

**Titre:** Fabrication et caractérisation de couches-minces a-SiOxNy:H  
Title: préparées par plasma hyperfréquentiel

**Auteur:** Stéphane Blain  
Author:

**Date:** 1989

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Blain, S. (1989). Fabrication et caractérisation de couches-minces a-SiOxNy:H préparées par plasma hyperfréquentiel [Master's thesis, Polytechnique Montréal].  
Citation: PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/57929/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**  
Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/57929/>  
PolyPublie URL:

**Directeurs de  
recherche:**  
Advisors:

**Programme:** Unspecified  
Program:

UNIVERSITE DE MONTREAL

FABRICATION ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES  
 $a\text{-SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$  PREPAREES PAR PLASMA HYPERFREQUENCIEL

par

STEPHANE BLAIN  
DEPARTEMENT DE GENIE PHYSIQUE  
ECOLE POLYTECHNIQUE

MEMOIRE PRESENTE EN VUE DE L'OBTENTION  
DU GRADE DE MAITRE ES SCIENCES APPLIQUEES (M.Sc.A.)

FEVRIER 1989

© Stéphane Blain 1989

Permission has been granted to the National Library of Canada to microfilm this thesis and to lend or sell copies of the film.

The author (copyright owner) has reserved other publication rights, and neither the thesis nor extensive extracts from it may be printed or otherwise reproduced without his/her written permission.

L'autorisation a été accordée à la Bibliothèque nationale du Canada de microfilmer cette thèse et de prêter ou de vendre des exemplaires du film.

L'auteur (titulaire du droit d'auteur) se réserve les autres droits de publication; ni la thèse ni de longs extraits de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation écrite.

ISBN 0-315-50187-1

UNIVERSITE DE MONTREAL

ECOLE POLYTECHNIQUE

Ce mémoire intitulé:

FABRICATION ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES

$\alpha$ -SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H PREPAREES PAR PLASMA HYPERFREQUENCIEL

présenté par: Stéphane Blain

en vue de l'obtention du grade de: M.Sc.A.

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. Arthur Yelon, M.Sc., Ph.D., président

M. Romain Maciejko, M.Sc., Ph.D.

M. Michel R. Wertheimer, M.S., D.Sc.A.

## SOMMAIRE

Ce projet consiste en la fabrication et la caractérisation de couches minces d'oxynitride de silicium (P-SiON) et d'oxyde de silicium (P-SiO<sub>2</sub>) à partir de mélanges gazeux SiH<sub>4</sub>-NH<sub>3</sub>-N<sub>2</sub>O dans un appareil à plasma micro-onde (LMP<sup>®</sup>, 2.45GHz) sur des substrats chauffés à T<sub>s</sub>=280°C. Ces films minces (d<1μ) isolants sont utilisés en microélectronique comme diélectrique, couche passivante et comme masque pour l'oxydation sélective et la diffusion. La composition des couches est contrôlée par la proportion des différents gaz dans le mélange et il est ainsi possible de fabriquer toute la gamme de matériaux entre l'oxyde et le nitrure de silicium.

La composition chimique des échantillons est déterminée par la technique de recul élastique nucléaire (ADRE) et par analyse chimique par spectroscopie électronique (ESCA). On a également mesuré l'indice de réfraction (par ellipsométrie), la densité, et la contrainte mécanique figée (par interférométrie). Nous avons trouvé que toutes ces propriétés varient de façon systématique avec la teneur en oxygène des échantillons. Les résultats les plus remarquables incluent le passage d'une contrainte mécanique figée en tension à une contrainte en compression lorsque la teneur en oxygène augmente, ainsi qu'un taux d'hydrogène pouvant atteindre des valeurs inférieures à 1% dans le cas du P-SiO<sub>2</sub>. Ces couches préparées par PECVD micro-onde à un taux de dépôt élevé se comparent favorablement avec les meilleurs matériaux PECVD et même LPCVD décrits dans la littérature.

