l'indice reste supérieure à 1.52. Rappelons que d'après nos résultats ellipsométriques et FTIR, les propriétés optiques ainsi que la composition des films ne dépendent que du rapport entre les atomes de nitrogène et d'oxygène dans les films.

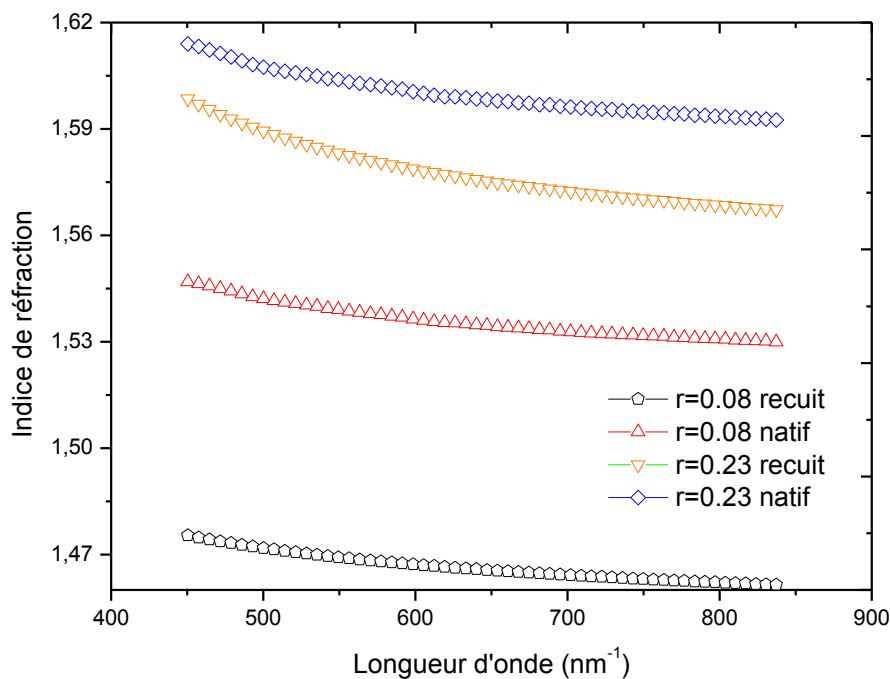


Figure III.14 : Comparaison entre les profils d'indices de réfraction obtenus par BEMA pour les films déposés à $r=0.08$ et $r=0.23$ non recuit et recuit à 1100°C pendant 3h.

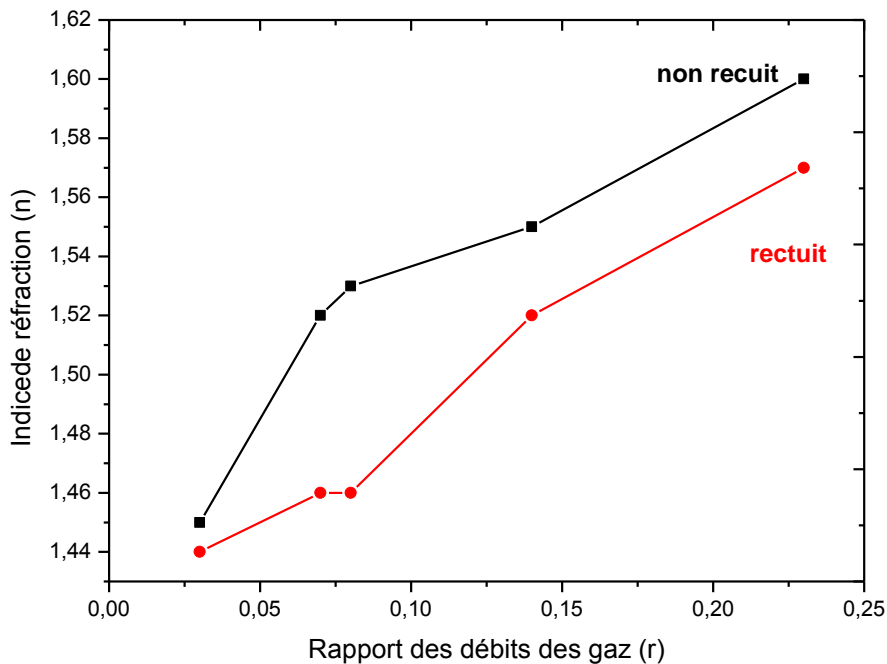


Figure III.15 : Evolution de l'indice de réfraction des films SiO_xN_y après un recuit à $1100^\circ\text{C}/3\text{h}$.

En s'appuyant sur ces résultats, la diminution de l'indice de réfraction après recuit peut être attribuée à un réarrangement structural qui est dû à la désorption des atomes d'azote dans les films SiO_xN_y . Un comportement similaire a été également mis en évidence par Suzuki et Saito [45]. Les auteurs ont révélé que les liaisons Si-N dans un film SiO_xN_y peuvent être cassées et brisées à partir d'une température supérieure à 800°C ce qui provoque la libération des atomes d'azote de ces films. Cette hypothèse est confirmée par les valeurs obtenues des fractions volumiques présentes dans les couches SiO_xN_y recuites (voir figure III.16). En effet, la figure III.16 (a) montre que les films recuits possèdent une fraction volumique d'oxyde de silicium supérieure à 89 %, ce qui indique que ces films évoluent après le recuit vers une structure plus oxydée. D'autre part, la figure III.16 (b) montre que la fraction volumique du nitrure de silicium est presque nulle ($f_{\text{Si}_3\text{N}_4} < 0.5\%$) pour les échantillons déposés à $r \leq 0.08$. Ceci nous laisse supposer qu'il y avait une désorption presque totale des atomes d'azote de ces films. Quant aux échantillons déposés à $r=0.14$ et $r=0.23$, nous avons estimé une proportion de nitrure de silicium inférieure à 5 %. Bien que cette fraction volumique reste relativement très faible, cela reste tout de même une indication de la présence de certains atomes de nitrogène dans ces deux films. On peut

supposer que la faible quantité de nitrure de silicium est formée après un réarrangement des atomes O, N et Si, en formant le nitrure de silicium Si_3N_4 .

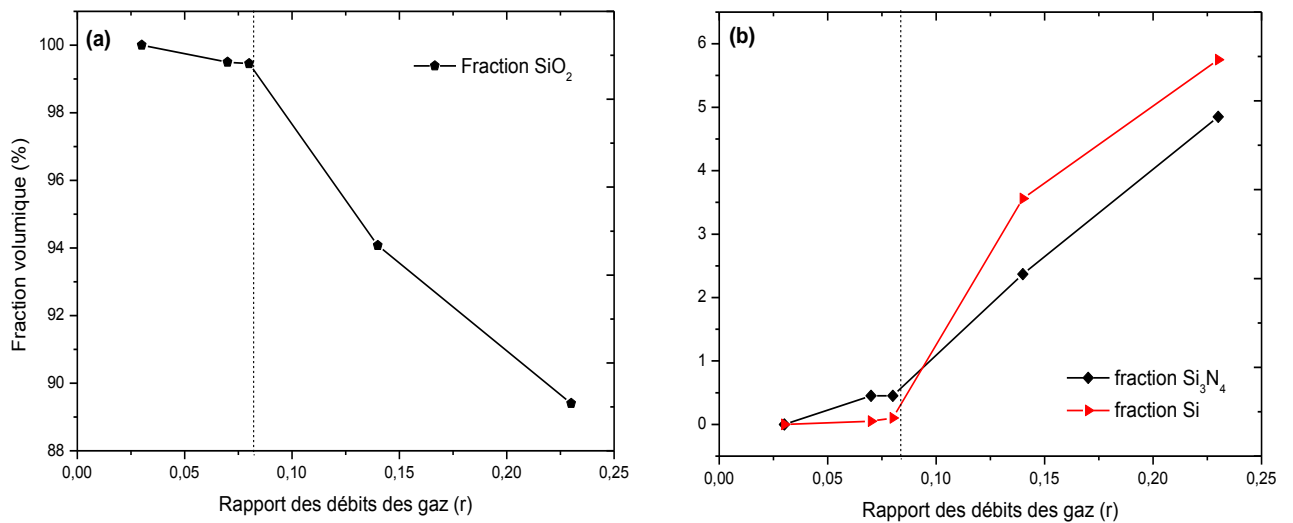


Figure III.16 : Comportement des fractions volumique SiO_2 , Si_3N_4 et Si après recuit à $1100^\circ\text{C}/3\text{h}$.

La séparation de phases

Plusieurs travaux ont indiqué que le recuit thermique des films SiO_xN_y peut conduire à un phénomène de séparations de phases [16, 21]. En effet, les fractions volumiques obtenues par BEMA peuvent montrer que le recuit thermique réalisé accuse un phénomène de démixtion SiO_2 , Si_3N_4 et Si dans la structure des films SiO_xN_y . La figure III.16 révèle deux régions caractéristiques du comportement de phases séparées dans les films recuits selon le rapport des débits des gaz (r) :

La région 1 ($r : 0.03, 0.07$ et 0.08)

Cette région montre que les films recuits ont subi une transformation structurale qui semble similaire à celle de la silice SiO_2 ($f_{\text{SiO}_2} > 99\%$) libre en atomes de nitrogène ($f_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ tend vers 0) et ne possède pas de clusters de silicium ($f_{\text{Si}} = 0$).

L'absence de la phase de silicium dans l'échantillon déposé à $r=0.03$, qui correspond à la stœchiométrie avant recuit $\text{SiO}_{1.94}\text{N}_{0.04}$, est évidente du fait que la structure du réseau initial de ce film est presque oxydée ($x \sim 2$) et le manque d'atomes de silicium en excès n'a pas favorisé la formation de clusters dans ce film [46]. Hernández et al [47] ont suggéré que la densité des clusters de silicium formée par recuit thermique augmente lorsque l'indice de

stœchiométrie x des films SiO_x diminue. En effet, Zhenrui et al [48] ont obtenu, pour des conditions de recuit thermique identiques ($1100^\circ\text{C}/3\text{h}$), les mêmes résultats pour des structures SiO_xN_y contenant une faible quantité d'azote déposés par la technique LPCVD. Ils ont observé que l'opération de recuit a conduit à une formation des clusters de silicium avec une augmentation de l'indice de réfraction des films d'oxynitride de silicium. Si on adopte ce raisonnement, le recuit des deux échantillons déposés à $r=0.07$ et $r=0.08$ (qui correspondent respectivement à la stœchiométrie avant recuit $\text{SiO}_{1.58}\text{N}_{0.27}$ et $\text{SiO}_{1.54}\text{N}_{0.3}$) favoriserait préalablement la formation des clusters de silicium par précipitation, car ce sont des structures sous-oxydées qui possèdent une faible teneur en azote (environ 10%). Cependant, les résultats obtenus issus du modèle BEMA qui montre une diminution de l'indice de réfraction vers la valeur 1.46 (proche de la valeur du SiO_2) ainsi que l'absence de la fraction volumique de silicium (Si) montrent clairement que ces films ont été transformés en une structure SiO_2 avec une désorption totale du nitrogène et sans formation de clusters. L'absence des clusters de silicium dans ces films s'expliquerait par la faible teneur en silicium dans leur structure. Soulignons que l'estimation des concentrations atomiques des films natifs ou non recuits, a montré que la proportion du silicium est d'environ 34% qui est presque la même proportion trouvée dans la silice (Si 33%, O 66%). Ceci met en évidence que nous pouvons corréler la formation des clusters de silicium après recuit à la teneur initiale de silicium dans les films SiO_xN_y .

Région 2 ($r : 0.14$ et 0.23)

Contrairement aux films étudiés précédemment, le recuit thermique des structures avant recuit des films obtenus pour $r=0.14$ et 0.23 (dont les stœchiométries respectives sont $\text{SiO}_{1.43}\text{N}_{0.37}$ et $\text{SiO}_{1.26}\text{N}_{0.49}$) vise à entraîner une séparation de phases SiO_2 , Si_3N_4 et Si dans la structure de ces films. Nous avons pu voir que l'augmentation en teneur d'azote dans la structure initiale de ces films a favorisé la formation d'une faible quantité de nitrure de silicium Si_3N_4 (~5%) et la précipitation d'une faible quantité de silicium sous forme de clusters (~6%). Un comportement similaire de l'évolution des clusters de silicium a été également mis en évidence par Zhenrui et al [48], ils ont trouvé que l'incorporation de l'azote avec un taux relativement faible dans les films d'oxynitride de silicium a pour conséquence l'augmentation de la densité des clusters de silicium dans ces films. En revanche, Agustine et al. [49] ont suggéré qu'une présence significative des atomes d'azote empêcherait la séparation des phases après un recuit des films SiO_xN_y obtenus par PECVD. Par ailleurs, on peut corréler la faible diminution de l'indice de réfraction observée sur la

figure III.15 (l'indice passe respectivement de $n=1.55$ et 1.60 pour $r=0.14$ et $r=0.23$ avant recuit à $n=1.52$ et 1.57 pour les films recuits) à la formation des clusters de silicium plutôt qu'à une éventuelle incorporation des atomes d'azote.

3.8.2. Effet de la durée de recuit sur les propriétés optiques des films SiO_xN_y

Le temps de recuit est un paramètre important qui peut influencer sur le comportement des films SiO_xN_y . Après l'étude de l'effet du recuit pour la durée de trois heures nous avons constaté une forte désorption des atomes d'azote accompagnée d'une modification importante de la composition des phases dans les dépôts. Pour mieux comprendre l'effet de la durée de recuit nous avons procédé à un recuit de durée une heure en conservant la température de 1100°C . L'étude a été réalisée sur deux types d'échantillons déposés à $r=0.08$ ($\text{SiO}_{1.43}\text{N}_{0.37}$ à l'état natif) et $r=0.23$ ($\text{SiO}_{1.26}\text{N}_{0.49}$ à l'état natif).

Les propriétés optiques, l'épaisseur des films ainsi que leurs compositions obtenues par l'analyse ellipsométrique expérimentale et la modélisation BEMA, sont récapitulés dans le tableau III.6.

Tableau III.6 : Composition, indice optique et épaisseur des films déposés à $r=0.08$ et $r=0.23$ après un recuit à 1100°C durant 1 heure et comparaison avec les résultats après le recuit $1100^\circ\text{C}/3\text{h}$.

	Recuit $1100^\circ\text{C}/1\text{h}$					Recuit $1100^\circ\text{C}/3\text{h}$				
	f_{SiO_2} %	$f_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ %	f_{Si} %	n (830 nm)	d (nm)	f_{SiO_2} %	$f_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ %	f_{Si} %	n (830 nm)	d (nm)
r=0.08 ($\text{SiO}_{1.43}\text{N}_{0.37}$)	97.12	2.16	0.72	1.47	342	99.45	0.45	0.1	1.46	345
r=0.23 ($\text{SiO}_{1.26}\text{N}_{0.49}$)	77.34	18.47	4.19	1.62	394.5	89.4	4.85	5.75	1.57	390

La comparaison des données obtenues par le modèles BEMA de ces deux cas de recuits thermiques sur les deux échantillons étudiés permet de préciser le rôle qui pourrait être assigné au recuit thermique. En effet, on peut voir que pour l'échantillon déposé pour $r=0.08$ dont la stœchiométrie initiale, c'est-à-dire à l'état natif, est $\text{SiO}_{1.43}\text{N}_{0.37}$, il n'y a pas de différence notable entre les caractéristiques du film recuit durant 1 heure et 3 heures. Les

observations confirment qu'un recuit d'une heure est suffisant pour une désorption presque totale de l'azote dans cette couche. De plus, comme pour le recuit $1100^\circ\text{C}/3\text{h}$, nous n'avons pas assisté à une précipitation du silicium dans la structure de ce film.

Cependant, l'analyse des résultats obtenus après une heure de recuit du film obtenu pour $r=0.23$ ($\text{SiO}_{1.26}\text{N}_{0.49}$) montre clairement que la durée de recuit peut jouer un rôle significatif sur la configuration de cette structure. La présence des trois phases dans ces conditions de recuits laisse supposer qu'il y avait une démixtion ou séparation des trois phases SiO_2 , Si_3N_4 et Si. L'analyse des caractéristiques de cet échantillon permet de tirer trois constatations importantes d'après le tableau III.6 ci-dessous :

- On constate une augmentation de l'indice de réfraction de 1.60 (film non recuit, voir tableau III.5) à 1.62, alors que le recuit pendant trois heures a conduit à une diminution de l'indice de réfraction de 1.60 (film non recuit) à 1.57.
- La présence d'une fraction du nitrure de silicium $f_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ assez importante (18.47%) pour la durée d'une heure par rapport à celle trouvée dans le film recuit pendant trois heures (4.85%), alors qu'elle décroît nettement pour les deux recuits par rapport aux films natifs (26.50%, voir tableau III.5).
- la précipitation d'une quantité de silicium 4.19 % pour la durée d'une heure contre environ 6% pour le film recuit durant 3 heures.

Ces observations indiquent qu'un recuit durant une heure est suffisant en budget thermique pour que le phénomène de précipitation des atomes de silicium se manifeste dans cet échantillon obtenu pour $r=0.23$ correspondant à une stœchiométrie initiale $\text{SiO}_{1.26}\text{N}_{0.49}$. D'autre part, la diminution de la fraction volumique du Si_3N_4 dans ce film pour ce traitement thermique $1100^\circ\text{C}/1\text{h}$ montre qu'un recuit approprié permet de réduire, sans toutefois éliminer totalement, l'incorporation des atomes de nitrogène dans le dépôt. Par conséquent, l'augmentation de l'indice de réfraction habituellement liée à la présence à la phase Si_3N_4 est attribuable dans ce cas à la formation des clusters de silicium dans cette couche.

Au vu de l'ensemble des résultats obtenus sur cet échantillon $r=0.23$, nous pouvons conclure que le recuit thermique durant une heure subi par ce film a permis d'améliorer ses propriétés optiques à travers un accroissement de son indice optique lié à une augmentation de sa permittivité (contrairement au recuit $1100^\circ\text{C}/3\text{h}$) tout en conservant une quantité d'azote non négligeable. Ceci peut conduire a priori à considérer cette structure recuite

comme étant un bon candidat potentiel pour remplacer la silice stœchiométrique en tant qu'oxyde de grille pour améliorer les performances des transistors MOSFET submicroniques.

3.8.3. Analyse des couches SiO_xN_y par FTIR

Pour compléter les informations obtenues par l'analyse ellipsométrique des films SiO_xN_y recuits, nous avons étudié l'évolution des liaisons chimiques de ces films en utilisant la spectroscopie FTIR. Les spectres FTIR des films SiO_xN_y recuits à 1100°C pendant 3 heures sont représentés sur la figure III.17. Par comparaison aux spectres des films natifs (figure III.3) les spectres montrent que le pic principal des films recuits se déplace vers les forts nombres d'ondes jusqu'à 1078 cm^{-1} . D'autre part, aucun changement n'a été observé sur la position du pic caractéristique du mode de vibration de balancement (rocking) situé à environ 450 cm^{-1} . Par ailleurs, nous avons remarqué une augmentation en intensité de ces deux pics caractéristiques, à titre d'exemple, on peut voir sur la figure III.18 que l'intensité du pic principal pour le film élaboré à $r=0.14$ est passé après recuit de 0.28 à 0.49 u.a et de 0.026 à 0.12 u.a pour le second pic. Ces constatations indiquent que les films SiO_xN_y recuits ont subi un réarrangement structural.

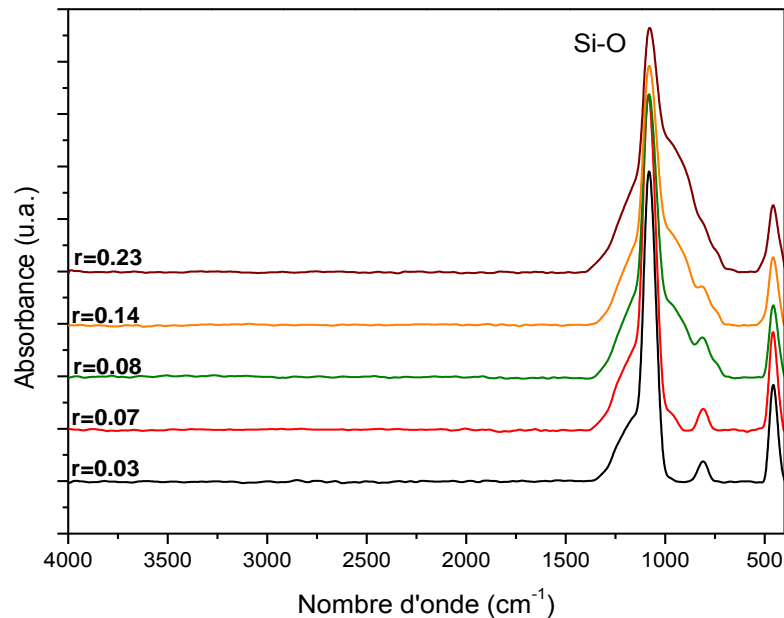


Figure III.17 : Evolution des spectres FTIR des films SiO_xN_y recuits à 1100°C durant 3 heures

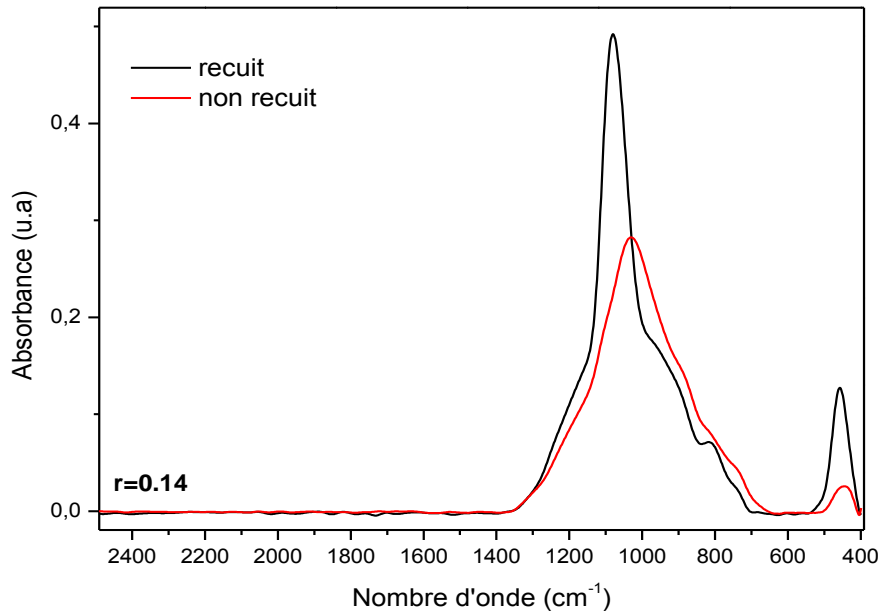


Figure III.18 : Comparaison entre les spectres FTIR du film SiO_xN_y déposé à $r=0.14$ avant recuit et après recuit.