## ABSTRACT

Plasma silicon nitride (P-SiN), oxynitride (P-SiON), and silicon dioxide (P-SiO<sub>2</sub>) films have been prepared from SiH<sub>4</sub>-NH<sub>3</sub>-N<sub>2</sub>O mixtures in a large volume microwave plasma (LMP<sup>R</sup>, 2.45GHz) apparatus at T<sub>g</sub>=280°C. Films compositions, determined by ESCA and ADRE, reveal about 15 atomic % hydrogen in P-SiN, <1% in P-SiO<sub>2</sub>, and intermediate values in P-SiON. Various physico-chemical properties (density, refractive index, intrinsic stress) vary systematically with film composition [O/(O+N)] determined from the above analyses. The present microwave PECVD films compare favorably with the best PECVD materials and LPCVD materials reported in the literature.

## REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier mon directeur, le Dr.M.R.Wertheimer pour son aide précieuse tout au long des travaux qui ont menés à l'élaboration de ce mémoire.

Je remercie Mme.J.E.Kleberg-Sapieha sans l'aide de qui la préparation des échantillons et leur analyse par XPS aurait été impossible.

Je remercie également le Dr.S.Gujhrathi et M.L.Lemay du laboratoire de physique nucléaire de l'Université de Montréal pour la grande attention qu'ils ont portée à l'analyse de mes échantillons par ADRE.

Merci à P.Rabiller pour ses conseils constructifs et pour m'avoir fourni de précieuses informations quant aux caractéristiques électriques de nos échantillons.

Merci aux Drs.A.Yelon et R.Maciejko pour avoir accepté de juger ce mémoire.

Le Dr.B.Noirhomme du Collège Militaire Royal de St-Jean fût d'une aide précieuse pour les mesures ellipsométriques, merci.

Merci à Michel St-Denis pour avoir fait avec nous les mesures en spectroscopie infra-rouge.

Merci finalement à M.G.Jalbert pour son support technique tout au long des travaux expérimentaux.

## TABLE DES MATIERES

Sommaire.....	iv
Abstract.....	v
Remerciements.....	vi
Table des matières.....	vii
Liste des figures.....	ix
Liste des tableaux.....	xi
Liste des symboles et abréviations.....	xii
1. Introduction.....	1
1.1 Quelques caractéristiques des plasmas froids.....	3
1.2 Processus de déposition.....	6
1.2.1 Formation d'ions et de radicaux.....	6
1.2.2 Adsorption de radicaux et réarrangement des atomes à la surface.....	8
1.3 Revue des matériaux .....	10
1.3.1 Le nitrure de silicium.....	11
1.3.2 L'oxyde de silicium.....	14
1.3.3 L'oxynitrure de silicium.....	16
1.4 Objectifs.....	17
2. Méthode expérimentale.....	19
2.1 Fabrication des échantillons.....	19
2.2 Caractérisation des échantillons.....	22
2.2.1 Epaisseur, taux de dépôt et densité.....	23



2.2.2 Indice de réfraction, épaisseur et uniformité en surface.....	25
2.2.3 Composition chimique par ESCA.....	28
2.2.3.1 Théorie.....	28
2.2.3.2 Méthodologie expérimentale.....	31
2.2.4 Composition chimique par ADRE.....	32
2.2.5 Mesure de la contrainte figée.....	35
3. Résultats.....	39
3.1 Composition en fonction du mélange gazeux.....	39
3.1.1 Oxynitride de silicium.....	40
3.1.2 Oxyde de silicium.....	51
3.2 Propriétés en fonction de la composition.....	53
3.2.1 Densité.....	53
3.2.2 Taux de dépôt.....	53
3.2.3 Indice de réfraction.....	54
3.2.4 Contrainte figée.....	55
4. Discussion.....	58
4.1 Composition en fonction du mélange gazeux.....	58
4.2 Propriétés en fonction de la composition.....	62
4.3 Recommandations pour le futur.....	67
5. Conclusion.....	69
Bibliographie.....	72
Annexe A.....	78
Annexe B.....	82
Annexe C.....	84
Annexe D.....	87

## LISTE DES FIGURES

1.1	Température électronique et du gaz dans un plasma froid en fonction de la pression.....	4
1.2	Courbes de Paschen.....	5
1.3	Facteurs influençant une réaction par plasma.....	10
2.1	Système de déposition LMP <sup>R</sup> .....	21
2.2	Ellipsomètre typique.....	28
2.3	Mécanisme d'interaction ESCA.....	29
2.4	Libre parcours moyen des électrons dans un solide.....	30
2.5	Schéma du montage ADRE.....	34
2.6	Comparaison des contraintes compressive et en tension.....	36
2.7	Principe du coin d'air à angle variable.....	38
3.1	Composition par ADRE pour la série A.....	42
3.2	Composition par ADRE pour la série B.....	43
3.3	Composition par ADRE pour la série C.....	46
3.4	Composition en fonction du débit de N <sub>2</sub> O (Kaganowicz et al.[41]).....	46
3.5	Composition en fonction de la pression partielle de N <sub>2</sub> O (Claassen et al.[39]).....	47
3.6	Spectre de survol par XPS pour P-SiN.....	47
3.7	Spectre de survol par XPS pour P-SiO.....	48
3.8	Résultats typiques d'analyse ADRE.....	49
3.9	Comparaison des résultats XPS et ADRE.....	50
3.10	Composition par ADRE pour la série D.....	52

3.11	Indice de réfraction et oxygène dans le plasma (Kaganowicz et al.[33]).....	52
3.12	Indice de réfraction en fonction de la teneur en oxygène.....	54
3.13	Contrainte mécanique en fonction de la teneur en oxygène..	57
3.14	Influence des paramètres expérimentaux sur la contrainte (Sinha [23]).....	57

## LISTE DES TABLEAUX

1.1	Collisions inélastiques dans un plasma (Gorowitz & Gorzica [2]).....	7
1.2	Energies d'ionisation et de liaison des réactifs (Gorowitz & Gorzica [2]).....	12
2.1	Substrats utilisés.....	22
3.1	Conditions expérimentales de fabrication.....	40
3.2	Mélanges gazeux série A, B et C.....	41
3.3	Comparaison des taux de déposition des différents auteurs.....	54

## LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

A	Aire
$A_1, A_2$	Position angulaire de l'analyseur
ADRE	Analyse par détection de recul élastique
BE	Energie de liaison
CVD	Déposition en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition)
d	Epaisseur du film
D	Taux de dépôt
dU	Ecart d'énergie
dX	Ecart de distance
E	Energie des électrons
$E_s$	Module d'Young du substrat
ESCA	Analyse chimique par spectroscopie électronique (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)
F	Débit gazeux
FDEE	Fonction de Distribution en Energie des Electrons
FET	Transistor à effet de champs (Field Effect Transistor)
HF	Haute Fréquence
$h\nu$	Energie des photons incidents
k	Ordre d'interférence
KE	Energie cinétique
LF	Basse fréquence
LMP	Large volume Microwave Plasma
LPCVD	Déposition en phase vapeur à basse pression (Low Pressure Chemical Vapor Deposition)

M	Masse
N	Densité de neutres
$n_e$	Densité d'électrons
n	Indice de réfraction
$\langle n \rangle$	Indice de réfraction effectif
$n_o$	Indice de réfraction du $\text{SiO}_2$
$n_N$	Indice de réfraction du $\text{Si}_3\text{N}_4$
P	Puissance
$P_i$	Puissance incidente
$P_r$	Puissance réfléchie
$P_t$	Puissance transmise
$P_1, P_2$	Position du polariseur
p	Pression
PECVD	Déposition en phase vapeur assistée par plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)
R	Rayon de courbure
$R_i$	Taux d'ionisation
r	Coefficient de réflexion de Fresnel
RBS	Rutherford Back Scattering
SEM	Scanning Electron Microscopy
$T_s$	Température du substrat
TDV	Temps de vol
$V_o$	Fraction volumique de $\text{SiO}_2$
$V_N$	Fraction volumique de $\text{Si}_3\text{N}_4$
X	Distance interfrange

XPS	Spectroscopie électronique par Rayons-X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)
$\Delta$	Différence de phase
$\lambda$	Longueur d'onde
$\nu$	Fréquence de collision électron-neutre
$\Pi$	Réfraction molaire
$\xi$	Angle d'inclinaison
$\xi_B$	Travail d'extraction du spectromètre
$\omega$	Fréquence du champ appliqué
$\Psi$	Rapport d'amplitude
$\rho$	Densité
$\sigma_f$	Contrainte mécanique figée
$\sigma_i$	Contrainte mécanique intrinsèque
$\sigma_{ion}$	Section efficace de collision des ions
$\sigma_{th}$	Contrainte mécanique thermique
$\tau$	Temps de déposition

## 1. INTRODUCTION

La déposition chimique en phase vapeur assistée par plasma ("Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition" ou PECVD) et la gravure assistée par plasma sont les applications les plus importantes des décharges lumineuses pour des usages microélectroniques ou macroélectroniques. Par exemple on dépose ainsi des matériaux diélectriques et semi-conducteurs tels que  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  et silicium amorphe ou polycristallin entre autres. La déposition assistée par plasma à faible température du substrat ( $T_s \leq 400^\circ\text{C}$ ) devient de plus en plus importante avec la réduction de la dimension des dispositifs et l'émergence des composés semi-conducteurs.