Pour clarifier l'évolution des liaisons chimiques de ces films après le recuit thermique, nous avons procédé à une déconvolution du pic principal afin de mettre en évidence les changements qui se sont manifestés dans les différents modes de vibrations. Soulignons que la déconvolution a été effectuée en utilisant la méthode de corrélation, décrite précédemment, entre le modèle BEMA et l'analyse FTIR.

La figure III.19 représente l'ensemble des résultats concernant les différents films étudiés, obtenus par déconvolution du pic principal des films SiO_xN_y recuits à $1100^\circ\text{C}/3\text{h}$. La déconvolution que nous avons menée sur les différents spectres FTIR montre que le pic associé au mode de vibration de l'élongation symétrique de la liaison Si-O s'est décalé jusqu'à 1078 cm^{-1} . Cette position spectrale est la même obtenue pour la silice thermique [36]. Le déplacement de ce pic est accompagné d'une diminution de la largeur à mi-hauteur FWHM. Pour tous les échantillons considérés, nous obtenons une valeur d'environ 63 cm^{-1} de la FWHM. Une telle estimation a déjà été rapportée par Nguyen et al. [50] qui ont trouvé que largeur à mi-hauteur du pic attribué au mode d'élongation symétrique de la liaison Si-O de la silice se situe autour de 65 cm^{-1} . Cette diminution de la FWHM révèle également une meilleure homogénéité et une réduction du désordre dans la structure après recuit des films SiO_xN_y [51]. L'ensemble de ces constatations justifierait que les films recuits se rapprochent d'une structure similaire à celle de la silice (SiO_2). Ces observations sont à corréler avec l'analyse BEMA précédente (paragraphe 8.1) et peuvent expliquer la

diminution de l'indice de réfraction après un recuit à 1100°C durant 3 heures qui a été attribuée à une oxydation plus importante de la structure ($f_{\text{SiO}_2} > 89\%$).

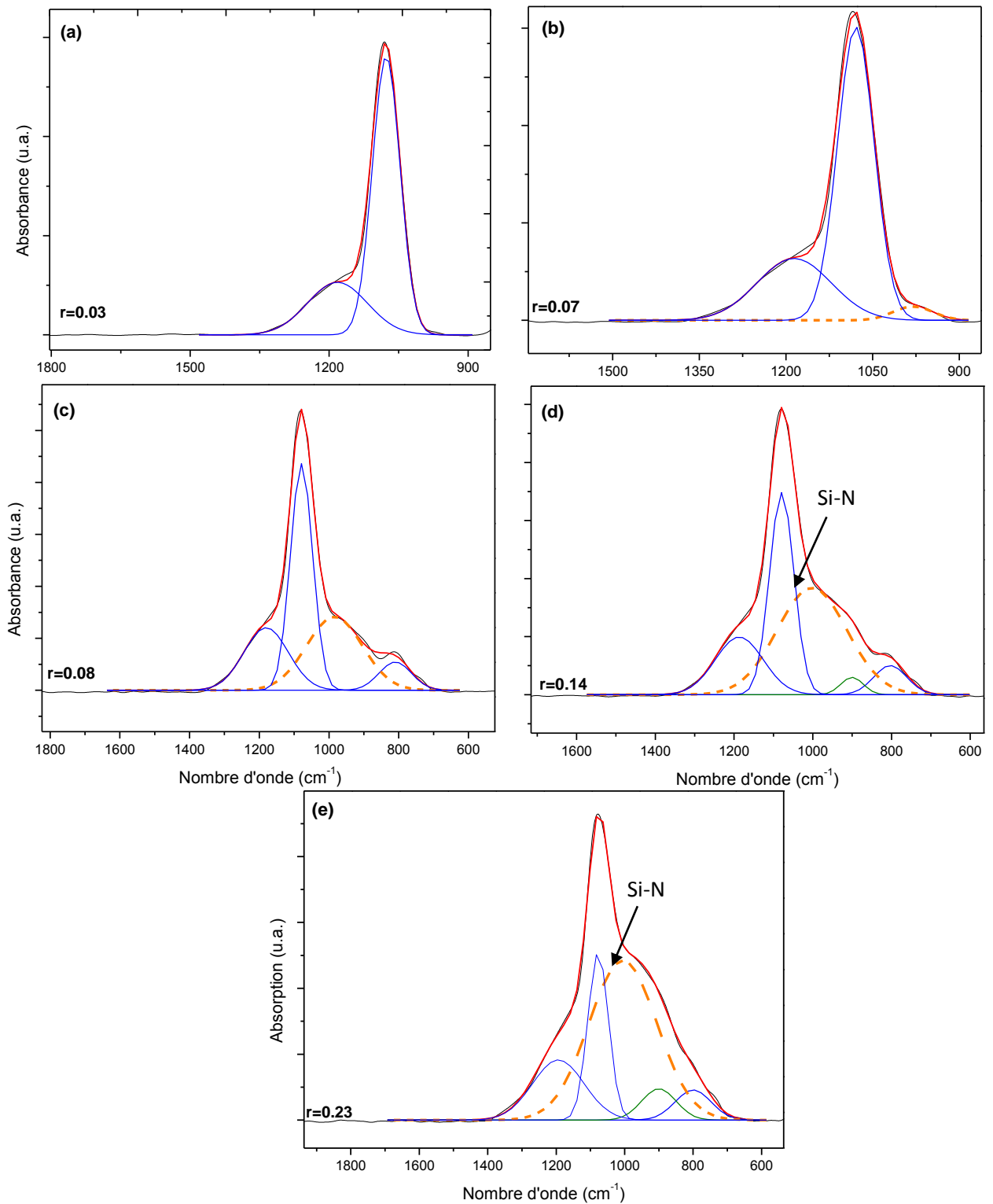


Figure III.19 : Evolution des modes de vibrations des liaisons formants le pic principal des spectres FTIR des films SiO_xN_y recuits à $1100^\circ\text{C}/3\text{h}$ pour r variant de 0.03 à 0.23.

3.8.3.1. Comportement de l'azote après recuit

L'analyse ellipsométrique que nous avons effectuée dans le paragraphe précédent, au moyen de la théorie des milieux effectifs de Bruggeman BEMA, nous a permis de suggérer que les atomes d'azote qui se trouvent au sein des films natifs et qui correspondent à un pourcentage atomique d'azote $[\text{N}] \leq 10\%$ ont été libérés lors du recuit thermique à $1100^\circ\text{C}/3\text{h}$. En effet, la déconvolution du pic principal des films recuits $r=0.03$, 0.07 et 0.08 montre qu'il y a une disparition du pic caractéristique de la liaison Si-N (figure III.19). Quant aux films recuits déposés à $r=0.14$ et 0.23 , les pics déconvolués présentent une très faible quantité de liaisons Si-N. La bande d'absorption caractéristique de cette liaison est détectable à environ 900 cm^{-1} .

Ces observations sont en bon accord avec les résultats obtenus par Bedjaoui et al [16]. Ces auteurs ont mis en évidence la disparition totale des liaisons Si-N des couches SiO_xN_y après un traitement thermique classique effectué à une température de 1000°C durant 1 heure.

3.8.3.2. Interprétation par FTIR de la séparation de phases dans les films SiO_xN_y après recuit

Après le recuit thermique, les spectres déconvolués ont montré la présence d'un nouveau pic d'absorption situé à environ 1000 cm^{-1} qui semble caractéristique de la séparation de phases dans les films SiO_xN_y recuits à 1100°C sous azote durant 3 heures. En effet, la figure III.19 montre clairement que l'intensité de ce pic (représenté en pointillés sur les figures b, c, d et e) augmente proportionnellement avec le taux de nitrogène dans ces films. Nous suggérons que cette bande d'absorption est liée à la séparation de phases SiO_2 et Si dans la structure SiO_xN_y recuite. Ces observations sont en accord avec les travaux de Halter et al qui mettent en évidence ce pic caractéristique [21]. Ces auteurs ont également observé cette bande d'absorption en étudiant la précipitation des atomes de silicium après le recuit dans une structure $\text{SiO}_{1.1}\text{N}_{0.25}$. Cette bande caractéristique correspond à la vibration d'élongation asymétrique des atomes d'oxygène dans leurs liaisons doubles avec les atomes de silicium [21, 52]. Par conséquent, on peut corrélérer l'évolution de ce mode de vibration à la séparation de phases et la précipitation des atomes de silicium dans les films SiO_xN_y recuits. Les paramètres de cette bande caractéristique sont résumés dans le tableau III.7.

Tableau III.7 : Position et largeur à mi-hauteur du pic associé à la vibration d'élongation asymétrique des atomes d'oxygène et pourcentage des atomes de silicium dans les films SiO_xN_y recuits à 1100°C durant 3 heures.

Echantillon	Position (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	f_{Si} %
r=0.03	/	/	/
r=0.07	980	63	0.05
r=0.08	990	160	0.1
r=0.14	1002	177	3.56
r=0.23	1000	199	5.75

Les résultats de la méthode de corrélation entre l'analyse FTIR et BEMA reportés dans le tableau ci-dessus nous laissent supposer que l'élargissement de la largeur à mi-hauteur au-delà de 170 cm^{-1} provient de la précipitation des atomes de silicium dans la structure des deux films recuits déposés à $r=0.14$ et $r=0.23$ possédant une structure initiale $\text{SiO}_{1.43}\text{N}_{0.37}$ et $\text{SiO}_{1.26}\text{N}_{0.49}$, respectivement.

Le déplacement du pic qui correspond au mode d'élongation symétrique de la liaison Si-O vers la position du pic identifié dans la silice SiO_2 (1078 cm^{-1}) ainsi que l'affaiblissement des liaisons Si-N, semblent être une indication de la séparation de phases entre le silicium Si et la silice SiO_2 . Ces observations ont été déjà rapportées par Bedjaoui et al [16] pour les films SiO_xN_y . Ces auteurs ont montré qu'un recuit classique à 1000°C pendant 1 heure conduit à une disparition des liaisons Si-N et à un déplacement du pic associé au mode d'élongation symétrique de la liaison Si-O, de 1019 cm^{-1} à 1074 cm^{-1} . De ce fait, ils ont révélé une séparation de phases SiO_2 et Si avec une formation de nanocristaux dans la structure SiO_xN_y . Par conséquent, on peut dire que le déplacement du pic d'élongation symétrique de la liaison Si-O dans les films SiO_xN_y peut indiquer une de séparation de phases entre SiO_2 et Si. De plus, conformément à d'autres travaux cités dans la littérature [21, 53], l'augmentation de l'intensité du pic caractéristique de la vibration de balancement (rocking) de la liaison Si-O, que nous avons nous-mêmes constatés, est une autre indication de la séparation des phases Si et SiO_2 .

3.9. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude des propriétés physico-chimiques des films SiO_xN_y . Cette étude concerne essentiellement la nature des liaisons chimiques et les phases

en présence dans les dépôts ainsi que le comportement de ces films après le traitement thermique.

En premier lieu, l'analyse FTIR a montré que les films d'oxynitride de silicium natifs (non recuits) sont constitués de liaisons Si-O et Si-N. Les spectres FTIR ont ainsi montré l'absence de l'hydrogène dans ces films. La déconvolution de la bande d'absorption prédominante des spectres FTIR nous a permis d'étudier qualitativement les différents modes de vibrations des liaisons Si-O et Si-N. Afin d'améliorer et d'apporter un sens physique à cette méthode mathématique, nous avons proposé une nouvelle démarche basée sur une corrélation des mesures FTIR avec le modèle de Bruggeman ou BEMA (Bruggeman Effective Medium Approximation) [26]. Cette nouvelle méthode met en évidence bien l'évolution des films d'oxynitride de silicium en fonction de l'incorporation des atomes d'azote. L'étude de la stœchiométrie des films SiO_xN_y nous a permis ensuite de valider notre méthode de déconvolution. La largeur à mi-hauteur FWHM et la position des pics obtenus par cette méthode ont été étudiées. Nous avons trouvé que l'incorporation des atomes d'azote a entraîné plus de désordre dans la structure des films SiO_xN_y . Le calcul des aires des pics a permis d'accéder à une estimation satisfaisante des concentrations atomiques ainsi qu'à la stœchiométrie des films SiO_xN_y . Nous avons constaté que la composition chimique et la structure des films élaborés sont fortement liées aux conditions de dépôt et particulièrement aux gaz précurseurs N_2O et NH_3 qui gouvernent, respectivement, la teneur en oxygène et en azote dans ces couches SiO_xN_y .

En second lieu, la dépendance en température des propriétés optiques et physico-chimiques a été mise en évidence. L'analyse ellipsométrique a montré qu'un recuit à une température de 1100°C durant 3 heures a conduit à une séparation de phases et une désorption quasi-totale des atomes d'azote dans la composition des films SiO_xN_y . L'emploi du modèle de BEMA, nous a permis une estimation de la proportion des atomes de silicium précipités dans les films recuits. Ces clusters sont formés grâce à une augmentation sensible en atomes de nitrogène dans ces films. D'autre part, nous avons trouvé qu'un recuit à 1100°C durant une heure d'une structure SiO_xN_y ayant des rapports atomiques $x \geq 1.61$ et $y \leq 0.25$ ($x = [\text{O}]/[\text{Si}]$ et $y = [\text{N}]/[\text{Si}]$) est suffisant pour libérer les atomes d'azote. Par ailleurs, cette durée de recuit est suffisante pour former des clusters de silicium dans une structure contenant une faible teneur de nitrogène, de type $\text{SiO}_{1.43}\text{N}_{0.37}$ ou $\text{SiO}_{1.26}\text{N}_{0.49}$. La corrélation entre l'analyse ellipsométrique et les mesures FTIR a montré que les films recuits ont une structure qui se rapproche de celle de la silice stœchiométrique SiO_2 . Notre étude a révélé

que le pic situé à environ 1000 cm^{-1} qui correspond à la vibration d'élongation asymétrique d'atomes d'oxygène dans sa liaison double formée avec le silicium est un indicateur de la séparation des deux phases SiO_2 et Si. Enfin, la position et la largeur à mi-hauteur FWHM peuvent être corrélées à la précipitation des atomes de silicium dans la structure de ces films.

Références Bibliographiques

- [1] J. Barbé, "Fabrication et caractérisation de nanocristaux de silicium encapsulés dans des matrices siliciées amorphes : rôle des interfaces et de la matrice sur les propriétés structurales, optiques et électriques," Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2013.
- [2] S. Benmhamed-Rebiai, "Etude et caractérisation des propriétés Physico-chimiques et électriques des films minces organosiliciés déposés par Plasma froids," Thèse de Doctorat d'Etat, Université Mentouri de Constantine, 2003.
- [3] 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.
- [4] A. R. Chauhan, A. D. Yadav, S. K. Dubey, and T. K. Gundu Rao, " Structural studies of silicon oxynitride layers formed by low energy ion implantation," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 266, pp. 1537-1541, 2008.
- [5] B. Semmache, M. Lemiti, C. Chanelibre, A. Sibai, B. Canut, and A. Laugier, "Silicon nitride and oxynitride deposition by RT-LPCVD," *Thin Solid Films*, vol. 296, pp. 32-36, 1997.
- [6] I. R. McKerracher, L. Fu, H. H. Tan, and C. Jagadish, "Thermal expansion coefficients and composition of sputter-deposited silicon oxynitride thin films," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 43, pp. 335104-8, 2010.
- [7] B. Majhi, C. Mahata, M. K. Hota, S. Mallik, T. Das, C. K. Maiti, and "Charge Trapping Property of RTN Grown Oxynitride Films On Strained-Si " in *2nd International Workshop on Devices and Semiconductor Technology*, 2009.
- [8] M. I. Alayo, I. Pereyra, W. L. Scopel, and 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, pp. 154–161, 2002.
- [9] J. Dupuis, E. Fourmond, J. F. Lelièvre, D. Ballutaud, and M. Lemiti, "Impact of PECVD SiON stoichiometry and post-annealing on the silicon surface passivation," *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 6954–6958, 2008.
- [10] D. Criado, I. Pereyra, and M. I. Alayo, "Study of nitrogen-rich silicon oxynitride films obtained by PECVD," *Materials Characterization* vol. 50, pp. 167-171, 2003.

- [11] J. Dupuis, E. Fourmond, D. Ballutaud, N. Bererd, and M. Lemiti, "Optical and structural properties of silicon oxynitride deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition," *Thin Solid Films*, vol. 519, pp. 1325-1333, 2010.
- [12] V. J. Kapoor, R. A. Tun, D. Xu, and R. S. Bailey, "MNOS Memory Technology with Oxynitride Thin Films " *IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology*, vol. 17, pp. 367-372, 1994.
- [13] G. Lucovsky, J. T. Fitch, D. V. Tsu, and S. S. Kim, "Atomic structure in SiO_2 thin films deposited by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition " *Journal of Vacuum Science & Technology*, vol. 7, pp. 1136 - 1144 1989.
- [14] Y. Cros, N. Jaffrezic-Renault, J. M. Chovelon, and J. J. Fombon., "Study of PECVD Silicon Oxynitride Thin Layers as ISFET Sensitive Insulator Surface for pH Detection " *Journal of Electrochemical Society*, vol. 139, pp. 507-511, 1992.
- [15] T. Kanata, H. Takakura, and Y. Hamakawa, "Preparation of composition-controlled silicon oxynitride films by sputtering; deposition mechanism, and optical and surface properties," *Applied Physics A*, vol. 49, pp. 305-311, 1989.
- [16] M. Bedjaoui and B. Despax, "Physico-chemical, structural and physical properties of hydrogenated silicon oxynitride films elaborated by pulsed radiofrequency discharge," *Thin Solid Films*, vol. 518, pp. 4142–4149, 2010.
- [17] E. Baclez, B. Mutel, O. Dessaux, P. Goudmand, J. Grimblot, and L. Gengembre, "Elaboration and study of an elastic hard Si-based coating obtained at room temperature from a far cold remote nitrogen plasma," *Thin Solid Films*, vol. 303, pp. 156-166, 1997.
- [18] S. H. Mohamed, "FTIR and spectroscopic ellipsometry investigations of the electron beam evaporated silicon oxynitride thin films," *Physica B*, vol. 406, pp. 211-215, 2011.
- [19] J. Rivory, "Characterization of inhomogeneous dielectric films by spectroscopic ellipsometry," *Thin Solid Films*, vol. 313-314 pp. 333-340, 1998.
- [20] B. Hallam, B. Tjahjono, and S. Wenham, "Effect of PECVD silicon oxynitride film composition on the surface passivation of silicon wafers," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 96, pp. 173–179, 2012.
- [21] A. M. Hartel, D. Hiller, S. Gutsch, P. Loper, S. Estrade, F. Peiro, B. Garrido, and M. Zacharias, "Formation of size-controlled silicon nanocrystals in plasma enhanced chemical vapor deposition grown $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{SiO}_2$ superlattices," *Thin Solid Films*, vol. 520, pp. 121–125, 2011.

- [22] P. Temple-Boyer, B. Hajji, J. L. Alay, J. R. Morante, and A. Martinez, "Properties of SiO_xN_y films deposited by LPCVD from $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}/\text{NH}_3$ gaseous mixture," *Sensors and Actuators*, vol. 74, pp. 52–55, 1999.
- [23] R. Radoi, C. Gherasim, and M. Dinescu, "Characterisation of laser ablated silicon oxynitride thin films," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 286, pp. 309-312, 1999.
- [24] A. Morales, J. Barreto, C. Dominguez, M. Rieraa, M. Aceves, and J. Carrilloc, "Comparative study between silicon-rich oxide films obtained by LPCVD and PECVD," *Physica E*, vol. 38, pp. 54-58, 2007.
- [25] L. S. Patil, R. K. Pandey, J. P. Bange, S. A. Gaikwad, and D. K. Gautam, "Effect of deposition temperature on the chemical properties of thermally deposited silicon nitride films," *Optical Materials*, vol. 27, pp. 663-670, 2005.
- [26] B. Kaghouche, F. Mansour, C. Molliet, B. Rousset, and P. Temple-Boyer, "Investigation on optical and physico-chemical properties of LPCVD SiO_xN_y thin films," *European Physical Journal- Applied Physics*, vol. 66, pp. 20301-6, 2014.
- [27] S. Fujita, N. S. Zhou, and A. Sasaki, "Composition and Chemical Bonds in Silicon Nitride by $\text{SiH}_4\text{-N}_2$ Gas Mixture Plasma CVD " *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 22, pp. L100-L102, 1983.
- [28] K. N. Hanamo, Y. Yamazaki, K., *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 23, 1984.
- [29] V. K. Tomar, D. S. Patil, and D. K. Gautam, "Deposition and characterization of SiON films using HMDS for photonics applications " *Semiconductor Science and Technology*, vol. 22, pp. 43–48, 2007.
- [30] A. Del Prado, E. San Andrés, I. Mártil, G. González-Diaz, and D. Bravo, "Optical and structural properties of $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ films deposited by electron cyclotron resonance and their correlation with composition," *Journal of Applied Physics*, vol. 93, pp. 8930-8938, 2003.
- [31] S. K. Sharma, S. Barthwal, V. Singh, A. Kuma, P. K. Dwived, B. Prasad, and D. Kumar, "PECVD based silicon oxynitride thin films for nano photonic on chipinterconnects applications," *Micron*, vol. 44, pp. 339-346, 2013.
- [32] A. Sassella, A. Borghesi, S. Rajas, and L. Zanotti, "Optical Properties of CVD-Deposited Dielectric Films for Microelectronic Devices," *Journal de Physique IV*, vol. 5, pp. 843-859, 1995.

- [33] M. G. Hussein, K. Wörhoff, G. Sengo, and A. Driessen, "Optimization of plasma-enhanced chemical vapor deposition silicon oxynitride layers for integrated optics applications," *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 3779-3786, 2007.
- [34] J. Finster, J. Heeg, and E. D. Klinkenberg, "Chemical and structural order in silicon oxynitrides by methods of surface physics," *Progress in Surface Science*, vol. 35, pp. 179-184, 1991.
- [35] W. Bohne, J. Rohrich, A. Schopke, B. Selle, I. Sieber, W. Fuhs, A. Del Prado, E. San Andres, I. Martil, and 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, pp. 237-245, 2004.
- [36] C. Sabathier, "Effets de l'irradiation dans une Perovskite : utilisation de cette matrice pour un conditionnement des actinides," Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud, 2003.
- [37] B. Hajji, P. Temple-Boyer, F. Olivie, and A. Martinez, "Electrical characterisation of thin silicon oxynitride films deposited by low pressure chemical vapour deposition," *Thin Solid Films*, vol. 354, pp. 9-12, 1999.
- [38] P. Temple-Boyer, "Nouveaux procédés d'obtention d'oxynitride de silicium " Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 1995.
- [39] J. C. Rostaing, Y. Cros, S. C. Gujrathi, and S. Poulain, "Quantitative Infrared characterization of Plasma Enhanced CVD Silicon oxynitride films," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 97&98, pp. 1051-1054, 1987.
- [40] E. Bustarret, M. Bensouda, M. C. Habrard, and J. C. Bruyere, "Configurational statistics in $\text{a-Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$ alloys: A quantitative bonding analysis," *Physical Review*, vol. 38, pp. 8171-8184, 1988.
- [41] M. Zacharias, T. Driisedau, A. Panckow, H. Freistedt, and B. Garke, "Physical properties of $\text{a-SiO}_x\text{:H}$ alloys prepared by dc magnetron sputtering with water vapour as oxygen source," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 169, pp. 29-36, 1994.
- [42] F. Rebib, "Etude structurale, optique et électrique de couches minces d'oxynitride de silicium déposées par pulvérisation cathodique radiofréquence réactive," Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, 2006.

- [43] J. Viard, E. Beche, D. Perarnau, R. Berjoan, and J. Durand, "XPS and FTIR Study Thin Films " *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 17, pp. 2025-2028, 1997.
- [44] F. H. P. M. Habraken and A. E. T. Kuiper, "Silicon nitride and oxynitride films " *Materials Science and Engineering*, vol. R12, pp. 123-175, 1994.
- [45] M. Suzuki and Y. Saito, "Structural stability of ultrathin silicon oxynitride film improved by incorporated nitrogen," *Applied Surface Science*, vol. 173, pp. 171-176, 2001.
- [46] M. Ficcadenti, N. Pinto, L. Morresi, G. Ferblan, M. Carrada, and A. Slaoui, "Si Nanocrystals Embedded in a Silicon Oxynitride Matrix " *Nanomaterial and Nanotechnology*, vol. 1, pp. 1-7, 2011.
- [47] S. Hernández, P. Miska, M. Grün, S. Estradé, F. Peiró, B. Garrido, M. Vergnat, and P. Pellegrino, "Tailoring the surface density of silicon nanocrystals embedded in SiO_x single layers," *Journal of Applied Physics*, vol. 114, pp. 233101-6, 2013.
- [48] Y. Zhenrui, M. Aceves, J. Carrillo, and R. López-Estopier, "Charge trapping and carrier transport mechanism in silicon-rich silicon oxynitride," *Thin Solid Films*, vol. 515, 2006.
- [49] B. H. Augustine, E. A. Irene, Y. J. He, K. J. Price, L. E. McNeil, K. N. Christensen, and D. M. Maher, "Visible light emission from thin films containing Si, O, N, and H " *Journal of Applied Physics*, vol. 78, p. 4020, 1995.
- [50] S. V. Nguyen, D. Dubuzinsky, D. Dopp, R. Gleason, and S. Fridman, " Plasma-assisted chemical vapor deposition and characterization of high quality silicon oxide films," *Thin Solid Films*, vol. 193-194, pp. 595-609, 1990.
- [51] N. Tomozeiu, "Effects of UV photon irradiation on SiO_x ($0 < x < 2$) structural properties," *Applied Surface Science*, vol. 253, pp. 376–380, 2006.
- [52] Z. Indutnyy, V. S. Lysenko, I. Y. Maidanchuk, V. I. Min'ko, A. N. Nazarov, A. S. Tkachenko, P. E. Shepeliavyi, and V. A. Dan'ko, "Effect of chemical and radiofrequency plasma treatment on photoluminescence of SiO_x films " *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, vol. 9, pp. 9-13, 2006.
- [53] K. Koukos, "Vers les sources optiques compatibles CMOS : corrélation entre élaboration et propriétés des nanocristaux de Si par LPCVD " Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2009.

Chapitre IV

Les films d'oxynitride de silicium en tant que
matériau de grille pour transistors MOSFET

Introduction

Après avoir étudié dans les chapitres précédents les propriétés optiques et physico-chimiques des oxynitrides de silicium, ce chapitre sera consacré à l'une des applications des films SiO_xN_y en microélectronique, à savoir l'étude d'une structure de transistor MOSFET submicronique à grille en oxynitride de silicium. Cette étude est basée sur la simulation du dispositif au moyen du logiciel TCAD-SILVACO à travers ses deux modules ATHENA et ATLAS. Nous commençons tout d'abord par la présentation de la structure, du principe et du régime de fonctionnement du transistor MOSFET. Puis, nous allons décrire les contraintes liées à miniaturisation de ces dispositifs et en particulier, les courants de fuite qui sont très sensible à la nature et à la qualité de l'isolant de grille. Ensuite, nous allons présenter les solutions technologiques pour remédier à ces contraintes afin de les utiliser dans la simulation des étapes technologiques du dispositif, et ce en utilisant le module ATHENA. Enfin, nous allons montrer par simulation ATLAS que l'introduction de l'oxynitride de silicium dans la structure de grille d'un transistor NMOS submicronique va améliorer les performances de ce dispositif.

4.1. Structure et principe de fonctionnement du transistor MOSFET

Le développement rapide de l'industrie de l'électronique s'est basé sur l'évolution de la densité d'intégration des transistors à effet de champ MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) dans une puce (processeurs, microcontrôleurs, etc.). La miniaturisation continue de ces dispositifs a permis une amélioration en termes de performances (notamment la fréquence de commutation) et de coût par fonction. Depuis 1965, la réduction d'échelle dans la technologie CMOS (Complementary Metal-Oxide-Semiconductor) est gouvernée par la loi dite de Moore [1]. Le co-fondateur de la société Intel, Gordon Moore, a prédit que le nombre de transistors intégrés sur une puce doublerait tous les 24 mois. La notion d'échelle des transistors MOSFETs est caractérisée par leur longueur du canal. En 1961, les longueurs de canal étaient d'environ 25 μm , et 5 à 10 dispositifs étaient intégrés par puce. Actuellement, les longueurs de grille dans les lignes de production sont de 32 jusqu'à 22 nm, où plus de 10^9 transistors MOSFET peuvent être intégrés par puce [2], offrant une performance supérieure avec un coût réduit par fonction. Les meilleurs processeurs disponibles sur le marché sont cadencés à une fréquence autour de 3,5 GHz avec une longueur de grille de 22 nm (Intel Core i7 4770K) [3]. Afin de suivre

le développement technologique et d'augmenter la fréquence de fonctionnement de ces dispositifs, l'organisme ITRS (the International Technology Roadmap for Semiconductors) prévoit d'ici 2016 des transistors MOSFETs avec une longueur du canal autour de 9 nm [4]. Parallèlement à la réduction de la longueur du canal, l'épaisseur d'oxyde de grille SiO_2 doit être réduite afin de diminuer les effets des canaux courts (Short Channel Effect SCE).

La réduction d'échelle de l'épaisseur d'oxyde de silicium SiO_2 à une épaisseur inférieure à 3 nm soulève des problèmes en termes de courant de fuite de grille induit par le passage des porteurs à travers l'oxyde de grille par effet tunnel, la diffusion des dopants et des impuretés ainsi que le claquage de l'oxyde de silicium.

Pour remédier à ce problème, les chercheurs ont envisagé de remplacer l'oxyde de silicium par un matériau de forte permittivité « high-k » tels que TiO_2 , ZrO_2 , Ta_2O_5 et HfO_2 [5]. Cette solution rend possible l'utilisation des films diélectriques plus épais en maintenant la capacité associée à une couche ultramince d'oxyde de silicium SiO_2 et en conséquence, permet d'augmenter la barrière tunnel. Cependant, ces matériaux présentent certaines limitations technologiques liées essentiellement à la mauvaise qualité d'interface avec le silicium Si, la faible stabilité thermodynamique sur silicium, ce qui les rend incompatibles avec les procédés technologiques standard de la fabrication des dispositifs microélectroniques [6].

L'oxynitride de silicium SiO_xN_y peut se présenter comme un matériau alternatif crédible en tant que matériau compatible avec la technologie standard du silicium. Ce matériau est caractérisé par une constante diélectrique relativement élevée (de l'ordre de 8.0) [7], une meilleure tenue au claquage par rapport à l'oxyde classique et une forte immunité contre la diffusion des dopants et d'impuretés [6, 8].

Pour étudier le rôle d'oxynitride de silicium SiO_xN_y en tant que matériau de grille il est important de connaître les principes de base de fonctionnement d'un transistor MOSFET.

Un MOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor-Field-Effect-Transistor, en français transistor à effet de champ) est un composant actif constitué d'un substrat semiconducteur sur lequel est développée une fine couche d'oxyde de silicium SiO_2 d'épaisseur t_{ox} . Dans d'autres structures MOS, le diélectrique de grille classique peut être couramment remplacé par le nitrure de silicium Si_3N_4 , et plus récemment par l'oxynitride de silicium SiO_xN_y et les matériaux dits « high-k ». Une couche conductrice (métal ou polysilicium) est déposée sur

l'oxyde de silicium pour former l'électrode de grille. Enfin, deux régions fortement dopées, appelées source et drain, sont formées dans le substrat de chaque côté de la grille (voir figure IV.1). Les rôles de ces derniers sont définis après que les tensions de polarisation soient appliquées. La région sur laquelle le potentiel appliqué le plus élevé est le drain, l'autre est la source qui est généralement à la masse [9]. La région entre les jonctions de source et de drain est appelée la région du canal, elle est définie par sa longueur L et sa largeur Z . Un MOSFET peut également être considéré comme un dispositif unipolaire car un seul type de porteurs circule dans la région du canal : les électrons ou les trous. On distingue alors deux types de dispositifs MOSFET : les transistors NMOS dont les zones source et drain type N sont reliés par un canal de conduction constitué d'électrons, et les transistors PMOS dont les zones source et drain type P sont reliés par un canal de conduction constitué de trous.

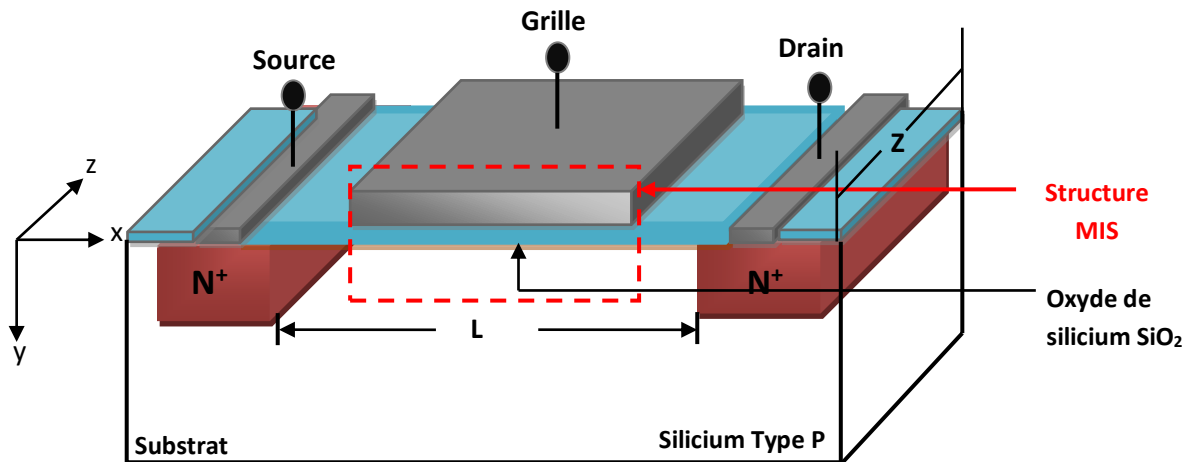


Figure IV.1 : structure d'un transistor n-MOSFET.

Sous l'effet d'une polarisation positive appliquée entre la grille et le substrat, un champ électrique dans le substrat va être généré afin d'atteindre l'inversion de population, c'est-à-dire de repousser les porteurs majoritaires (trous) loin de l'interface oxyde/semi-conducteur et d'attirer les électrons (porteurs minoritaires). Lorsque l'une des jonctions (source ou drain) est polarisée en inverse par une tension de drain V_D avec une tension V_G suffisamment positive appelée tension de seuil ($V_G \geq V_T$), un canal de conduction formé de charges mobiles va être créé à l'interface oxyde-semiconducteur et par conséquent un courant de porteurs minoritaires (électrons) peut circuler de la source au drain appelé courant de drain I_D . Ce type de transistors est connu sous le nom de transistor à

enrichissement (Normally-off) car le canal s'enrichit en porteurs minoritaires lorsqu'on applique sur la grille une tension positive.

Il est possible également de former un canal lors du processus de fabrication par pré-implantation, donc il existe un courant préalable qui circule entre la source et le drain lorsque $V_G=0$. Pour annuler ce courant et mettre le dispositif à l'état off (suppression du canal préformé) il faut appliquer une tension négative sur la grille ($V_G<0$), ce type de dispositifs s'appelle le transistor MOS à appauvrissement (Normally-ON). La variation du courant drain en fonction de la polarisation de la grille des deux modes de fonctionnement est représentée sur la figure IV.2.

Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser au transistor NMOS uniquement Normally-OFF.

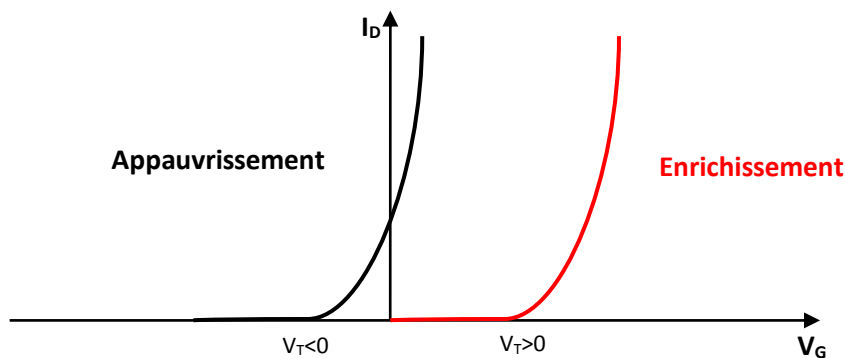


Figure IV.2 : caractéristique de transfert d'un MOSFET.

4.2. Régimes de fonctionnement du transistor MOSFET

Les propriétés électroniques d'un transistor MOSFET étant contrôlées par l'état de la capacité MIS (Métal-Isolant-Semiconducteur) située sous l'électrode de grille, nous allons donc nous intéresser à la structure de bandes de cet empilement. Le diagramme de bandes d'énergie d'une structure MIS est représenté sur la figure IV.3. Les bande E_c , E_v représentent respectivement le niveau d'énergie de la bande de conduction et la bande de valence. E_i est le niveau de Fermi intrinsèque. Le niveau de Fermi du semi-conducteur est

E_{Fsc} , et celui du métal est E_{FM} . E_g correspond à l'énergie de la bande interdite. $\Psi(y)$ est le potentiel électrostatique à l'abscisse y (profondeur y dans le substrat). Ψ_s est le potentiel de surface ou potentiel électrostatique à l'interface isolant/semiconducteur, c'est-à-dire le potentiel à $y=0$. Le potentiel de volume du semi-conducteur $q\phi_f$ s'exprime par l'écart entre le niveau de Fermi et le niveau intrinsèque.

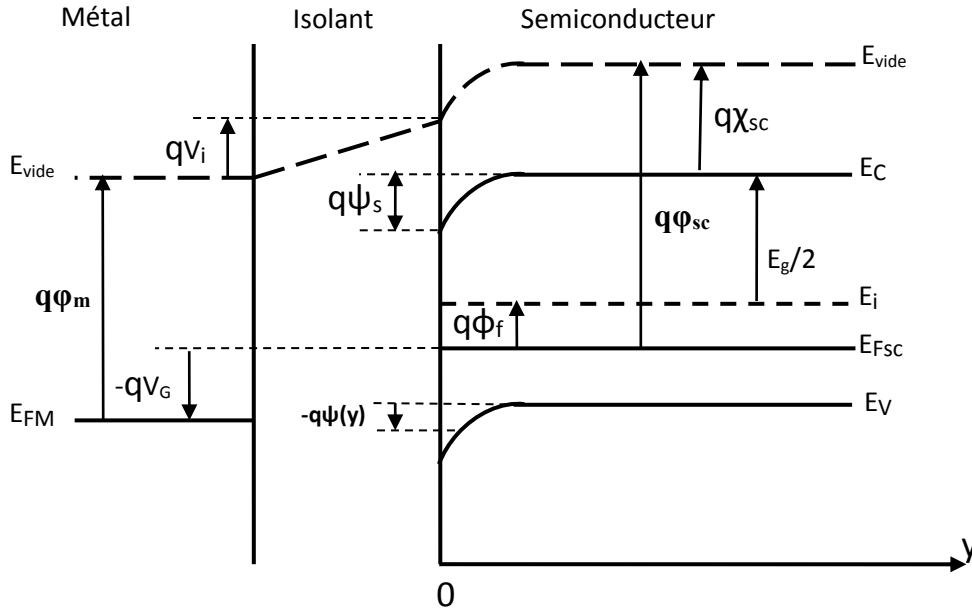


Figure IV.3 : Diagramme de bande d'une structure MOS à substrat de type P. ϕ_m est le travail de sortie du métal, ϕ_{sc} le travail de sortie du semiconducteur, χ_{sc} l'affinité électronique du semiconducteur et V_i la chute de tension dans l'isolant [10].

Dans le cas d'une structure MIS réelle les travaux de sortie du métal et du semiconducteur ne sont pas identiques. Comme on peut le voir sur la figure IV.3, il existe un décalage entre le niveau du vide entre le métal et le semiconducteur. La tension V_{FB} appelée la tension de bande plate est la tension qu'il faut appliquer entre la grille et le substrat pour que, d'une part, le décalage entre les niveaux du vide soit compensé, d'autre part, le potentiel de surface ψ_s soit nul. Les charges dans l'isolant ou dans l'interface isolant-semiconducteurs doivent être impliquées dans l'expression de la tension de bandes plates V_{FB} :

$$V_{FB} = \phi_{ms} - \frac{Q_f}{C_i} - \frac{1}{C_i} \int_0^{t_i} x (\rho_f(x) + \rho_m(x,t)) dx, \quad \phi_{ms} = \phi_m - \phi_{sc} \quad (IV-1)$$

où ϕ_{ms} est la différence entre les travaux de sorties entre le semi-conducteur et le métal, Q_f représente la densité de charges à l'interface isolant/substrat, $\rho_f(x)$ et $\rho_m(x,t)$ sont respectivement les densités de charges fixes et mobiles dans l'isolant et t_i est l'épaisseur de l'isolant. C_i est la capacité surfacique de l'isolant, elle est définie par le rapport entre la permittivité de l'isolant ε_i et son épaisseur t_i :

$$C_i = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_i}{t_i} \quad (IV-2)$$

ε_0 et ε_i sont respectivement la permittivité du vide et la permittivité relative de l'isolant.

Un transistor NMOS est passant lorsqu'un nombre suffisant d'électrons se trouve dans le canal de conduction de façon à mettre en contact électrique la source et le drain, c'est-à-dire $V_G \geq V_T$ [11]. L'expression de la tension de seuil pour un transistor MOS à canal-n est donnée par la relation suivante :

$$V_T = V_{FB} + \frac{|Q_{DEP}|}{C_i} + 2\phi_f \quad (IV-3)$$

Il existe principalement quatre régimes de fonctionnement du transistor MOSFET selon la polarisation de la grille.

Dans ce qui suit, nous allons présenter de façon succincte les différents régimes de fonctionnement de la structure MIS en donnant les expressions du courant de drain. Ces expressions sont rapportées de manière plus détaillée dans plusieurs travaux [9, 10, 12].

➤ **Régime d'accumulation** : $\psi_s < 0$ ($V_G < V_{FB}$)

Quand une tension de grille V_G appliquée sur la grille est négative et inférieure à la tension de bandes plates, le potentiel de surface Ψ_s est négatif, et ceci a comme conséquence une augmentation exponentielle de la densité des porteurs majoritaires (trous) à l'interface Isolant/Semi-conducteur. Une barrière de potentiel existe entre la source et le substrat empêchant les électrons de circuler de la source vers le drain. Le transistor est à l'état bloqué.

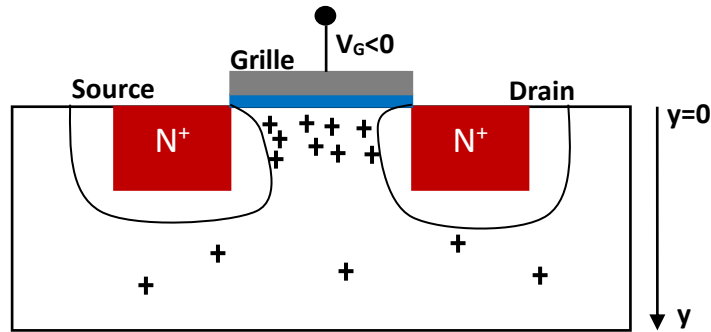


Figure IV.4 : Transistor NMOSFET en régime d'accumulation.

➤ **Régime de déplétion ou de désertion** : $0 < \psi_s < \phi_f$ ($V_G > V_{FB}$)

Lorsque V_G devient légèrement positive, le potentiel de surface ψ_s est positif ce qui conduit à repousser les porteurs majoritaires (trous) de l'interface vers le volume du substrat. Dans ce cas, la concentration en électrons augmente mais reste encore moins importante que celles de trous. Par conséquent, une zone de charge d'espace d'épaisseur W_d se forme dans la région proche de l'interface. L'absence de charges libres induit une capacité de déplétion (C_{DEP}) en série avec celle de l'oxyde et la charge par unité de surface dans la région allant de $y=0$ à $y=W_d$, appelée charge de déplétion (Q_{DEP}). Le transistor est toujours bloqué.

$$Q_{DEP} = -qN_a W_d = -\sqrt{2q\epsilon_{si}N_a\psi_s} \quad (IV-4)$$

où, ϵ_{si} est la permittivité du silicium, q la charge élémentaire et N_a est la concentration des atomes accepteurs (cm^{-3}).

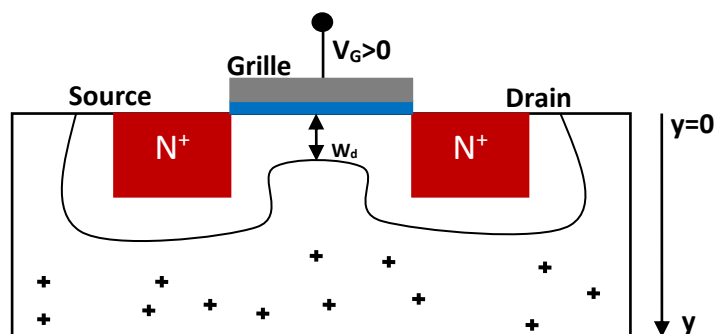


Figure IV.5 : Transistor NMOSFET en régime de déplétion.

➤ **Régime de faible inversion (ou sous le seuil):** $\psi_s < 2\phi_f$ soit $V_{FB} < V_G < V_T$.