La réaction de déposition ainsi que le film obtenu doivent satisfaire à des exigences très strictes telles que décrites par Rand [1] et par Gorowitz & Gorczica [2], à savoir: la température du substrat doit en général être inférieure à  $400^\circ\text{C}$  pour permettre la déposition de couches sur des structures fragiles qui ne résisteraient pas aux hautes températures nécessaires ( $700^\circ\text{C}$  à  $1000^\circ\text{C}$ ) pour les autres procédés de déposition tels que la déposition chimique en phase vapeur (CVD) ou la croissance thermique de couches d'oxyde. La méthode de déposition doit être reproductible, facilement automatisée et économique [3]. De ce dernier critère provient l'importance d'obtenir du procédé un taux de déposition le plus élevé possible sans toutefois sacrifier la qualité



de la couche.

L'épaisseur du film ainsi que sa composition doivent être uniformes et reproductibles sur chaque dispositif et d'une gaufre à l'autre. Le film doit être thermiquement et chimiquement stable durant le reste du traitement qui permet d'obtenir le dispositif complet. La couche doit également avoir une bonne tenue mécanique, être exempte de défauts, avoir une bonne adhérence et une capacité de recouvrement (step coverage) adéquate. De ces exigences provient l'importance de la caractérisation complète du film mince en fonction des paramètres expérimentaux lors du dépôt.

La déposition de nitrure, d'oxyde et d'oxynitrure de silicium formés par la décomposition de gaz contenant du silicium, de l'azote et/ou de l'oxygène est l'application la plus importante de la déposition assistée par plasma dans l'industrie microélectronique. Ces diverses couches minces diélectriques déposées à basse température se sont avérées adéquates pour la passivation finale de circuits intégrés [4,5,6,7], comme masque pour l'oxydation sélective et la diffusion de dopants [8] et comme couches isolantes intermédiaires dans des structures à plusieurs niveaux [9,10]. L'oxynitrure de silicium a aussi été utilisé en optoélectronique comme guide d'ondes sur un substrat de silicium [11] et comme fenêtre dans des dispositifs EPROM [12]. Le semiconducteur a-Si:H, préparé par PECVD à partir du  $\text{SiH}_4$  seul, est devenu l'objet d'une recherche très importante à travers le monde et de plusieurs technologies tels les dispositifs PV, TFTs pour "large area

display", électrophotographie, etc.

Des couches minces organiques et organosilicones ont également été produites par décharge plasma et utilisées pour l'optique, les recouvrements bio-compatibles, les condensateurs à films minces, les recouvrements de capteurs solaires, l'optoélectronique, les membranes à osmose inverse et autres. Des matériaux inorganiques tels que GaAs, BN, TiN, TiO<sub>2</sub> et plusieurs autres ont été préparés par PECVD pour diverses applications. Ce type de déposition ayant à son origine un gaz ou un mélange gazeux, la variété en composition du matériau final obtenu est presque illimitée.

### 1.1 QUELQUES CARACTERISTIQUES DES PLASMAS FROIDS

Le rôle du plasma dans le processus de déposition est de produire des espèces chimiquement actives qui se déposeront à la surface du substrat pour former une couche continue de composition donnée. La présence du plasma à pression réduite (typiquement 100mTorr) permet aux électrons d'acquérir une énergie cinétique importante tout en évitant un chauffage excessif du substrat qui pourrait résulter en sa fusion ou la dégradation du dispositif par la diffusion involontaire des dopants.

Les décharges luminescentes utilisées pour la déposition de couches minces sont des plasmas froids de faible pression et température du gaz, où un degré d'ionisation relativement peu élevé ( $\pm 10^{10}$  cm<sup>-3</sup>)

est maintenu grâce à la présence de quelques électrons très énergétiques. Dans un tel plasma, hors d'équilibre thermodynamique, la température moyenne des électrons est beaucoup plus élevée que celle du gaz (fig.1.1).