Lorsque on applique cette à présent une tension V_G encore plus positive où $\psi_s = \phi_f$ la concentration en électrons libres à l'interface isolant/substrat égale la concentration de trous et prennent la valeur de la concentration intrinsèque n_i , la barrière de potentiel qui reste importante empêche les électrons de circuler entre la source et le drain. Dans le cas idéal en régime sous le seuil ($V_G < V_T$) le courant de drain I_D est nul, mais en réalité quelques électrons arrivent à franchir la barrière de potentiel par activation thermique qui sont à l'origine d'un courant de fuite appelé le courant sous le seuil [13]:

$$I_D = \mu_0 C_i \frac{Z}{L} \cdot \left(\frac{k \cdot T}{q} \right)^2 \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{qV_D}{k \cdot T} \right) \right) \cdot \exp\left(-\frac{q(V_G - V_T)}{n \cdot k \cdot T} \right) \quad (IV-5)$$

où μ_0 est la mobilité des électrons en faible inversion, Z et L sont respectivement la largeur et la longueur du canal (voir figure IV-1), q la charge élémentaire, k la constante de Boltzman, T la température et $n = 1 + \frac{C_{DEP}}{C_i}$ le facteur de substrat avec C_{DEP} la capacité de la couche de déplétion et C_i la capacité de l'isolant, ce facteur traduit l'effet de la couche de déplétion sur le courant.

➤ **Régime de forte inversion :** $\psi_s \geq 2\phi_f$ soit $V_G \geq V_T$

Lorsque on applique des polarisations de grille supérieures à la tension de seuil la concentration des porteurs minoritaires (électrons) devient plus importante que celle des majoritaires (trous), et donc un grand nombre d'électrons sera présent dans le canal. La densité de charges dans le canal de conduction est représentée par la charge d'inversion appelée Q_{inv} . Dans ce cas, le transistor devient alors passant.

$$Q_{inv} = Q_S - Q_{DEP} \quad (IV-6)$$

où Q_{DEP} et Q_S sont la charge de déplétion et la charge dans le semiconducteur, respectivement.

En fonction de la polarisation de drain deux régimes peuvent être distingués : un régime linéaire et un régime de saturation.

En régime linéaire, c'est-à-dire pour des faibles tensions de drain où $V_D < V_G - V_T$, la charge d'inversion varie linéairement le long du canal avec le champ électrique, car le canal constitué entre la source et le drain se comporte comme une simple résistance. Le courant de drain s'exprime comme suit :

$$I_D = \mu_{eff} C_i \frac{Z}{L} \left((V_G - V_T) V_D - \frac{V_D^2}{2} \right) \cong \mu_{eff} C_i \frac{Z}{L} (V_G - V_T) V_D \quad (IV-7)$$

Où μ_{eff} est la mobilité effective des électrons.

En remarque, d'après l'équation IV-7 ci-dessus que le courant de drain est proportionnel à la largeur du canal Z , à la capacité de l'isolant C_i et inversement proportionnel à la longueur du canal L . Donc l'augmentation du courant de drain doit passer par l'accroissement de la capacité de l'isolant (réduction de son épaisseur) et la diminution de la longueur du canal d'où l'intérêt du transistor MOSFET à canal court.

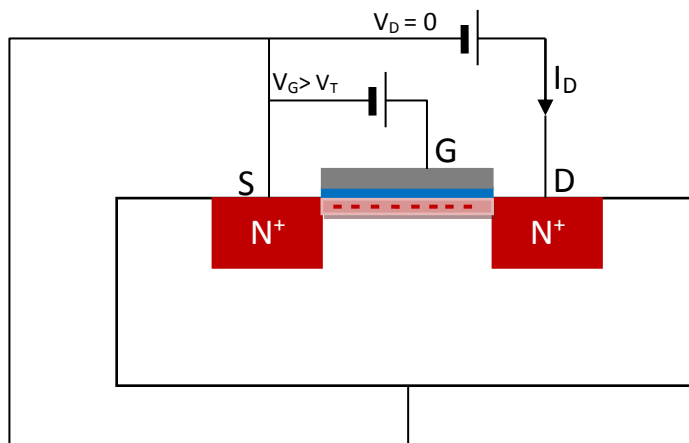


Figure IV.6 : Transistor NMOSFET en régime linéaire.

Pour la valeur de $V_D = V_G - V_T$, on se trouve dans le régime de saturation, il se crée un point de pincement où la charge d'inversion est proche de zéro près du drain. Lorsque $V_D > V_G - V_T$, le point de pincement se déplace vers la source et le courant de drain reste constant (courant de saturation) et égale à la valeur obtenue lorsque $V_D = V_G - V_T$. Dans ce cas, le courant de drain s'exprime comme suit :

$$I_{Dsat} = \frac{1}{2} \mu_{eff} C_i \frac{Z}{L} (V_{Dsat})^2 \quad \text{avec } V_{Dsat} = V_G - V_T \quad (IV-8)$$

où μ_{eff} est la mobilité effective des électrons et V_{Dsat} la tension de drain de saturation.

On définit le courant I_{ON} le courant de drain lorsque $V_G = V_D = V_{DD}$, et le courant I_{OFF} lorsque $V_G = 0$ et $V_D = V_{DD}$, où V_{DD} est la tension d'alimentation du dispositif.

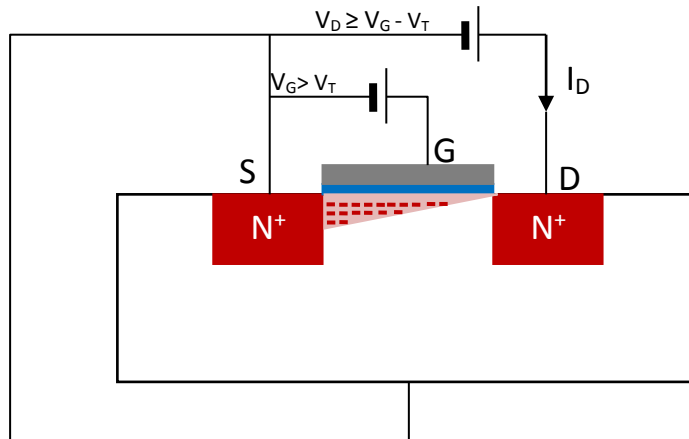


Figure IV.8 : Transistor NMOSFET en régime de saturation.

Le tracé du courant de drain en fonction de la tension de drain est montré ci-dessous :

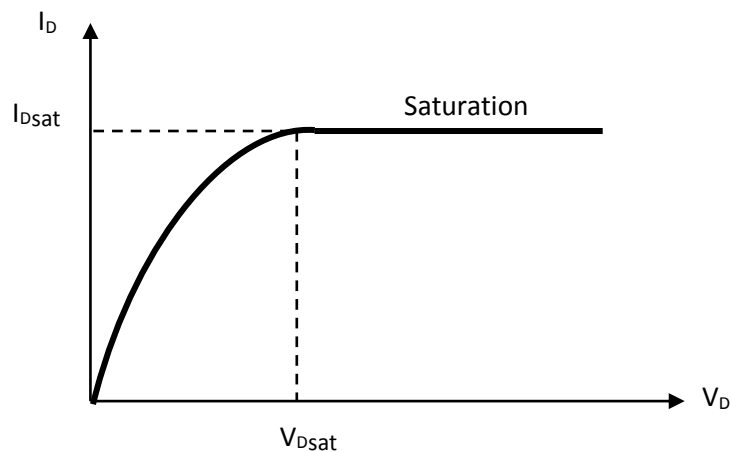


Figure IV-9 : Caractéristique $I_D(V_D)$.

Pour conclure, les équations IV-5, IV-7 et IV-8 montrent clairement que le courant de drain dépend directement de la géométrie du canal (largeur Z et longueur L) et de la capacité de l'isolant $C_i = \frac{\epsilon_0 \epsilon_i}{t_i}$ (ou $C_{ox} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{ox}}{t_{ox}}$ lorsque l'isolant de grille est l'oxyde de

silicium SiO₂). Par conséquent, comme nous l'avons mentionné précédemment, pour augmenter le courant de drain ainsi que les performances de ces dispositifs, la réduction de la longueur L du canal et l'épaisseur de l'isolant de grille sont indispensables.

4.3. Miniaturisation des transistors MOSFET

L'intérêt principal de la miniaturisation des transistors MOSFET à des dimensions submicroniques c'est d'arriver à intégrer le plus grand nombre de transistors sur une surface réduite (puce) afin d'augmenter la vitesse des circuits tout en diminuant leur coût et leur consommation. Cependant, cette miniaturisation impose de nouvelles contraintes technologiques et fait apparaître de nouveaux phénomènes physiques que nous ne pourrions plus négliger.

4.3.1. Contraintes liées aux effets des canaux courts : SCE et DIBL

Lorsqu'on réduit la longueur du canal des transistors MOSFET, les zones de charge d'espace (ZCE) qui s'établissent aux jonctions source/canal et canal/drain s'étendent principalement dans le canal en réduisant leur longueur effective. Pour des canaux ultra-courts, le canal peut être dominé par les extensions de ces ZCE. Par conséquent, une partie significative du canal n'est plus contrôlée par la polarisation de grille à cause de la diffusion latérale, ce qui entraîne alors un impact négatif sur les caractéristiques électriques de ces dispositifs [14]. Les effets de canal court SCE (Short Channel Effects) se présentent par un partage de charges entre la grille, la source et le drain conduisant à un abaissement de la barrière de potentiel entre la source et le drain. La conséquence c'est que l'inversion peut être atteinte pour des tensions de seuil plus faibles que pour des transistors à canal long, ce qui dégrade les performances du dispositif [5, 14]. L'abaissement de la tension de seuil est d'autant plus important pour de fortes polarisations de drain. Cet effet est connu sous le nom de DIBL (Drain Induced Barrier Lowering) [15]. En effet, lorsque le canal devient court, l'augmentation de la tension de drain tend à accroître l'épaisseur de la ZCE canal/drain (percement volumique) (voir figure IV.10). Un tel effet a comme conséquence d'abaisser encore plus la hauteur de la barrière de potentiel à la jonction source/substrat [13-15]. L'abaissement de la barrière de potentiel à cause des deux effets SCE et DIBL diminue la tension de seuil mais entraîne aussi une augmentation des courants de fuite à l'état bloqué I_{OFF} [11]. Il est important d'indiquer que le courant de fuite I_{OFF} doit être

maintenu le plus faible possible pour avoir une faible dissipation d'énergie du dispositif au repos.

Le rapport I_{ON}/I_{OFF} est un critère de performance pour le transistor MOSFET, pour améliorer les caractéristiques électriques de ces dispositifs il faut donc augmenter I_{ON}/I_{OFF} .

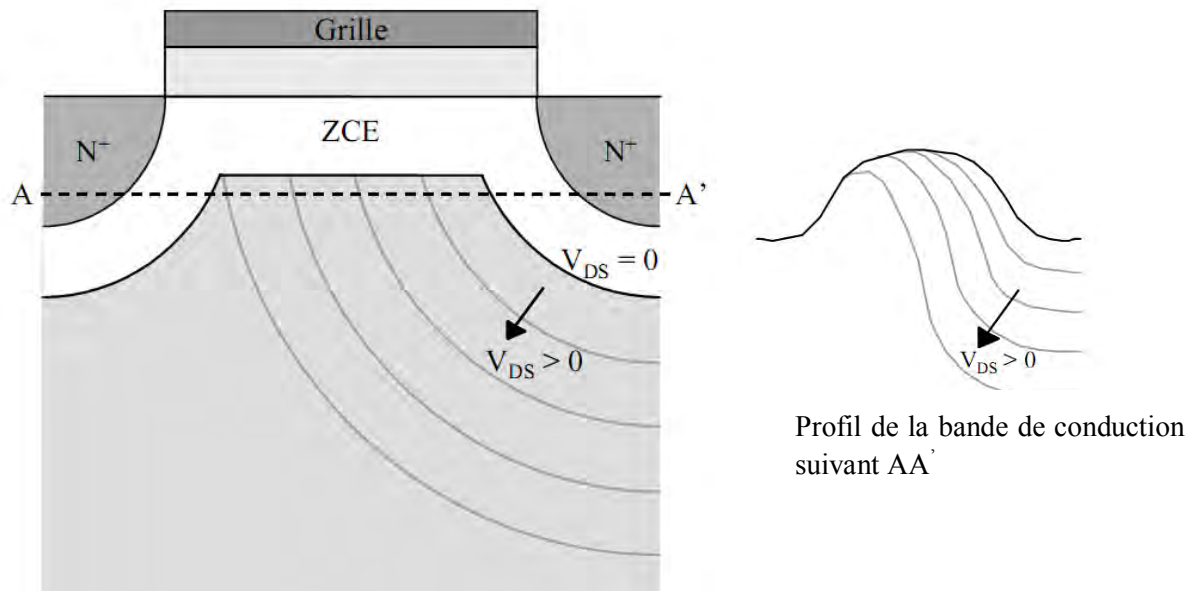


Figure IV.10 : effet de la polarisation de drain dans un transistor à canal court.

4.3.2. Contraintes liées à la réduction d'épaisseur d'oxyde de silicium

Dans une structure MOS classique à base de silicium, l'isolant est le dioxyde de silicium SiO_2 , comme nous l'avons mentionné au paragraphe 4.1 de ce chapitre.

Afin d'éliminer les effets des canaux courts ainsi de bien contrôler les charges dans le canal de conduction, il convient d'augmenter la capacité d'oxyde $C_{ox} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{ox}}{t_{ox}}$ et la réduction de l'épaisseur de l'oxyde est donc le seul moyen d'accroître la capacité C_{ox} . Pour les transistors submicroniques (longueur de grille L inférieure à 100 nm), l'épaisseur d'oxyde doit être de l'ordre de 1.5 nm [16]. D'autre part, la tension de grille est comprise dans une gamme de 0.8 à 1.2 V [4]. Cependant, pour ces nouvelles technologies, l'oxyde de grille avec des épaisseurs ultra-minces (< 2 nm) a montré ses limites physiques. En effet, les effets quantiques qui se manifestent à l'échelle nanométrique font apparaître d'importants

courants de fuite par effet tunnel [17]. L'augmentation de ces courants perturbe le fonctionnement des dispositifs MOSFET et remet en cause la possibilité d'augmenter le courant de drain I_D à partir de l'accroissement de la capacité d'oxyde C_{ox} .

Pour des épaisseurs d'oxyde de silicium SiO_2 inférieures à 2 nm, le courant de fuite à travers l'oxyde est dominé par la conduction tunnel. Selon le niveau de champ électrique appliqué on distingue deux mécanismes de conduction tunnel qui permettent aux porteurs de charge de traverser la couche isolante: la conduction tunnel directe (Direct Tunneling) [18] et la conduction tunnel Fowler-Nordheim (Fowler-Nordheim Tunneling FNT) [19]. Soulignons que pour l'ancienne génération de transistors MOSFET, le courant de grille est dominé par l'émission thermo-ionique [20].

4.3.2.1. Conduction par effet tunnel direct (DT)

Le courant tunnel qui s'observe pour des champs électriques faibles correspond à l'injection des électrons de la bande de conduction du substrat de silicium vers la bande de conduction de la grille sans entrer dans la bande de conduction de SiO_2 . La barrière de potentiel et la distance tunnel qui correspond à l'épaisseur de l'oxyde sont représentées sur la figure IV.11.

L'expression du courant direct est donnée comme suit [18] :

$$J(E_{ox}, t_{ox}) = \frac{A}{\left(1 - \sqrt{1 - \frac{qE_{ox}t_{ox}}{\phi_N}}\right)^2} E_{ox}^2 \exp\left(-\frac{B}{E_{ox}} \left(1 - \left(1 - \frac{qE_{ox}t_{ox}}{\phi_N}\right)^{\frac{3}{2}}\right)\right)$$

(IV-9)

Avec

$$A = 1.54 \cdot 10^{-6} \frac{m_{Si}}{m_{ox}} [AV^{-2}] \quad \text{et} \quad B = 6.83 \cdot 10^{-7} \sqrt{\frac{m_{ox}^*}{m_{Si}}} [Vcm^{-1}]$$

où E_{ox} est le champ électrique dans l'oxyde, t_{ox} l'épaisseur d'oxyde, ϕ_N la barrière énergétique de l'oxyde, q la charge élémentaire, m_{Si} la masse effective des électrons dans le silicium et m_{ox}^* la masse effective des électrons dans l'oxyde.

Cette expression montre clairement que le courant tunnel direct DT croît exponentiellement en réduisant l'épaisseur d'oxyde. Pour la même valeur du champ

électrique, ce courant est important pour $t_{ox} \leq 2$ nm et négligeable pour une épaisseur d'oxyde $t_{ox} \geq 6.5$ nm [18].

4.3.2.2. Conduction tunnel Fowler-Nordheim (FNT)

Un mécanisme de tunnel FNT correspond à une configuration de barrière triangulaire pour des forts champs électriques. Les électrons passent de la bande de conduction de l'électrode de la grille à la bande de conduction de l'isolant par effet tunnel [19, 21].

Selon le modèle de Fowler-Nordheim, le courant FNT des électrons est donné par la relation suivante [19] :

$$J(f_{ox}) = E_{ox}^2 C \exp\left(-\frac{D}{f_{ox}}\right) \quad (IV-10)$$

$$\text{Avec } C = \frac{q^3 m}{8\pi h m_{ox}^* \phi_N} \quad \text{et} \quad D = \frac{8\pi \sqrt{2m_{ox}^*} \phi_N^{3/2}}{3hq}$$

où m est la masse d'électron libre et h la constante de Plank.

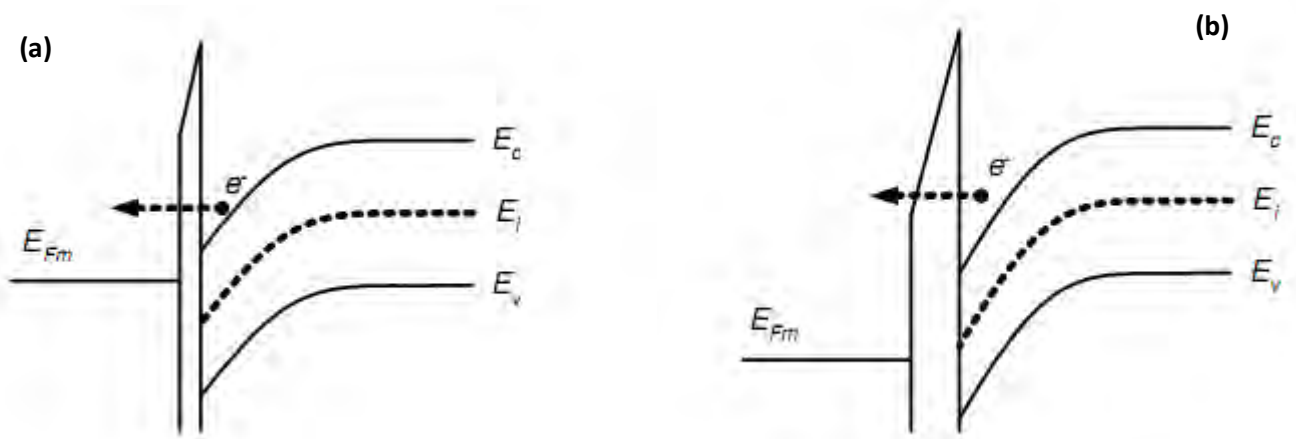


Figure IV.11 : Représentation de la conduction des électrons dans un isolant par émission tunnel directe (a) et Fowler-Nordheim (b).

4.3.3. Solutions technologiques pour la miniaturisation des MOSFET bulk (technologie planaire)

4.3.3.1. Optimiser le profil de dopage : Réduire les effets SCE et DIBL

Afin de contrôler les effets de canal court (SCE et DIBL cités au paragraphe 4.3.1), la première solution envisagée consiste à minimiser la charge de déplétion à proximité de la source et du drain. Pour cela, on implante, avant la formation des caissons source et drain, deux régions plus faiblement dopées dans le but d'avoir un profil de dopage graduel et progressif entre la source et le drain. Ces régions sont désignées sous le nom « Lightly Doped Drain » ou les régions d'extension de source et de drain « S/D extension » (voir figure IV.12) [22]. Ceci permet de réduire le champ électrique dans ces régions et donc de limiter l'injection des porteurs chauds aux forts champs électriques au voisinage de la jonction qui pourrait dégrader les performances des transistors MOSFET [23]. La deuxième astuce utilisée pour contrôler les effets des canaux courts consiste à réaliser un profil de dopage « rétrograde » sous la grille visant à augmenter localement le dopage du canal afin de limiter les extensions des ZCE source-substrat et drain-substrat et d'augmenter la barrière de potentiel avec le canal [13]. D'autre part, la réduction en profondeur des caissons source et drain ainsi que la formation des poches implantées ou « les halos » autour de ces caissons permettent également de diminuer les effets de canal court [5, 14].

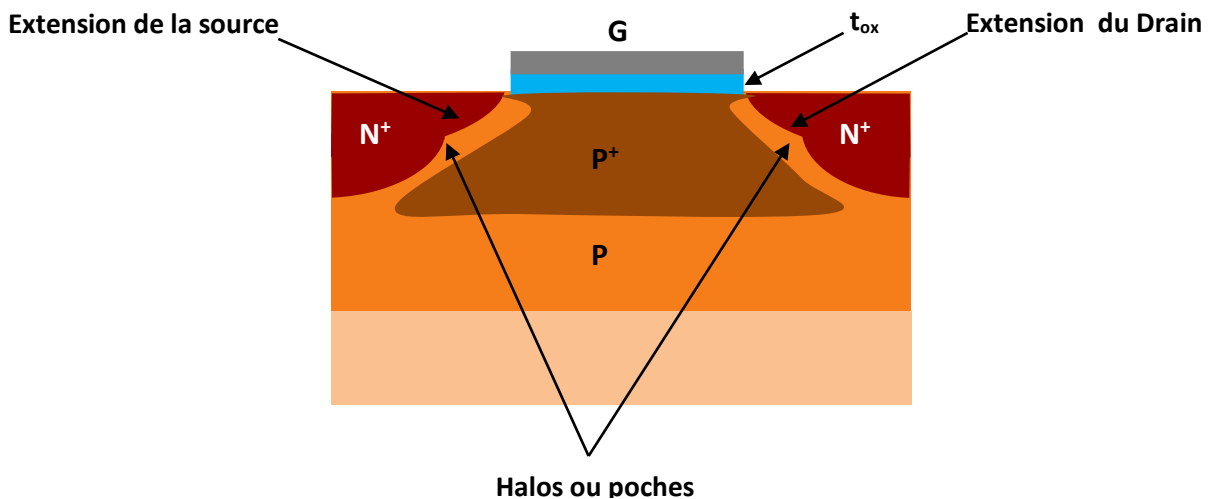


Figure IV.12 : Architecture NMOS bulk à dopage rétrograde de canal et halos autour des extensions de source et drain.

4.3.3.2. Remplacer l'oxyde de grille SiO₂ : Diminuer le courant tunnel

Afin d'assurer un bon contrôle électrostatique de la région du canal en maintenant la capacité d'oxyde C_{ox} importante, et de lutter efficacement contre les courants de fuite causés par des couches ultra-minces d'oxyde de grille, une solution judicieuse serait de remplacer l'oxyde de silicium SiO₂ par un isolant de permittivité plus élevée ($\epsilon_k > \epsilon_{SiO_2}$) et d'épaisseurs plus importante. Cette alternative permet donc d'obtenir la capacité physique équivalente à celle d'oxyde de silicium pour une épaisseur d'isolant t_{phy} plus grande. L'épaisseur physique est calculée à partir de la relation suivante [5] basée sur l'égalité $C_{phy}=C_{ox}$:

$$t_{phy} = \frac{\epsilon_k}{\epsilon_{ox}} t_{ox} \quad (IV-11)$$

ϵ_{ox} et t_{ox} sont respectivement la permittivité relative et l'épaisseur d'oxyde de silicium.