Lorsqu'on applique un champ électrique à un gaz ionisé, l'énergie est transférée de façon beaucoup plus efficace aux électrons qu'aux ions en raison de la faible masse électronique. Donc, lorsque la pression est assez faible (fréquence de collision basse), les électrons libres peuvent accumuler suffisamment d'énergie cinétique pour avoir une bonne probabilité de produire des excitations ou des ionisations lors de leurs collisions avec des molécules.

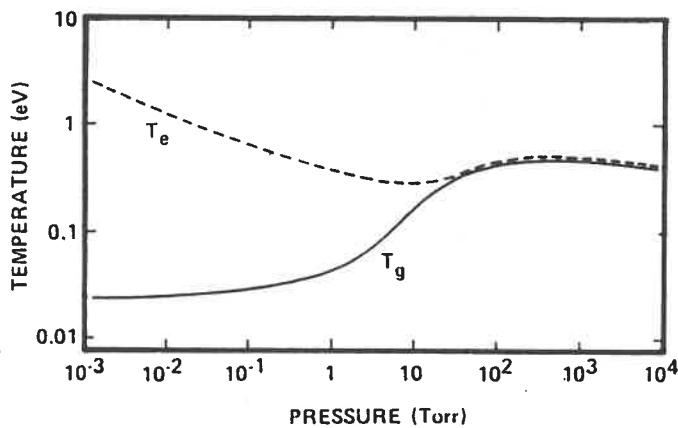


FIGURE 1.1  
Température électronique ( $T_e$ ) et du gaz ( $T_g$ ) dans  
un plasma froid en fonction de la pression.  
tiré de Thornton [13]

Le degré d'ionisation dans une décharge lumineuse dépend de l'équilibre entre le taux d'ionisation par les électrons énergétiques et le taux avec lequel ils sont perdus par recombinaison en volume ou par perte aux parois du réacteur. Le taux d'ionisation  $R$  est donné par

une relation du type:

$$R \propto N n_e \sigma_{ion} E^{1/2} \quad (1.1)$$

R dépend donc du type de gaz (via la section efficace d'ionisation  $\sigma_{ion}$ ), de la pression (via les densités de neutres et d'électrons  $N, n_e$ ) et du champ électrique appliqué (via l'énergie des électrons  $E$ ). Les pertes sur les parois dominant en général la recombinaison volumique. Conséquemment, l'initiation d'un plasma stable dépend, pour un gaz et un appareil donné, de la pression du gaz, du champ électrique appliqué et du rapport de la surface au volume du plasma. La figure 1.2 montre le voltage d'amorce en fonction du produit de la pression et de la distance inter-électrode. Ce type de relation expérimentale est connu sous le nom de relation de Paschen.

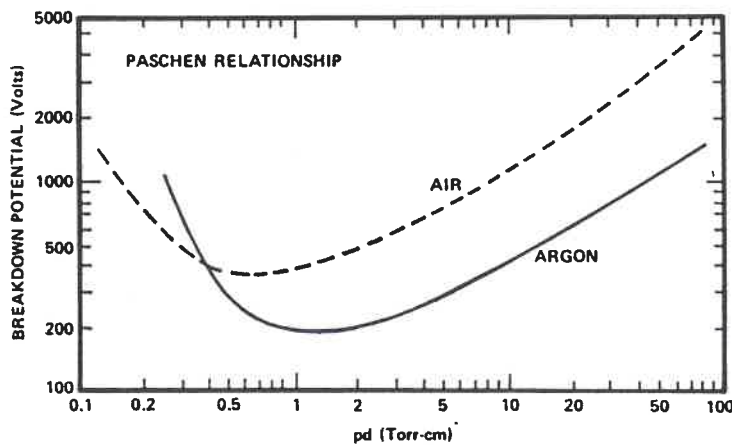


FIGURE 1.2  
Courbes de Paschen  
tiré de Thornton [13].