L'oxynitride de silicium SiO_xN_y, qui fait l'objet de notre étude, est l'un des matériaux utilisés dans les technologies MOSFET avancées en tant qu'isolant alternatif à l'oxyde de grille SiO₂ [22]. Dans le paragraphe suivant nous allons étudier par simulation le comportement électrique d'un transistor MOSFET submicronique à canal court et avec une couche mince d'oxynitride de silicium comme isolant de grille.

4.4. Simulation du comportement électrique d'un transistor MOSFET submicronique en utilisant l'oxynitride de silicium en tant qu'isolant de grille

Nous étudions dans cette partie le comportement physique et électrique d'un transistor NMOS (Metal-Oxynitride-Silicon) submicronique. Nous nous intéresserons plus particulièrement au rôle de l'oxynitride de silicium lorsqu'il est utilisé en tant qu'isolant de grille en le comparant à une structure MOS classique à base de l'oxyde SiO₂. Pour effectuer cette étude, nous avons utilisé l'environnement de conception assistée par ordinateur TCAD-SILVACO (Technology Computer Aided Design-Silicon Valley Corporation), ce logiciel est largement utilisé par les compagnies de la microélectronique dans le domaine de la recherche, du développement et de la conception des dispositifs. Il permet de modéliser le comportement physique et électrique des dispositifs avant leurs réalisations. Il peut fournir des informations précises sur les paramètres technologiques et leur impact sur les

performances électriques du dispositif qui sont souvent difficiles à obtenir expérimentalement.

Il est important de noter que la précision des simulations des dispositifs par le logiciel TCAD dépend de manière significative des données d'entrée et en particulier, les modèles choisis pour décrire le comportement physique et électrique de ces dispositifs.

Le TCAD-SILVACO comprend plusieurs modules de simulation tels que ATHENA, ATLAS, SSUPREME2, MERCURY et VWF. Dans cette étude, la simulation a été effectuée en utilisant les modules suivant :

- **ATHENA** : ce module permet de simuler les étapes de fabrication technologique et ainsi de rendre compte avec précision de la réalité des phénomènes physiques et des paramètres technologiques à prendre en compte dans les dispositifs électroniques (concentration des dopants, profondeurs de jonctions, etc.).
- **ATLAS** : ce module permet d'étudier le comportement et les caractéristiques électriques des dispositifs.

4.4.1. Simulation de la structure du transistor NMOS par ATHENA

Dans ce paragraphe, nous présentons la simulation technologique du dispositif constitué d'un transistor NMOS à étudier en utilisant l'outil ATHENA. Les dimensions de ce transistor ont été définies à partir de travaux cités dans la littérature [22, 24-27] (le schéma de la structure est représenté sur la figure IV.13). L'ensemble des paramètres technologiques tels que les profondeurs de jonctions, les doses et les énergies d'implantations ont été optimisés après plusieurs simulations. Nous avons choisis pour le transistor NMOS étudié une longueur de canal $L=22$ nm, réalisé à partir d'un substrat de silicium type P dopé bore (10^{15} cm⁻³) avec une orientation cristallographique <100>. Les étapes principales utilisées dans la simulation du procédé technologique sont présentées ci-dessous :

- **Implantation sous la grille** : Cette opération a pour but d'augmenter le dopage entre la source et le drain afin d'avoir un profil de dopage rétrograde (voir figure IV.14). Nous avons implanté une dose de bore de $5 \cdot 10^{14}$ at/cm² (dopant de type opposé à celui des caissons source et drain) avec une énergie de 10 keV. Le profil de dopage réalisé servira essentiellement pour ajuster la valeur de la tension de seuil souhaitée et la formation des poches (ou halos) autour de la source et drain. Cette opération

technologique va nous permettre de contrôler les potentiels des champs latéraux et éliminer les effets de canal court.

- **Dépôt de l'oxynitride de silicium** : nous avons déposé une couche d'oxynitride de silicium pour réaliser l'isolant de grille du transistor NMOS.
- **Grille en polysilicium** : la réalisation de la grille dans les structures submicroniques est un point critique, l'optimisation de cette partie du transistor va jouer un rôle significatif sur les paramètres électriques notamment la valeur de la tension de seuil. Nous avons choisi le polysilicium en tant que matériau de grille parce qu'il permet d'avoir un auto-alignement de la grille avec la source et le drain dans les procédés technologiques standard de la fabrication des dispositifs à base de silicium. D'autre part, le polysilicium fortement dopé bore a montré une efficacité pour réduire les effets de poly-déplétion (déplétion en électrons dans le polysilicium) qui réduisent la densité de charges dans le canal d'inversion [28]. En effet, nous avons optimisé une concentration de dopage au bore dans le polysilicium de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} .
- **Dépôt d'oxyde de pré-implantation** : Afin d'améliorer l'implantation dans les régions LDD (Lightly Doped Drain ou extensions Source-Drain) ainsi de protéger le polysilicium nous avons réalisé une couche mince d'oxyde de silicium avec une épaisseur de 100 nm.
- **Implantation des régions LDD** : Cette étape consiste d'introduire par implantation ionique un faible dopage aux extensions des source-drain (ou LDD). Ces régions sont indispensables pour réduire les effets de perçage volumique (extension des ZCE dans une zone profonde dans le substrat) et la diffusion latérale des porteurs, et permettent par conséquent de réduire les effets parasites des canaux courts [29]. La dose d'implantation utilisée pour la réalisation de ces régions est de l'ordre de 10^{13} at/cm^2 [14, 30]. En effet, pour la réalisation des régions LDD nous avons implanté une dose de $3.5 \cdot 10^{13} \text{ at/cm}^2$ de phosphore avec une énergie de 3 keV. La profondeur de jonction obtenue de ces régions est de l'ordre 17 nm.
- **Dépôt des espaceurs** : nous avons simulé le dépôt et la gravure d'un oxyde de silicium pour former des espaceurs de part et d'autre de la grille afin de protéger et d'éloigner les régions LDD lors de l'implantation ionique des caissons source et drain. Cette technique technologique permet également de contrôler la longueur de canal effective, garantissant un bon contrôle des effets canaux courts [31].
- **Implantation des caissons source et drain** : les caissons source et drain ont été réalisés par implantation ionique avec une dose d'arsenic de $1.5 \cdot 10^{14} \text{ at/cm}^2$ et une

énergie de 6 keV. Ensuite, un recuit thermique rapide à haute température RTA (Rapid Thermal Annealing) a été effectué pour permettre de définir les profondeurs de jonction, de réparer les défauts causés par l'implantation ionique, et d'activer les dopants. Les grandeurs technologiques de l'implantation ionique ont été optimisées afin d'avoir une forte concentration en surface (de l'ordre de 10^{20} at/cm³) et une faible profondeur de jonction (de l'ordre de 40 nm). La réduction des profondeurs de jonction des régions source et drain est un moyen efficace pour réduire le couplage capacitif avec le substrat, c'est-à-dire de minimiser la part de charge dans les régions de déplétion source/substrat et substrat/drain [22].

- **Dépôt des contacts métallique :** nous avons simulé le dépôt d'une couche de siliciure de cobalt avec une épaisseur de 20 nm. Ce dépôt a été suivi d'un recuit thermique pour réaliser les contacts source, grille et drain.

Le programme de simulation incluant le détail des différentes étapes de fabrications est donné dans l'annexe.

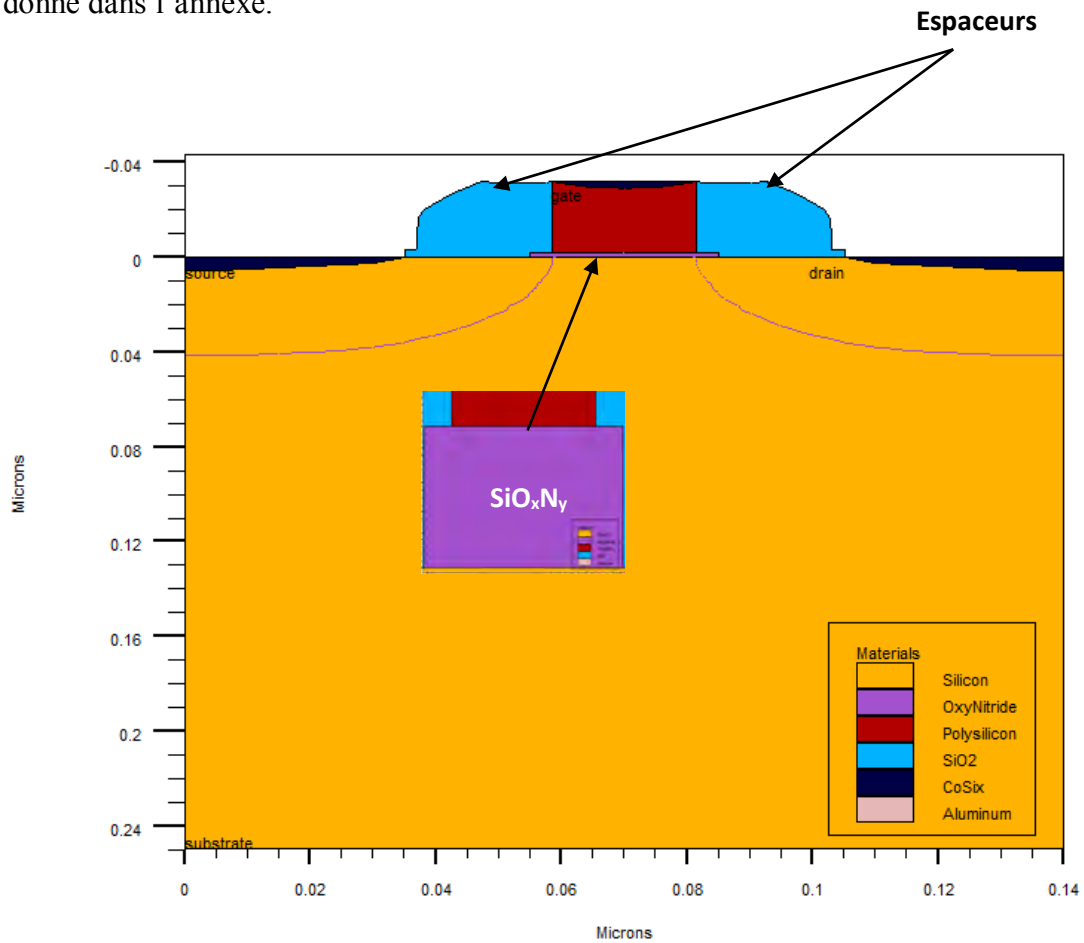


Figure IV.13 : Structure finale d'un transistor NMOS avec une longueur de grille $L=22$ nm.

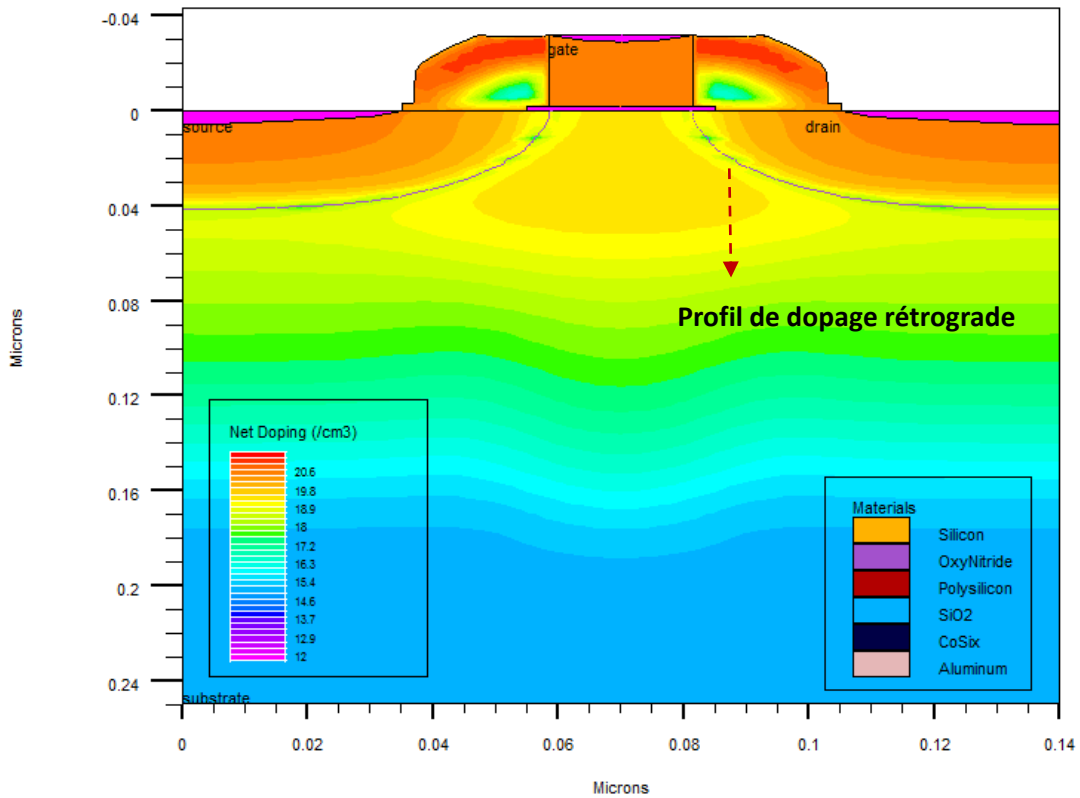


Figure IV.14 : Profil de dopage dans la structure du dispositif.

4.4.2. Simulation électrique par ATLAS

Dans cette partie, nous nous intéressons à la simulation des caractéristiques électriques du transistor NMOS réalisé sous ATHENA. L'outil désigné pour simuler le comportement électrique des dispositifs semi-conducteurs par SILVACO est le simulateur ATLAS. Cet outil permet de modéliser le fonctionnement d'un dispositif semi-conducteur par la résolution d'un ensemble d'équations différentielles partielles couplées (EDP) en utilisant des méthodes numériques non-linéaires appropriées. Il comprend une série de modèles physiques pour évaluer le comportement électrique des dispositifs tels que les modèles de transport de charges, les modèles spécifiques de la mobilité des porteurs dans la couche d'inversion, etc. Ces modèles peuvent être combinés pour une simulation d'une structure spécifique de dispositif.

Implémentation des modèles physiques

Pour pouvoir décrire correctement le comportement électrique d'un dispositif dans l'environnement ATLAS, il est très important de choisir les modèles physiques adéquats. En effet, pour rendre compte des phénomènes physiques et des effets de la réduction de la

géométrie qui se manifestent dans un transistor NMOS à canal court ($L=22$ nm), nous avons fait appel dans le programme de simulation aux modèles suivants :

- ✚ **Modèle BQP (Bohm Quantum Potential)** : ce modèle a été utilisé dans la simulation pour prendre en considération les effets quantiques (apparition des niveaux d'énergie discrets) qui se manifestent dans notre dispositif submicronique. Le modèle BQP permet de prévoir à la fois le confinement quantique et les courants de dérive-diffusion ainsi que les statistiques de Fermi-Dirac pour une structure 2D. Il est numériquement stable et indépendant des modèles de transport utilisés [32]. Selon le modèle BQP, la définition du potentiel quantique effectif provient d'une moyenne pondérée des potentiels quantiques de Bohm [32] :

$$Q_{eff} = -\frac{\hbar^2}{2} \gamma \frac{\nabla \left[M^{-1} \nabla (n^\alpha) \right]}{n^\alpha} \quad (IV-12)$$

où M représente le tenseur de la masse effective, γ et α sont les paramètres d'ajustement, n est la densité d'électrons par unité de volume, qui dépend des fonctions propres du système confiné, et ∇ permet de traiter les problèmes de non-équilibre. Ce paramètre est défini comme suit :

$$\nabla \equiv \sum_i f_i \nabla (R_i^2) \quad (IV-13)$$

où f_i est le facteur d'occupation de l'état i et R_i le module de la fonction d'onde de la particule.

- ✚ **Modèle de la mobilité des porteurs** : pour obtenir des résultats précis pour des simulations de transistor MOSFET, il est indispensable de prendre en considération la dégradation de la mobilité des porteurs dans la couche d'inversion (canal de conduction). En effet, lorsque les porteurs se déplacent de la source vers le drain, ils sont attirés vers la grille à l'interface Si/diélectrique par le champ électrique transversal (E_{trans}) formé entre la grille et le canal. L'attraction exercée sous l'effet du champ électrique donne lieu à des collisions inélastiques avec la rugosité de la surface à l'interface de l'isolant, les phonons et les charges parasites à proximité du canal (charges fixes dans l'oxydes, charges stockées sur les états d'interface et impuretés ionisées dans le substrat) avant que ces derniers n'atteignent le drain, ce qui réduit leurs mobilités et donc le courant de drain [18, 33]. Cette dégradation est

d'autant plus forte lorsqu'on réduit les dimensions du transistor MOSFET, notamment pour les épaisseurs très minces d'oxyde [22].

Ces effets sont traités dans l'ATLAS par trois méthodes distinctes [32]:

- Modèle de dégradation surfacique SURFMOB.
- Modèle de champ électrique transverse SHIRAHATA.
- Modèle spécifique de la mobilité de la couche d'inversion CVT, YAMAGHCHI et TASCH.

Dans cette étude nous avons utilisé le modèle de Lombardi (ref-ATLAS) (CVT) car il comprend tous les effets requis pour modéliser la mobilité des porteurs.

✚ **Modèle de Fermi-Dirac** : Les porteurs dans un réseau semi-conducteur à l'équilibre thermodynamique à une température T_L obéissent à la statistique de Fermi-Dirac. La probabilité d'occupation d'un état disponible d'énergie E par un électron est définie par [32]:

$$f_D(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT_L}\right)} \quad (\text{IV-14})$$

où E_F est l'énergie de niveau de Fermi et k la constante de Boltzmann.

✚ **Modèle Fowler Nordheim**: ce modèle est utilisé dans les simulations ATLAS pour décrire les effets de conduction tunnel liés à la réduction de l'épaisseur d'oxyde. Ce modèle est activé dans la simulation par FNORD dans la commande MODELS pour les électrons et FNHOLES pour les trous [32].

4.5. Résultats et discussion

4.5.1. Effet de la réduction de l'épaisseur d'oxyde de silicium sur les performances d'un transistor NMOS 22 nm.

Avant de présenter les résultats concernant l'étude d'un transistor NMOS à grille à base d'oxynitride de silicium, nous avons simulé le comportement du dispositif réalisé avec une grille (classique) en oxyde de silicium SiO_2 . Pour montrer les effets de la réduction de l'épaisseur d'oxyde de silicium sur les performances d'un transistor à canal court (22 nm)

nous avons mis en évidence l'évolution du courant de grille ainsi que la diffusion du bore (provenant de la grille en polysilicium) à travers l'oxyde SiO₂.

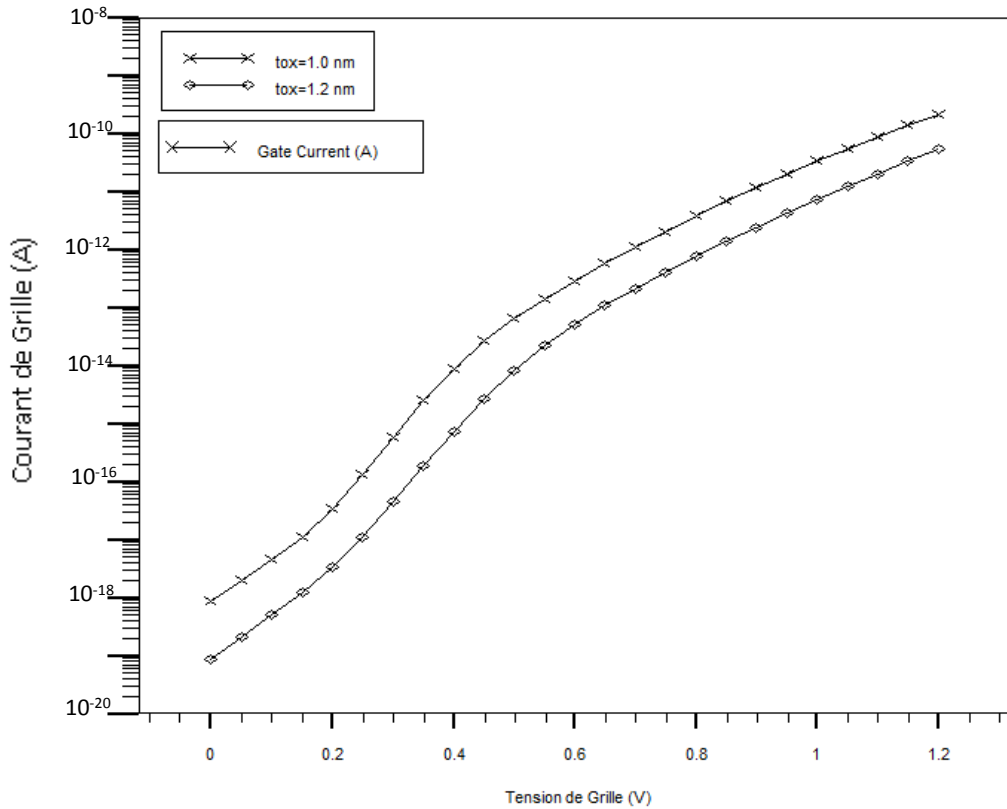


Figure IV.15 : Influence de l'épaisseur d'oxyde de grille sur le courant de fuite de grille I_G ($V_D=1.0$ V).

La figure IV.15 illustre la variation du courant de grille en fonction de la polarisation de la grille de deux transistors NMOS à grille en oxyde de silicium SiO₂ dont la différence est l'épaisseur de l'oxyde de grille ($t_{ox}=1.2$ nm et $t_{ox}=1.0$ nm). On peut voir que la réduction de l'épaisseur d'oxyde de silicium de 0.2 nm a conduit à une augmentation du courant I_G de $7.07 \cdot 10^{-12}$ à $3.31 \cdot 10^{-11}$ A. En effet, la faible barrière de tunnel de l'oxyde de silicium causée par la réduction de l'épaisseur d'oxyde favoriserait la création d'un chemin de conduction des électrons entre le canal d'inversion et la grille ce qui augmente consommation statique du dispositif [34]. Rappelons que la consommation statique d'un transistor MOSFET est définie par la relation suivante [15]:

$$P_{statique} = I_{fuite} V_{DD} = (I_G + I_{D,fuite}) V_{DD} \quad (IV-15)$$

où $I_{D,fuite}$ représente les courants de fuite du transistor à l'état bloqué.

Un autre phénomène qui est lié à la réduction de l'oxyde de grille, est celui de la diffusion des dopants de la grille en polysilicium fortement dopé bore vers le canal d'inversion à travers l'oxyde durant le recuit d'activation. Nous avons observé que la concentration du bore dans la région du canal augmente avec la réduction de l'épaisseur de l'oxyde de grille (voir figure IV.16). Cette diffusion affecte la fiabilité du dispositifs en fragilisant l'oxyde de silicium [18] et en augmentant les courants de fuite [4].

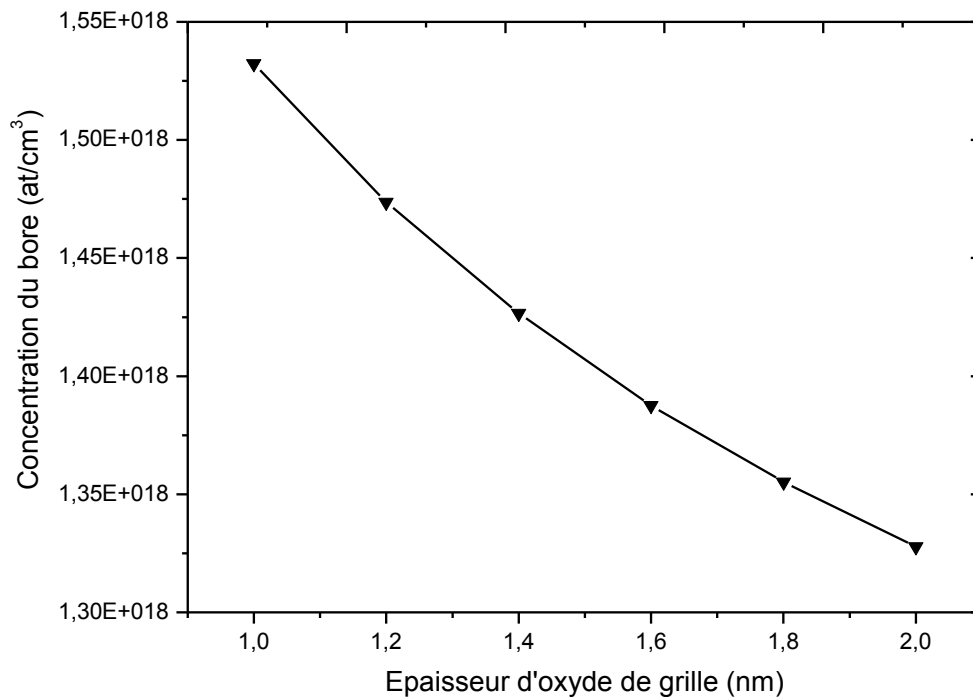


Figure IV.16 : Evolution de la concentration du bore dans l'oxyde de silicium SiO_2 .

4.5.2. Impact des oxynitrides de silicium sur les performances des transistors submicroniques

Pour mettre en évidence l'intérêt des oxynitrides de silicium lorsqu'ils sont utilisés en tant que matériau de grille, nous avons effectué une comparaison entre les caractéristiques électriques de deux transistors NMOS avec la même longueur du canal $L=22$ nm: un transistor NMOS à grille en oxynitride de silicium SiO_xN_y et un NMOS à grille à base d'oxyde de silicium classique SiO_2 .

L'épaisseur physique de l'oxynitride de silicium est optimisée à partir de l'équation IV-11 ($t_{phy} = \left(\frac{\epsilon_{oxynitride}}{\epsilon_{ox}} \right) t_{ox,eq}$) en utilisant l'épaisseur équivalente d'oxyde de silicium $t_{ox,eq}$ et la permittivité relative de l'oxynitride de silicium $\epsilon_{oxynitride}$ et celle du SiO₂ ϵ_{ox} .

Afin de maintenir la capacité C_{ox} associée à l'épaisseur équivalente d'oxyde de grille $t_{ox,eq} = 1.2$ nm, l'ajustement de la permittivité relative du SiO_xN_y $\epsilon_{oxynitride}$ issu de la variation du rapport entre les atomes d'oxygène et l'azote dans les films SiO_xN_y, (voir chapitres II et III) entre les valeurs extrêmes 3.9 (SiO₂) et 8.0 (Si₃N₄) [7] permet d'augmenter l'épaisseur physique de l'oxynitride de silicium t_{phy} dans une gamme allant de 1.2 à 2.3 nm.

Dans ces simulations nous avons représenté la variation de la teneur en azote dans ces films par l'augmentation de la constante diélectrique, vu que l'incorporation des atomes d'azote dans les oxynitrides de silicium entraîne un accroissement de la constante diélectrique de ces films [7].

4.5.2.1. Courant de fuite de grille $I_G(V_G)$

Le courant de fuite de grille est l'un des problèmes les plus critiques dans la fabrication des transistors submicronique. Ce courant est directement affecté par l'épaisseur d'oxyde de grille. L'oxynitride de silicium qui possède une permittivité relative supérieure à celle de la silice SiO₂ a été introduit dans la structure de la grille afin d'augmenter l'épaisseur physique de l'isolant de grille et par conséquent réduire les courants de fuites de grille. L'évolution du courant de fuite de grille en fonction de la polarisation de la grille pour les deux structures est illustrée sur la figure IV.17. Rappelons que les modèles utilisés dans la simulation pour décrire le courant de grille sont le modèle de Fowler-Nordheim et le modèle de confinement quantique BQP.

Nous avons appliqué une tension de polarisation de drain $V_D = 1.0$ V, qui correspond à la tension d'alimentation pour la technologie $L = 22$ nm [35]. On peut voir que l'augmentation de la polarisation de la grille implique une augmentation exponentielle du courant de fuite de la grille. Pour le NMOS à oxyde de silicium ($t_{ox,eq} = 1.2$ nm), le courant de grille augmente de $8.72 \cdot 10^{-20}$ A à $5.47 \cdot 10^{-11}$ A, quand la tension de grille passe de 0 à 1.2 V. En augmentant l'épaisseur physique du SiO_xN_y t_{phy} de 1.6 à 2.3 nm, nous avons remarqué une nette diminution du courant de fuite, il ne dépasse pas la valeur de $1.38 \cdot 10^{-13}$ A pour les mêmes polarisations de grille. Pour $t_{phy} = 2.3$ nm et à la tension d'alimentation

$V_{DD}=1.0$ V, nous avons obtenu un courant de fuite de grille $I_G=1.06 \cdot 10^{-20}$ A, soit une diminution d'environ huit décades par rapport au courant de grille du transistor NMOS à grille en oxyde de silicium ($I_G=7.07 \cdot 10^{-12}$ A). Cette diminution du courant de grille s'expliquerait par l'augmentation de la barrière tunnel.

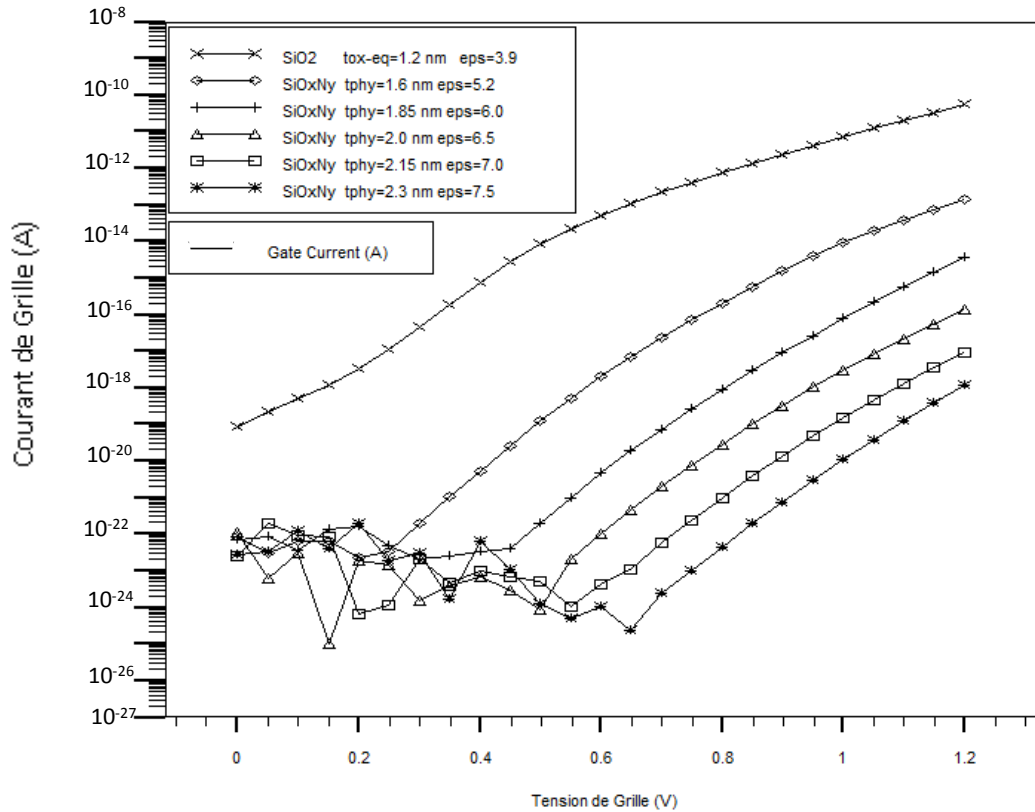


Figure IV.17 : Evolution du courant de fuite de grille en fonction de la tension de grille des structures NMOS à oxynitride et NMOS à oxyde de silicium.

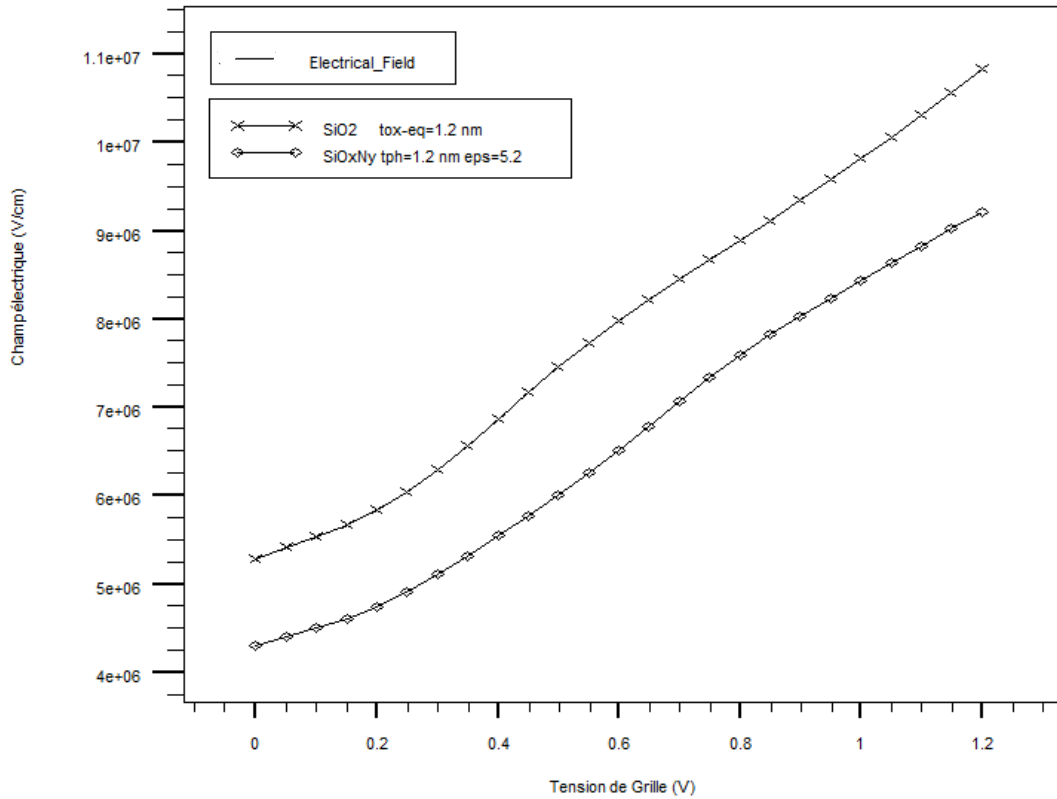


Figure IV.18 : Variation du champ électrique dans l'oxynitride de silicium et l'oxyde de silicium en fonction de la polarisation de grille.

La figure IV.18 montre la variation du champ électrique dans l'isolant de grille des deux transistors NMOS à oxynitride et NMOS à oxyde de silicium. Nous avons observé que le champ électrique augmente quasi-linéairement avec la tension de grille. Pour le NMOS à oxyde de silicium nous remarquons que le champ électrique local dans l'oxyde de silicium varie entre 5.28 et 10.83 MV/cm sur toute la gamme de polarisation. Pour une polarisation de 1.0V il est estimé à environ 9.81 MV/cm. Cette valeur est trop élevée par rapport aux valeurs requises pour le bon fonctionnement de ces dispositifs 4-5 MV/cm [29]. Au-delà de 6 MV/cm, le passage des porteurs dans une structure de la grille à base d'oxyde de silicium devient prépondérant ce qui conduit, d'une part, d'augmenter le courant de fuite de la grille, d'autre part, de générer des défauts jusqu'au claquage de l'oxyde et par conséquent de dégrader la qualité de l'oxyde de silicium ainsi que la fiabilité du dispositif [21].

En remplaçant l'oxyde classique SiO₂ de grille par une même épaisseur d'oxynitride de silicium SiO_xN_y, nous avons observé une diminution significative, mais pas encore suffisante, du champ électrique dans l'oxynitride de silicium ce qui explique la meilleure

tenue au claquage de cet isolant par rapport à l'oxyde classique. La diminution du champ électrique est attribuée à l'incorporation des atomes d'azote dans l'oxynitride de silicium.

Pour atteindre des valeurs adéquates du champ de claquage il est nécessaire de considérer des épaisseurs d'oxynitride plus importantes. En augmentant l'épaisseur de l'oxynitride de silicium t_{phy} correspondant à une épaisseur $t_{ox,eq}=1.2$ nm (relation IV-11), nous avons constaté que le champ électrique dans l'oxynitride de silicium peut être maintenu inférieur à la valeur 6 MV/cm pour des épaisseurs d'oxynitride de silicium supérieures ou égale à 2.0 ($\epsilon_{oxynitride} \geq 6.5$) comme indiqué sur la figure IV.19. Ceci est dû, d'une part, à la présence de l'azote dans les films SiO_xN_y , et d'autre part, à l'augmentation de l'épaisseur de l'oxynitride de silicium SiO_xN_y .

Les résultats obtenus permettent alors d'affirmer que la diminution du champ électrique dans l'oxynitride de silicium tend à réduire le courant de fuite de la grille, comme l'indique la figure voir figure IV.20, pour $V_D=1.0$ V, où nous constatons que le courant de fuite n'excède pas la valeur de $1.06 \cdot 10^{-20}$ A pour un champ de claquage 4.95 MV/cm.

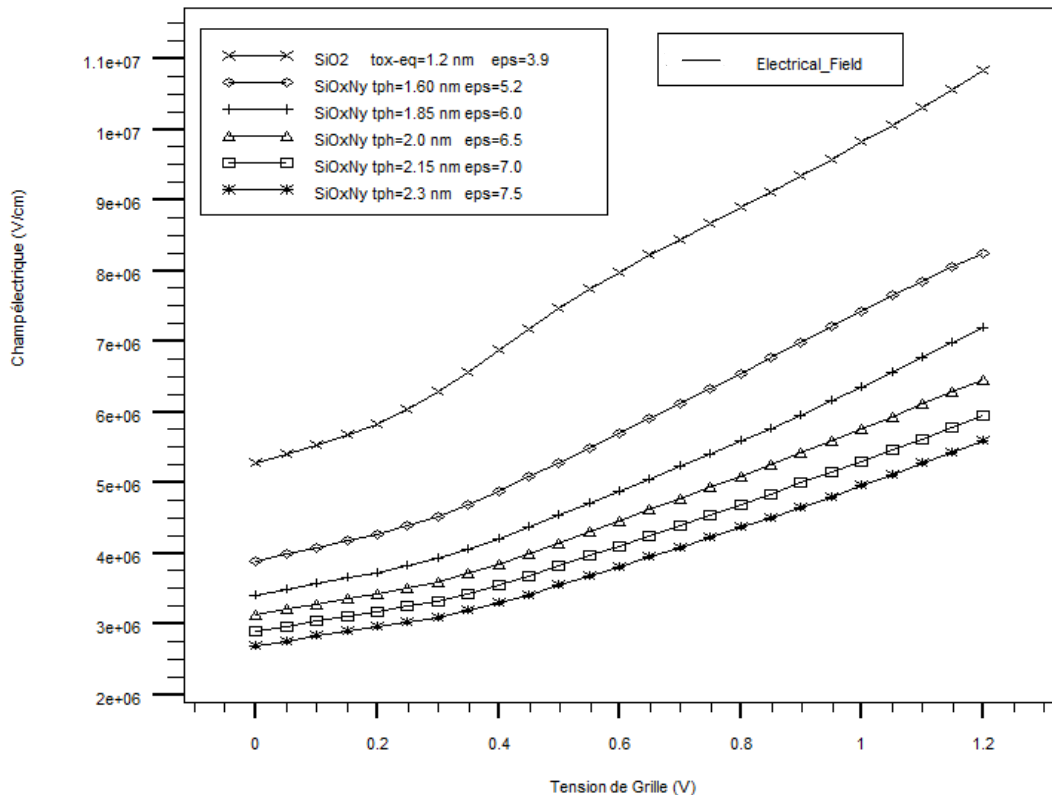


Figure IV.19 : Champ électrique dans l'isolant de grille des de structures NMOS à grille en oxynitride et oxyde de silicium.

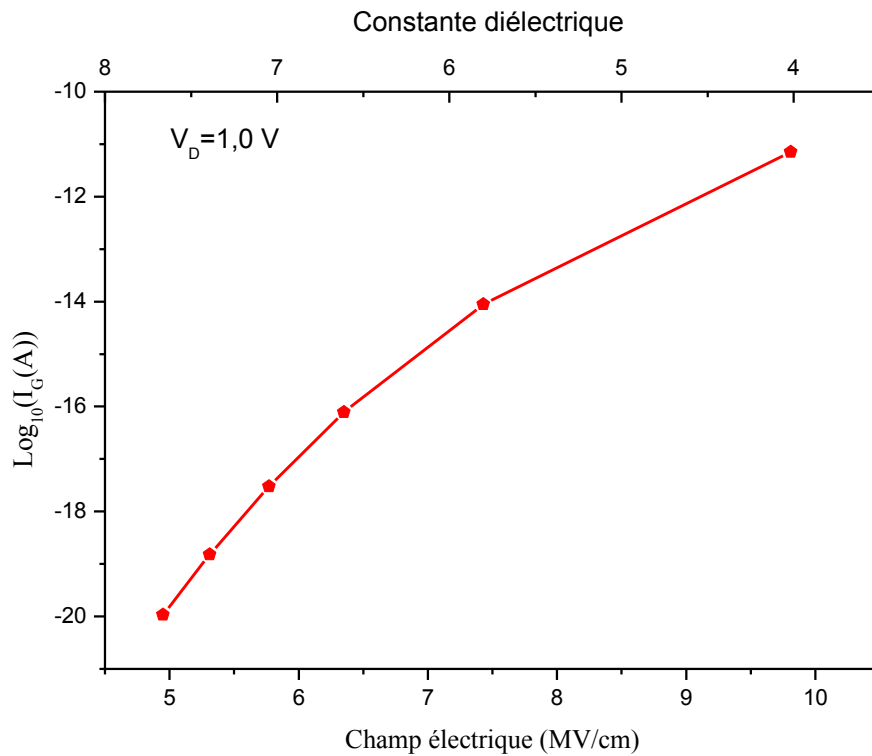


Figure IV.20 : Evolution du courant grille en fonction du champ électrique dans l'isolant de grille, pour $V_D=1.0 \text{ V}$.

4.5.2.2. Caractéristique $I_D(V_G)$

La figure IV.21 présente une comparaison entre les caractéristiques électriques $I_D(V_G)$ d'un transistor NMOS à grille en oxyde de silicium SiO_2 ($t_{ox,eq}=1.2 \text{ nm}$) et des transistors NMOS simulés à différentes épaisseurs d'oxynitride de silicium de grille $t_{phy} = 1.6, 1.85, 2.0, 2.1$ et 2.3 nm qui correspondent respectivement aux constantes diélectriques $\epsilon_{oxynitride} = 5.2, 6.0, 6.5, 7.0$ et 7.5 . Afin de mettre en évidence les caractéristiques de la région sous-seuil, la courbe IV.21 est représentée sur une échelle semi-logarithmique.

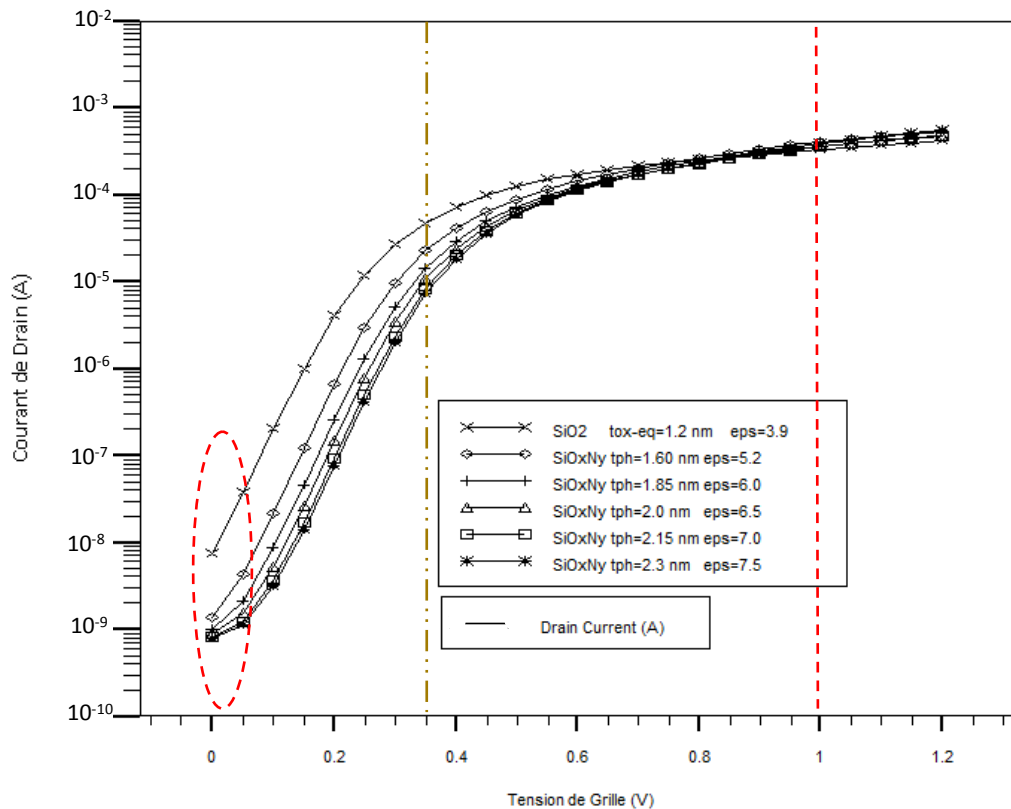


Figure IV.21 : Variation du courant de drain I_D en fonction de la tension de grille pour $V_D=1.0$ V.

Cette figure montre deux évolutions caractéristiques du courant de drain :

- **Lorsque $0 < V_G < 0.37$** : dans cette région le courant de drain augmente d'une manière quasi-linéaire avec la polarisation de grille, il est inversement proportionnel avec l'épaisseur d'isolant de grille. On peut voir que pour les deux structures à grille en oxyde de silicium et à grille en oxynitride de silicium, le courant de drain I_{OFF} (à $V_G=0$ V et $V_D=1$ V) n'est pas nul (contrairement au cas idéal). Ce courant est la résultante des courants de fuite de sous-seuil causé par la diffusion des électrons de la source vers le drain par activation thermique (effet DIBL) et des courants de fuite entre la grille et le drain induits par l'effet GIDL (Gate Induced Drain Leakage). La diffusion des dopants du polysilicium vers le canal à travers l'isolant de grille favoriserait la création des paires électrons/trous par effet GIDL et par conséquent l'augmentation des courants de fuite de sous-seuil [29, 36]. Cet effet devient plus important, d'une part, avec la réduction de l'épaisseur de l'isolant de grille [37],

d'autre part, avec l'augmentation de la polarisation de drain et la faible polarisation de grille.

La figure IV.22 ci-dessous montre l'évolution du courant de drain à l'état bloqué I_{OFF} en fonction de la constante diélectrique. Nous remarquons sur cette figure que l'augmentation de $\epsilon_{oxynitride}$ de 5.2 à 7.5 pour t_{phy} allant 1.6 à 2.3 nm a permis de diminuer le courant de fuite I_{OFF} de 7 à 0.6 nA/ μm cette diminution permet de réduire la consommation statique de ces dispositifs. Rappelons que l'augmentation de la constante diélectrique est liée à l'incorporation des atomes d'azote dans les couches d'oxynitride.

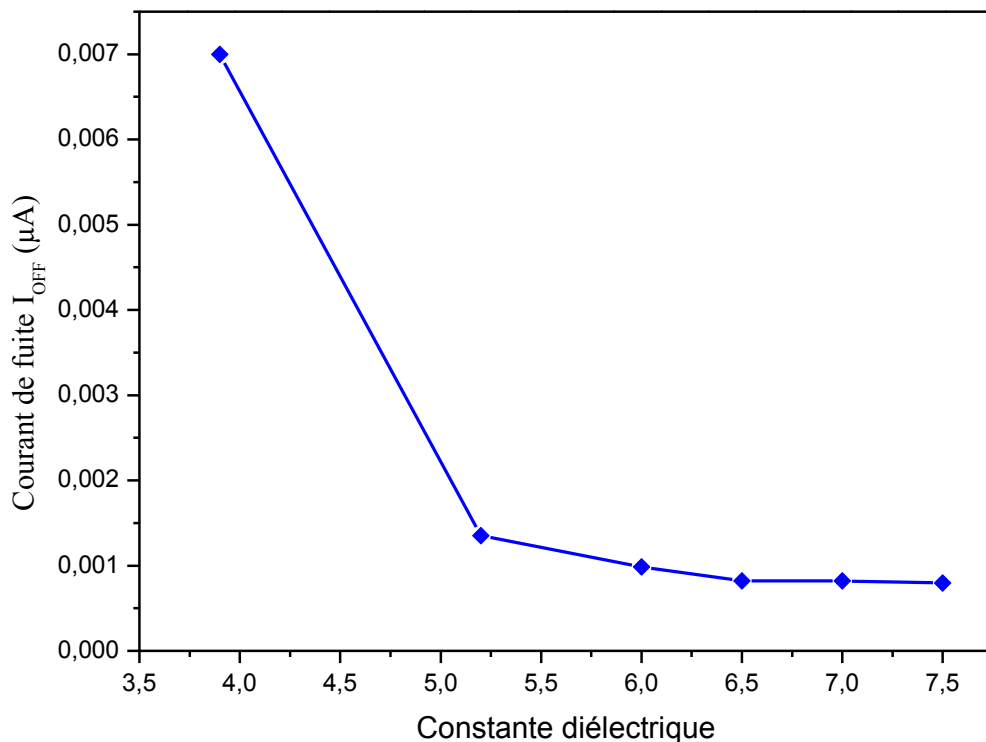


Figure IV.22: Evolution du courant de drain I_{OFF} à l'état bloqué en fonction de la constante diélectrique de l'oxynitride de silicium.

- **Lorsque $V_G > 0.37$** : au-delà de cette valeur nous pouvons voir sur la figure IV.21 que le courant de drain tend vers une saturation, pour tous les dispositifs simulés. Nous avons obtenu une valeur de $I_{ON} \sim 0.4$ mA (courant de drain à $V_D = V_G = 1.0$ V). En effet, l'ajustement de la permittivité relative de l'oxynitride de silicium $\epsilon_{oxynitride}$ a permis d'abaisser les courants de fuite en préservant la capacité associée à une

couche d'oxyde de grille ultramince $t_{ox}=1.2$ nm, ce qui améliore significativement les performances du dispositif.

4.5.2.3. Tension de seuil des transistors NMOS à grille en oxynitride de silicium

La figure IV.23 présente l'évolution de la tension de seuil en fonction de l'épaisseur de l'oxynitride de silicium de grille ($t_{ox,eq}=1.2$ nm) pour V_D étant toujours maintenue à 1.0 V. On constate que la tension de seuil des transistors NMOS augmente en fonction de l'épaisseur de l'oxynitride (liée à l'ajustement de la permittivité relative) ce qui montre clairement la diminution des effets des canaux courts, en d'autres termes l'augmentation de la barrière de potentiel entre la source et le drain. Par ailleurs, le décalage de la tension de seuil vers les valeurs les plus faibles est en corrélation avec l'augmentation des courants de fuite (voir figure IV.24).

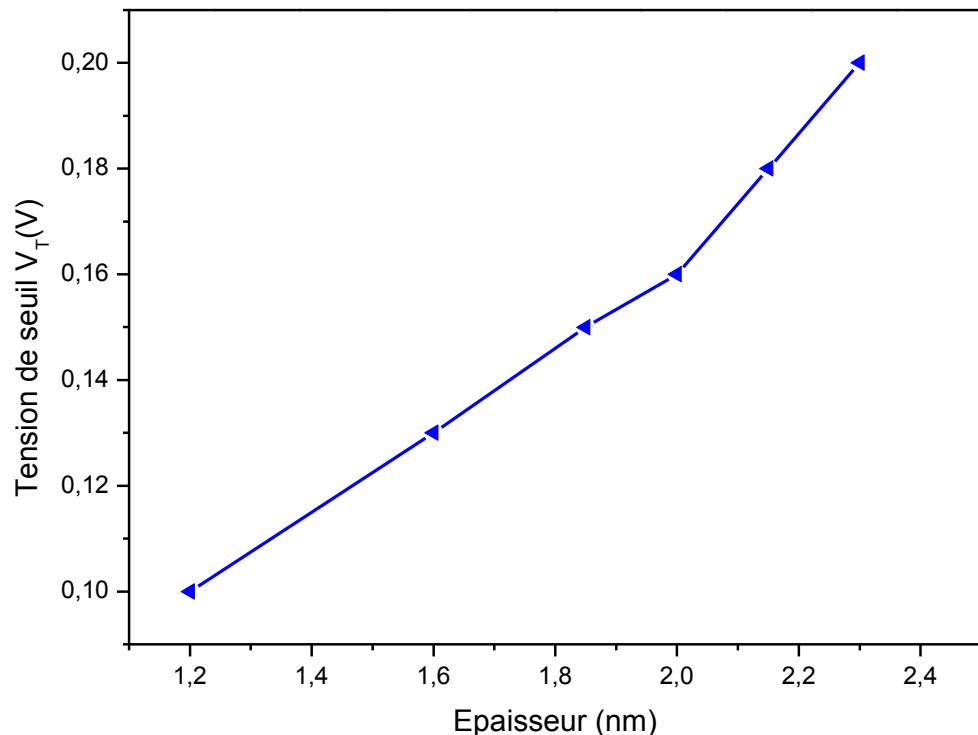


Figure IV.23 : Variation de la tension de seuil en fonction de l'épaisseur de l'oxynitride de silicium de grille.

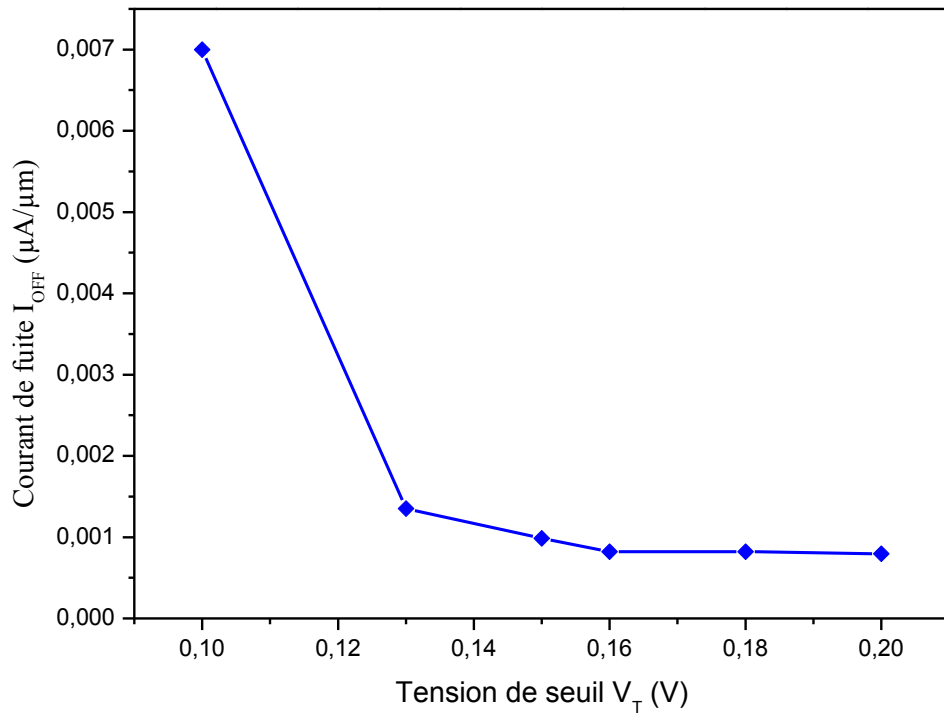


Figure IV. 24: Variation du courant de fuite I_{OFF} en fonction de la tension de seuil.

4.5.2.4. Evolution de la pente de sous le seuil

Comme nous l'avons évoqué dans le paragraphe 4.2, la densité de charges des porteurs minoritaires dans le canal d'un transistor MOSFET augmente de façon exponentielle quand la polarisation de grille augmente de 0V jusqu'à la tension de seuil [38]. La diffusion de ces porteurs induit un courant de diffusion même à une polarisation de grille nulle ($V_G=0V$) appelé courant de fuite sous le seuil. Ce courant qui correspond au régime de faible inversion est l'un des critères les plus importants pour définir la qualité des dispositifs MOSFET, il est représenté par ce qu'on appelle l'inverse de la pente sous le seuil SS [18]. Cette caractéristique représente la variation de la tension de seuil nécessaire pour augmenter le courant de drain d'une décade, elle est donnée par la relation suivante :

$$SS = \frac{1}{\text{pente}} = \frac{\partial V_G}{\partial \log_{10}(I_D)} \quad (IV-16)$$

Ce facteur est exprimé en mV/décade, plus il est petit et plus la commutation entre l'état ON et l'état OFF d'un transistor MOS se fait rapidement. Dans le cas idéal $S=60$ mV/dec [13] mais en réalité cette caractéristique est supérieure à 60 mV/dec. Elle est affectée par la contribution des courants de fuite.

La figure IV.22 met en évidence l'effet de l'augmentation de $\epsilon_{\text{oxynitride}}$, et donc indirectement l'effet de l'incorporation de l'azote dans les films SiO_xN_y , sur l'évolution de la pente sous le seuil SS. Les résultats obtenus par la simulation TCAD-SILVACO montrent que la pente sous le seuil SS diminue de 68.5 à 64.4 mV/dec quand la constante diélectrique SiO_xN_y $\epsilon_{\text{oxynitride}}$ augmente de 3.9 à 7.5, donc avec l'augmentation de la teneur en azote dans ces films. Le comportement du paramètre SS est en accord avec la littérature [39, 40]. Cette diminution du paramètre SS est un indicateur de l'affaiblissement des courants de fuite à l'état bloqué du transistor. Nous concluons donc à une réduction de la consommation du transistor réalisé avec une grille en oxynitride de silicium.

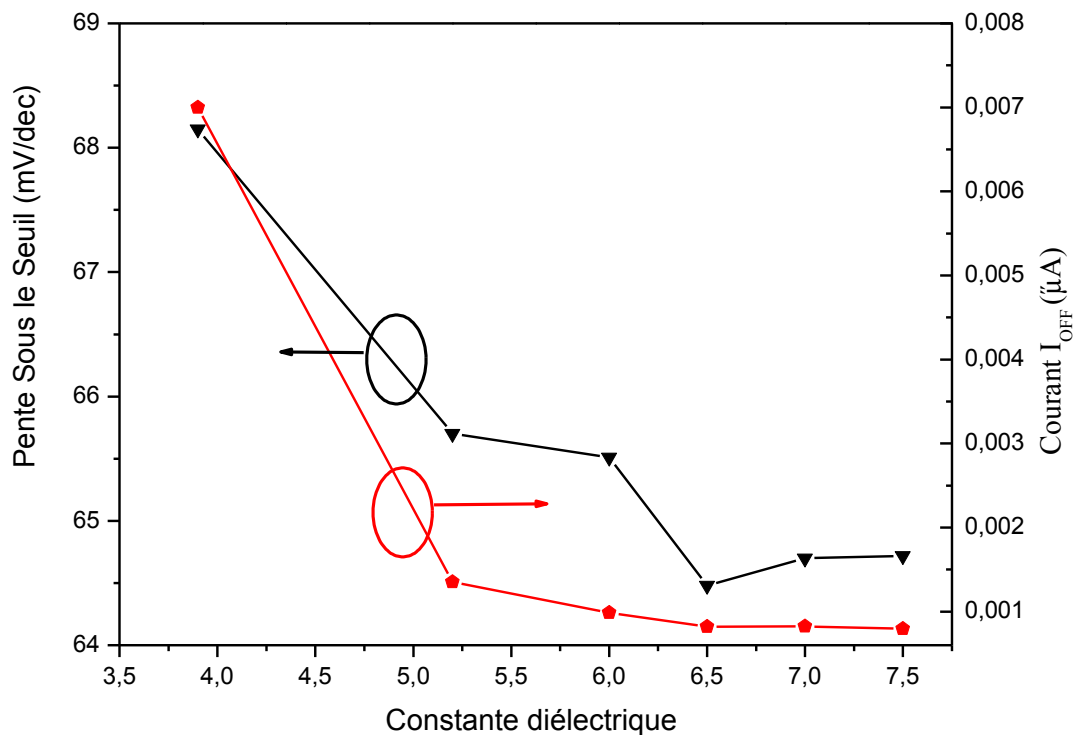


Figure IV.22 : Evolution de la pente sous le seuil en fonction de la constante diélectrique de SiO_xN_y .

4.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une des applications les plus importantes des films SiO_xN_y en microélectronique, à savoir l'étude d'une structure de transistor MOSFET à grille en oxynitride de silicium. L'étude a été basée sur la simulation du dispositif MOS au

moyen des modules ATHENA et ATLAS du logiciel TCAD-SILVACO. L'outil ATHENA nous a permis de simuler le procédé de fabrication d'un transistor NMOSFET submicronique avec une longueur du canal $L=22$ nm. Les solutions envisagées pour diminuer les effets liés à la réduction du canal court ont été pris en considération dans la simulation. Par ailleurs, la simulation des caractéristiques électriques du dispositif a été menée à l'aide de l'outil ATLAS. Pour mettre en évidence l'intérêt de l'utilisation de l'oxynitride de silicium dans la structure de grille des dispositifs MOS, nous avons mené une étude comparative entre les caractéristiques électriques d'un transistor NMOS à grille en oxyde de silicium classique SiO_2 et d'un transistor à grille réalisée à base d'oxynitride de silicium SiO_xN_y .

Nous avons trouvé que pour une épaisseur d'oxyde de grille $t_{ox,eq}=1.2$ nm, le courant de fuite de grille obtenu est supérieur à 10^{-11} A. L'accroissement de l'épaisseur de l'oxynitride de grille en augmentant la permittivité relative de ce matériau $\epsilon_{oxynitride}$ de 5.2 à 7.5 a montré une nette diminution du courant de grille I_G . Ceci a été expliqué par l'augmentation de la barrière tunnel. D'autre part, nous avons corrélé la diminution du courant de grille à la réduction du champ de claquage dans l'oxynitride de silicium. L'analyse des résultats obtenus a montré que le champ électrique dans l'oxynitride SiO_xN_y peut être diminué par l'incorporation des atomes de nitrogène, et il peut être maintenu inférieur à 6 MV/cm pour une épaisseur d'oxynitride $t_{phy} \geq 2.0$ nm qui correspond à une permittivité relative $\epsilon_{oxynitride} \geq 6.5$.

La simulation des caractéristiques $I_D(V_G)$ nous a permis d'extraire les courants I_{ON} et I_{OFF} ainsi que la tension de seuil V_T et la pente sous le seuil SS. Nous avons trouvé que l'augmentation de l'épaisseur de la couche SiO_xN_y de 1.6 à 2.3 nm (augmentation de la constante diélectrique) a permis, d'une part, de diminuer le courant de fuite I_{OFF} , d'autre part, de conserver la capacité associée à une couche d'oxyde $t_{ox,eq}=1.2$ nm. Par ailleurs, l'augmentation de la tension de seuil en fonction de l'épaisseur de l'oxynitride de grille a montré la diminution des effets des canaux courts. Enfin, les valeurs de la pente sous le seuil SS ont également montré la diminution des courants de fuite de la région sous le seuil.

Au vu de tous les résultats obtenus, nous pouvons estimer que l'oxynitride de silicium SiO_xN_y présente donc de bonnes potentialités pour remplacer les isolants classiques impliqués dans la technologie MOS.

Références Bibliographiques

- [1] B. Ho, "Evolutionary MOSFET Structure and Channel Design for Nanoscale CMOS Technology," Thèse de doctorat, Université de California, 2012.
- [2] M. J. Ibáñez , J. B. Roldán , A. M. Roldán , and R. Yáñez, "A comprehensive characterization of the threshold voltage extraction in MOSFETs transistors based on smoothing splines," *Mathematics and Computers in Simulation*, vol. 102, pp. 1–10, 2014.
- [3] Y. Wu, "A Study on Process and Device Structure for Schottky and Heterojunction Tunnel FETs using Silicide-Silicon interface " Thèse de Doctorat, Institut de Technologie de Tokyo, 2013.
- [4] G. He, L. Zhu, Z. Sun, Q. Wan, and L. Zhang, "Integrations and challenges of novel high-k gate stacks in advanced CMOS technology," *Progress in Materials Science*, vol. 56, pp. 475–572, 2011.
- [5] P. Kalra and "Advanced Source/Drain Technologies for Nanoscale CMOS " Thèse de Doctorat, Université Banaras, Inde, 2003.
- [6] M. L. Green, E. P. Gusev, R. Degraeve, and E. L. Garfunkel, "Ultrathin „(<4 nm)... SiO₂ and Si–O–N gate dielectric layers for silicon microelectronics: Understanding the processing, structure, and physical and electrical limits," *Journal of Applied Physics* vol. 90, pp. 2057-2121, 2001.
- [7] B. Hajji, P. Temple-Boyer, F. Olivie, and A. Martinez, "Electrical characterisation of thin silicon oxynitride films deposited by low pressure chemical vapour deposition," *Thin Solid Films*, vol. 354, pp. 9-12, 1999.
- [8] E. Halova, S. Alexandrova , A. Szekeres, and M. Modreanu, "LPCVD-silicon oxynitride films: interface properties," *Microelectronics Reliability* vol. 45, pp. 982–985, 2005.
- [9] Y. Cheng and C. Hu, *MOSFET Modeling &BSIM3 User's guide*: Kluwer Academic 2002.
- [10] J. P. Colinge and C. A. Colinge, *Physics of semiconductor Devices*: Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [11] M. A. Jaud, "Approche du potentiel effectif pour simulation Monte-Carlo du transport électrique avec effets de quantifications dans les dispositifs MOSFETs," Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud XI, 2006.

- [12] N. Arora, *MOSFET modeling for VLSI simulation theory and practice*: World Scientific, 2007.
- [13] B. Diagne, "Etude et modélisation compacte d'un transistor MOS SOI double-grille dédié à la conception " Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur Strasbourg, 2007.
- [14] B. Pelletier, "Modélisation et simulation numérique de l'exo-diffusion du bore dans les oxydes encapsulés des technologies CMOS déca-nanométriques," Thèse de Doctorat, Université de Provence d'Aix-Marseille I, 2011.
- [15] W. Vandenberghe, "Quantum transport in tunnel field-effect transistors for future nano-CMOS applications," Thèse de Doctorat, Université de Leuven, 2012.
- [16] E. Cassan, S. Galdin, P. Dollfus, and P. Hesto, "Analysis of electron energy distribution function in ultra-thin gate oxide n-MOSFETs using Monte Carlo simulation for direct tunneling gate current calculation," *Physica B*, vol. 272, pp. 550–553, 1999.
- [17] S. K. Vishvakarma , V. K. Kumar, A. K. Saxena , and S. Dasgupta, "Modeling and estimation of edge direct tunneling current for nanoscale metal gate (Hf/AlN_x) symmetric double gate MOSFET," *Microelectronics Journal*, vol. 42, pp. 688–692, 2011.
- [18] M. Denais, "Etude des phénomènes de dégradation de type Negative Bias Temperature Instability (NBTI) dans les transistors MOS submicroniques des filières CMOS avancées.," Thèse de Doctorat, Université de Provence d'Aix-Marseille I, 2005.
- [19] E. Miranda and F. Palumbo, "Analytic expression for the Fowler–Nordheim V–I characteristic including the series resistance effect," *Solid-State Electronics* vol. 61, pp. 93–95, 2011.
- [20] C. J. Sheu and S. L. Jang, "A MOSFET gate current model with the direct tunneling mechanism," *Solid-State Electronics*, vol. 44, pp. 1819–1824, 2000.
- [21] N. M. Ravindra and J. Zhao, "Fowler-Nordheim tunneling in thin SiO₂ films " *Smart Material structure*, vol. 1, pp. 197-201, 1992.
- [22] F. Rochette, "Etude et caractérisation de l'influence des contraintes mécaniques sur les propriétés du transport électronique dans les architectures MOS avancées " Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2008.

- [23] A. Baudrant, *Implantation ionique et traitements thermiques en technologie silicium*: Lavoisier, Edition 2011.
- [24] G. Darbandy, R. Ritzenthaler, F. Lime, I. Garduño, M. Estrada, A. Cerdeira, and B. Iñiguez, "Analytical modeling of the gate tunneling leakage for the determination of adequate high-k dielectrics in double-gate SOI MOSFETs at the 22 nm node," *Solid-State Electronics* vol. 54 pp. 1083–1087, 2010.
- [25] F. Ramundo, P. Nenzi, and M. Olivieri, "First integration of MOSFET band-to-band-tunneling current in BSIM4," *Microelectronics Journal*, vol. 44 pp. 26–32, 2013.
- [26] P. Yang, W. S. Lau, S. W. Lai, V. L. Lo, S. Y. Siah, and L. Chan, *Solid State Circuits Technologies*. Croatia: InTech, 2010.
- [27] S. Inaba, K. Okano, S. Matsuda, M. Fujiwara, A. Hokazono, K. Adachi, K. Ohuchi, H. Suto, H. Fukui, T. Shimizu, S. Mori, H. Oguma, A. Murakoshi, T. Itani, T. Iinuma, T. Kudo, H. Shibata, S. Taniguchi, M. Takayanagi, A. Azuma, H. Oyamatsu, K. Suguro, Y. Katsumata, Y. Toyoshima, and H. Ishiuchi, "High Performance 35 nm Gate Length CMOS With NO Oxynitride Gate Dielectric and Ni Salicide," *IEEE Transactions on Electron devices*, vol. 49, pp. 2263-2270, 2002.
- [28] A. Colin, "Etude des couplages radiatifs et thermiques et des modifications physico-chimiques engendrés par un recuit laser milliseconde sur la grille polysilicium de la technologie CMOS 45 nm," Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, 2010.
- [29] L. Jalabert, "Ingénierie de grille pour application à la micro-électronique MOS submicronique," Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2001.
- [30] E. Imbernon, "Etude et optimisation d'une filière technologique flexible adaptée au mode d'intégration fonctionnelle," Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, 2002.
- [31] D. Lenoble and I. Guilmeau, "Procédé de fabrication d'un transistor MOS de longueur de grille réduite, et circuit intégré comportant un tel transistor," 2011.
- [32] *ATLAS User's Manual*: SILVACO international, 2007.
- [33] C. G. Djanou, "Conception d'échantillonneurs-bloqueurs dans la technologie MOS submicronique," Thèse de Doctorat Université du Québec à Montréal, 2008.
- [34] Y. Zhao and M. H. White, "Modeling of direct tunneling current through interfacial oxide and high-K gate stacks," *Solid-State Electronics*, vol. 48, pp. 1801–1807, 2004.

- [35] A. Schenk, "Suppression of gate-induced drain leakage by optimization of junction profiles in 22 nm and 32 nm SOI nFETs," *Solid-State Electronics* vol. 54, pp. 115–122, 2010.
- [36] A. B. Joshi and D.-L. Kwong, "Comparison of N-MOSFET lifetime estimates based on GIDL enhancement and transconductance degradation as criteria : A. B. Joshi and D. L. Kwong. Solid-State Electronics," *Microelectronic Reliability*, vol. 33, p. 2059, 1993.
- [37] Y. K. Choi, D. Ha, T. J. King, and B. Jeffrey, "Investigation of Gate-Induced Drain Leakage (GIDL) Current in Thin Body Devices: Single-Gate Ultra-Thin Body, Symmetrical Double-Gate, and Asymmetrical Double-Gate MOSFETs," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 42, pp. 2073–2076, 2003.
- [38] G. Roll, "Leakage Current and Defect Characterization of Short Channel MOSFETs," Thèse de Doctorat, Université Erlangen-Nürnberg, 2012.
- [39] G. Lucovsky, H. Niimi, Y. Wu, and H. Yang, "Independent interface and bulk film contributions to reduction of tunneling currents in stacked oxidynitride gate dielectrics with monolayer nitrided interfaces," *Applied Surface Science* vol. 159-160, pp. 50–61, 2000.
- [40] P. Masson, "Etude par pompage de charge et par mesures de bruit basse fréquence de transistors MOS à oxynitrides de grille ultra-minces," Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1999.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de thèse a été consacré à l'étude des couches minces SiO_xN_y obtenues par la technique de dépôt chimique en phase vapeur à basse pression ou LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) à la température de 850°C , à partir d'un mélange gazeux de dichlorosilane SiH_2Cl_2 , d'ammoniac NH_3 et de protoxyde d'azote N_2O . Nous avons porté notre attention sur l'évolution de ces films en fonction des conditions d'élaboration avant et après recuit thermique, et nous avons étudié essentiellement l'influence des gaz précurseurs NH_3 et N_2O sur les caractéristiques optiques et physico-chimiques de ces dépôts.

Dans le premier chapitre, nous nous sommes attachés à présenter les domaines d'applications, la structure et les méthodes d'élaboration des films SiO_xN_y . Nous avons décrit la méthode LPCVD mise en œuvre pour le dépôt de nos échantillons ainsi que l'équipement de recuit thermique utilisé dans ce travail. Puis, nous avons présenté les techniques de caractérisation utilisées dans cette étude ainsi que leurs principes de fonctionnement.

Le deuxième chapitre a été consacré à l'étude des propriétés optiques par spectroscopie ellipsométrique. Tout d'abord, nous avons présenté les outils nécessaires de la procédure théorique pour l'exploitation des mesures ellipsométriques, afin de pouvoir accéder à l'indice de réfraction, à l'épaisseur, à la composition et au gap optique des films SiO_xN_y . Compte tenu du caractère amorphe de nos échantillons, nous avons choisi des modèles appropriés pour décrire le comportement optique de ce type de matériaux : le modèle de Tauc-Lorentz, basé sur les formules de dispersion et le modèle de Bruggeman ou BEMA, basé sur l'approximation des milieux effectifs. Le modèle BEMA considère que les films SiO_xN_y sont constitués d'un mélange physique de deux phases SiO_2 et Si_3N_4 .

Nous avons trouvé que l'indice de réfraction des films SiO_xN_y dépend du rapport des débits des gaz précurseurs $r=\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$. L'indice évolue selon l'incorporation des atomes d'oxygène et d'azote dans ces dépôts. L'incorporation des atomes de nitrogène, et par conséquent la diminution des atomes d'oxygène, a conduit à une augmentation de l'indice de réfraction et un accroissement de l'épaisseur des films SiO_xN_y . Ces évolutions montrent aussi que les films deviennent plus denses. L'estimation de l'épaisseur nous a permis également d'étudier la vitesse de croissance des films déposés, elle n'excède pas 8 nm/min

et cette valeur relativement faible indique un bon contrôle de la croissance des dépôts. Enfin, nous avons montré que la valeur du gap optique estimée par le modèle Tauc-Lorentz peut être mise à profit pour mieux comprendre l'incorporation des atomes d'oxygène et d'azote dans les films SiO_xN_y .

Dans le troisième chapitre, l'analyse FTIR nous a permis d'identifier qualitativement et quantitativement les liaisons chimiques présentes dans les dépôts SiO_xN_y . En plus de l'identification des liaisons Si-O et Si-N, les différents modes de vibration ont été étudiés grâce à la déconvolution du pic principal indiqué sur les spectres FTIR. L'incertitude observée dans l'estimation de l'aire et de la largeur à mi-hauteur FWHM des pics secondaires au moyen de la méthode de déconvolution conventionnelle, nous a conduit à proposer une méthode plus précise, originale, basée sur la corrélation entre les mesures FTIR et les résultats obtenus par le modèle de BEMA. Cette nouvelle démarche nous a permis d'améliorer et d'apporter un sens physique à la déconvolution des pics. L'analyse des valeurs de la largeur à mi-hauteur FWHM a montré que l'incorporation des atomes d'azote a entraîné plus de désordre dans la structure des films SiO_xN_y . D'autre part, le calcul des aires des pics secondaires par notre méthode nous a conduit à une estimation satisfaisante des concentrations atomiques ainsi qu'à la stœchiométrie des films SiO_xN_y . Les concentrations atomiques ont montré que les dépôts obtenus contiennent une teneur en azote inférieure à 19%. L'analyse de l'ensemble des résultats obtenus montre que la structure, ainsi que la composition chimique des films SiO_xN_y , évoluent selon les teneurs en oxygène et azote qui sont gouvernées, respectivement, par les gaz précurseur N_2O et NH_3 . Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons mis en évidence l'évolution des propriétés optiques et physico-chimiques après des traitements de recuits thermiques réalisés à haute température et pour différentes durées. Le recuit thermique à 1100°C pendant trois heures a montré une désorption quasi-totale des atomes d'azote dans la composition des films SiO_xN_y . Nous avons constaté qu'un recuit à 1100°C durant 1h des dépôts de stœchiométrie $\text{SiO}_{1.43}\text{N}_{0.37}$ et $\text{SiO}_{1.26}\text{N}_{0.49}$ est suffisant pour observer un phénomène de précipitation d'atomes de silicium et par conséquent la formation de clusters de silicium. Enfin, la corrélation entre l'analyse ellipsométrique et les mesures FTIR a montré que les films recuits ont une structure qui se rapproche de celle de la silice stœchiométrique SiO_2 .

Le quatrième chapitre a été dédié à une des applications des films SiO_xN_y . Vu les contraintes liées à la réduction des épaisseurs des isolants de grille dans les transistors MOSFET submicroniques, nous nous sommes intéressés à l'étude du rôle que pourrait

jouer l'oxynitride de silicium dans l'amélioration des performances de ces dispositifs. L'étude a été réalisée par simulation au moyen du logiciel TCAD-SILVACO disponible dans notre laboratoire. Nous avons pu simuler, en utilisant le module ATHENA, les étapes d'élaboration d'un transistor NMOS submicronique avec une longueur de grille $L=22$ nm. Les solutions envisagées pour réduire les effets néfastes du canal court ont été pris en considération. Afin de mettre en évidence l'importance de cet isolant, une étude comparative a été menée par le module ATLAS, entre les caractéristiques électriques d'un transistor NMOS à grille en oxyde classique de silicium SiO_2 et un transistor NMOS à base d'une grille réalisée en oxynitride de silicium SiO_xN_y . Nous avons montré que l'introduction de l'oxynitride de silicium à la place de l'oxyde conventionnel dans la structure de grille, a permis une amélioration des performances de ce dispositif. Nous avons montré que l'augmentation de la permittivité relative des oxynitrides de silicium de 5.2 à 7.5 permet d'augmenter l'épaisseur de la grille tout en conservant des niveaux de courants de fuite très bas. D'autre part, nous avons corrélié la diminution du courant de fuite de la grille à la diminution du champ électrique dans ces films. Les résultats ont montré que le champ électrique de claquage peut être maintenu au dessous de la valeur de 6 MV/cm quand l'épaisseur d'oxynitride est supérieure ou égale à 2.0 nm ($\epsilon_{\text{oxynitride}} \geq 6.5$). La simulation de la caractéristique $I_D(V_G)$ nous a permis d'étudier l'évolution des courants I_{ON} et I_{OFF} ainsi que la pente sous le seuil du transistor. Pour une polarisation de drain $V_D=1$ V, nous avons obtenu un courant $I_{ON} \sim 0.4$ mA pour tous les dispositifs simulés (transistor à grille en oxyde conventionnel et transistors à grille en oxynitride de silicium). Ceci permet de noter qu'avec une grille en oxynitride, la valeur de I_{ON} est maintenue égale à celle du dispositif classique à grille SiO_2 , avec toutefois une réduction considérable des courants de fuite. De plus, nous avons remarqué que le courant de drain à l'état bloqué I_{OFF} diminue lorsque la permittivité de l'oxynitride de silicium augmente. Quant au paramètre qui représente la pente sous le seuil SS , nous avons constaté qu'il diminue en fonction de l'augmentation de la permittivité relative de l'oxynitride, ce qui confirme l'abaissement des courants de fuite dans le composant. Enfin, nous pouvons souligner que l'introduction des oxynitrides de silicium dans la structure d'un transistor NMOS devrait permettre à la fois de diminuer les courants de fuite et de préserver la valeur capacité d'isolant associée à une couche ultramince d'oxyde de silicium conventionnel, ce qui indiquerait une amélioration des performances de ces dispositifs.

L'ensemble des résultats obtenus dans ce travail nous a permis d'accéder aux propriétés des films d'oxynitride de silicium à travers les valeurs de l'indice optique et des épaisseurs des dépôts, ainsi que la détermination des différentes phases présentes dans le matériau, la nature des liaisons chimiques et la stœchiométrie. La dernière partie du mémoire, qui a été consacrée à l'utilisation des films minces d'oxynitride de silicium comme diélectrique de grille dans un transistor MOSFET, a montré que ce matériau possède des avantages certains et de bonnes potentialités pour remplacer l'oxyde de grille classique SiO_2 utilisé conventionnellement dans la technologie MOS.

Comme perspectives, il serait important, pour compléter cette étude, d'effectuer des mesures complémentaires par microscopie électronique à balayage (MEB) et/ou par microscopie électronique en transmission (TEM) afin d'observer la structure et la morphologie des dépôts natifs, et de suivre leur évolution après recuit thermique dans le but de confirmer la formation de clusters de silicium. De plus, des mesures de photoluminescence pourraient être mises en œuvre dans le but d'étudier l'influence de ces clusters ou nanoparticules sur les propriétés optoélectroniques de ces films.

Enfin, d'autres types d'analyses seraient intéressantes à envisager pour compléter l'étude des caractéristiques diélectriques des films SiO_xN_y avant et après recuit, comme la réalisation de mesures $C(V)$ sur des structures MIS (Métal/Oxynitride/Silicium) pour la détermination des pertes diélectriques et des états d'interfaces qui ont un impact direct sur la qualité de l'interface $\text{Si}/\text{SiO}_x\text{N}_y$ dans un dispositif tel que le transistor MOS.

Annexe

Annexe : La simulation des étapes technologiques sous ATHENA

```
go athena
```

```
line x loc=0   spac=0.005
```

```
line x loc=0.06 spac=0.005
```

```
line x loc=0.0623 spac=0.001
```

```
line x loc=0.07 spac=0.002
```

```
line y loc=0   spac=0.001
```

```
line y loc=0.25 spac=0.02
```

```
# Substrat
```

```
init silicon c.boron=1.0e15 orientation=100 two.d
```

```
deposit oxide thick=0.02 divisions=10
```

```
etch oxide start x=0.03 y=-0.02
```

```
etch cont x=0.07 y=-0.02
```

```
etch cont x=0.07 y=0
```

```
etch done x=0.03 y=0
```

```
deposit nitride thick=0.02 divisions=10
```

```
# Implanatation sous la grille
```

```
implant boron dose=5e14 energy=10 tilt=7 rotation=27 crystal pearson
```

```
etch all nitride
```

```
etch all oxide
```

```
#-----
```

```
#Isolant de grille
```

```
deposit oxynitride thick=0.002 divisions=2
```

```
#-----  
#Dépôt du polysilicium  
deposit polysilicon thick=0.03 divisions=10 c.boron=1e20  
etch poly left p1.x=0.0585  
etch oxynitride left p1.x=0.055  
#Protection du polysilicium.  
deposit oxide thick=0.1  
etch oxide start x=0 y=-0.14  
etch continue x=0.0575 y=-0.14  
etch continue x=0.0575 y=-0.0035  
etch done x=0 y=-0.0035  
  
# implantation des régions LDD  
implant phosphor dose=3.5e13 energy=3 pearson tilt=7 rotation=30 crystal unit.damage  
dam.factor=1.0  
etch oxide above p1.y=-0.036  
depo oxide thick=0.0205 div=8  
etch oxide dry thick=0.0205  
  
#implantation des regions Source et Drain  
implant arsenic dose=1e15 energy=5 tilt=7 crystal pearson  
method fermi compress  
  
# Recuit thermique rapide  
diffus time=0.1 temp=750 t.final=1050 nitro  
diffus time=0.1 temp=1050 nitro  
  
# Dépôt des contacts métallique  
etch oxide above p1.y=-0.03155  
etch oxide left p1.x=0.035  
  
deposit cobalt thick=0.02 divisions=10  
diffus time=1 temp=550 nitro  
etch cobalt all
```

electrode name=gate x=0.07

electrode name=source x=0.005

electrode name=drain x=0.12

electrode name=substrate backside

structure outfile=MOSFET_Oxy.str

tonyplot MOSFET_Oxy.str

quit

Résumé Arabe

Résumé Anglais

Study and characterization of materials based on silicon oxide for applications in microtechnology

Abstract:

This thesis is devoted to the study of thin films silicon oxynitride SiO_xN_y characteristics. Currently, silicon oxynitride SiO_xN_y is considered the most appropriate material for the manufacture of electronic and optoelectronic devices, since it presents several advantages and the ability to obtain intermediate properties between silicon oxide SiO_2 and silicon nitride Si_3N_4 , while being compatible with the standard technology of the microelectronic industry.

The main purpose of this thesis is to study the optical and physico-chemical properties of SiO_xN_y films before and after annealing, using analysis techniques such as ellipsometry, FTIR and RBS technique. The films involved in this study were deposited on (100) silicon single-crystal wafer by low pressure chemical vapour deposition (LPCVD) technique at temperature of about 850°C from a mixture of dichlorosilane (SiH_2Cl_2), nitrous oxide (N_2O) and ammonia (NH_3). The optical properties, film thickness and composition of the oxynitride layers were studied by spectroscopic ellipsometry. For ellipsometry analysis, the application of Bruggeman effective medium approximation theory BEMA and the Tauc-Lorentz dispersion model has allowed us to calculate the refractive index, the volume fractions, the optical gap and thickness of silicon oxynitride films. The physico-chemical properties of the as deposited SiO_xN_y (not annealed) films were essentially studied using Fourier-Transform Infra-Red spectroscopy (FTIR). Based on the deconvolution of the FTIR spectra, we have identified the vibration modes of Si-O and Si-N bonds. To improve the deconvolution method and the interpretation of FTIR results, we proposed a novel method based on the correlation between the obtained results by BEMA model (derived from the analysis ellipsometry) and FTIR measurements. This method allowed a satisfactory and accurate estimation of the SiO_xN_y films stoichiometry and their atomic concentrations. Additional measurements were obtained by the RBS technique to access to the volume fractions values $[\text{O}]/[\text{Si}]$ and $[\text{N}]/[\text{Si}]$. By using these characterization techniques on thermally annealed samples at high temperatures, we have found that a suitable thermal annealing of the SiO_xN_y film can, on the one hand, almost completely releases the nitrogen

atoms, on the other hand, causes the formation of a certain amount of silicon clusters in these films.

Finally, in the last part of this thesis, we presented an application of SiO_xN_y films in the field of microelectronics technology, such as the submicron MOSFET with silicon oxynitride as gate material. The study was carried out using TCAD -SILVACO software. A comparison was made between the characteristics of a conventional gate transistor (based on silicon oxide SiO_2) and a transistor gate made of SiO_xN_y . The obtained results showed that the use of silicon oxynitride as the gate of TMOS has enabled a significant improvement in the device performance in particular, the reduction of gate leakage current and the increase in current drain. These advantages allow the consideration of this material as a good candidate to replace conventional insulators used in the MOS technology.

Keywords: silicon oxynitride, SiO_xN_y , LPCVD, ellipsometry, effective medium theory, FTIR, thermal annealing.

Etude et caractérisation de matériaux à base d'oxyde de Silicium pour applications en microtechnologies

Résumé :

Ce travail de thèse est consacré à l'étude des caractéristiques des films minces d'oxynitride de silicium SiO_xN_y . Actuellement, l'oxynitride de silicium SiO_xN_y est considéré l'isolant le plus approprié dans la fabrication des dispositifs électroniques et optoélectroniques, vu qu'il présente plusieurs avantages et la possibilité d'obtenir des propriétés intermédiaires entre l'oxyde de silicium SiO_2 et le nitrure de silicium Si_3N_4 , tout en étant compatible avec la technologie standard de la filière du Silicium.

Le but principal de cette thèse consiste à étudier les propriétés optiques et physico-chimiques des films SiO_xN_y avant et après recuit, au moyen de techniques de caractérisation telles que l'ellipsométrie, la méthode FTIR et la technique RBS. Les films impliqués dans cette étude ont été déposés par de dépôt chimique en phase vapeur à basse pression ou LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) en utilisant un mélange gazeux de dichlorosilane (SiH_2Cl_2), de protoxyde d'azote (N_2O), et d'ammoniac (NH_3) à une température de dépôt de 850°C . Les propriétés optiques, l'épaisseur des films et la composition des couches d'oxynitride ont été étudiées par ellipsométrie spectroscopique. Pour l'analyse ellipsométrique, l'application de la théorie des milieux effectifs de Bruggeman ou BEMA (Bruggeman Effective Medium Approximation) ainsi que le modèle de dispersion de Tauc-Lorentz nous ont permis de calculer l'indice de réfraction, les fractions volumiques, le gap optique et l'épaisseur des films d'oxynitride de silicium. Les propriétés physico-chimiques des films natifs de SiO_xN_y (non recuits) ont été essentiellement étudiées au moyen de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). En se basant sur la déconvolution des spectres FTIR, nous avons pu identifier les modes de vibration des liaisons Si-O et Si-N. Afin d'améliorer la méthode de déconvolution et l'interprétation des résultats FTIR, nous avons proposé une méthode originale basée sur la corrélation entre les résultats obtenus par le modèle BEMA (issus de l'analyse ellipsométrique) et les mesures FTIR. Cette méthode nous a permis une estimation satisfaisante et précise de la stœchiométrie des films SiO_xN_y et de leurs concentrations atomiques. Des mesures complémentaires ont été obtenues par la technique RBS pour accéder aux valeurs des fractions volumiques $[\text{O}]/[\text{Si}]$ et $[\text{N}]/[\text{Si}]$. En utilisant ces mêmes techniques de caractérisation sur des échantillons ayant subi des recuits thermiques à haute température, nous avons constaté qu'un traitement thermique approprié des films SiO_xN_y peut, d'une part, libérer de façon quasi-totale les atomes d'azote, et d'autre part, entraîner la formation d'une certaine quantité de clusters de silicium dans ces films.

Enfin, dans la dernière partie de cette thèse, nous avons présenté une des applications que peuvent trouver les films SiO_xN_y dans le domaine de la microélectronique, à savoir le transistor MOSFET submicronique à grille réalisée à base d'oxynitride de silicium. L'étude a été menée par simulation en utilisant le logiciel TCAD-SILVACO. Une comparaison a été effectuée entre les caractéristiques d'un transistor à grille classique (à base d'oxyde de silicium SiO_2) et un transistor à grille à base de SiO_xN_y . Les résultats obtenus ont montré que l'implication de l'oxynitride de silicium en tant que grille du TMOS a permis une amélioration significative dans les performances de ce dispositif et en particulier, la diminution du courant de fuite de grille et l'augmentation du courant de drain. Ces avantages permettent d'envisager de considérer ce matériau comme étant un bon candidat pour remplacer les isolants classiques impliqués dans la technologie MOS.

Mots clés : Oxynitride de silicium, SiO_xN_y , LPCVD, ellipsométrie, théorie des milieux effectifs, FTIR, recuit thermique.