L'augmentation du voltage d'amorce pour un produit  $pd$  faible correspond à une pression si faible ou des dimensions du réacteur si

petites que les électrons sont perdus aux parois sans parvenir à faire des collisions avec des atomes de gaz et à produire l'ionisation. L'augmentation du côté du produit  $pd$  élevé résulte d'une énergie moyenne des électrons trop faible à haute pression à cause des collisions fréquentes qui empêchent ceux-ci d'accumuler suffisamment d'énergie pour ioniser; alternativement les dimensions de l'appareil sont trop grandes, de sorte que le champ électrique dans le plasma est trop faible pour fournir suffisamment d'énergie aux électrons.

## 1.2 PROCESSUS DE DEPOSITION

La description qualitative du mécanisme de déposition par PECVD permet d'identifier trois étapes principales pour le cas d'une source volatile (organique ou inorganique) capable de fournir des fragments moléculaires qui formeront une couche mince solide[2]:

- 1) formation d'ions et de radicaux dans le plasma
- 2) adsorption des radicaux
- 3) réarrangement des espèces à la surface

### 1.2.1 FORMATION D'IONS ET DE RADICAUX

L'énergie des électrons dans la décharge a une distribution statistique qui est fortement influencée par la fréquence d'excitation du plasma. Pour les plus hautes énergies (électrons dans la "queue" de la

distribution), les collisions entre les électrons et les molécules du gaz peuvent résulter en une ionisation alors que pour les énergies plus faibles il peut y avoir formation de radicaux. Le tableau 1.1 résume bien la très grande variété des collisions inélastiques pouvant se produire dans une décharge plasma.

TABLEAU 1.1  
Collisions inélastiques dans un plasma.  
tiré de Gorowitz et Gorczica [2].

Collision process	Species formed <sup>b</sup>
Excitation	$e + A \rightarrow A^* + e$
Dissociation	$e + A_2 \rightarrow 2A' + e$
Ionization	$e + A \rightarrow A^+ + e$
Attachment or capture	$e + A \rightarrow A^-$
Dissociative ionization	$e + A_2 \rightarrow A^+ + A' + 2e$
Dissociative attachment	$e + A_2 \rightarrow A^- + A'$
Dissociative recombination	$e + A_2^+ \rightarrow 2A'$
Charge transfer	$A^+ + A \rightarrow A + A^+$
Penning dissociation	$A_2^* \rightarrow 2A'$
Penning ionization	$A^* + B \rightarrow A + B^+ + e$

Parmi tous les facteurs pouvant influencer la formation d'ions et de radicaux dans le plasma, l'effet de la fréquence d'excitation est probablement celui qui a été le moins étudié. Ceci provient entre autres de la grande difficulté d'adaptation entre une chambre de réaction donnée et une source d'énergie dont la fréquence d'excitation  $\omega$  diffère sur une large plage.

Suite aux résultats théoriques obtenus par Ferreira et Loureiro [14], Wertheimer et Moisan [15] ont proposés que les différents effets observés en variant la fréquence d'excitation entre fréquences "audio" et hyperfréquences soient dûs à des différences dans la fonction de dis-

tribution énergétique des électrons (FDEE), la forme de cette distribution étant fonction du rapport  $v/w$  ( $v$  étant la fréquence de collision électron-neutre pour le transfert de quantité de mouvement et  $w$  la fréquence angulaire du champ électromagnétique appliqué) pour un plasma donné. Pour une pression variant de 50 à 500mTorr, les auteurs ont distingué entre les plasmas basse fréquence (LF,  $\leq 13,56$  MHz où  $v/w \geq 1$ ) et les plasmas micro-onde (HF,  $> 300$  MHz où  $v/w \ll 1$ ).

La conséquence d'une valeur de  $v/w \ll 1$  (cas "HF") est la présence d'une fonction de distribution électronique dont la population d'électrons très énergétiques est élevée par rapport aux plasmas à basse fréquence (cas "LF"). Les taux de déposition obtenus pour des organosilicones [16] et le nitrure de silicium [17] dans un plasma sont jusqu'à dix fois plus élevés que ceux obtenus à basse fréquence, fait que les auteurs attribuent aux différentes FDEE mentionnées plus haut. Les films semblent également différer par leurs structures et leurs propriétés physiques.

### 1.2.2 ADSORPTION DE RADICAUX ET REARRANGEMENT DES ATOMES

L'énergie des électrons est suffisamment basse pour permettre au taux de génération de radicaux d'être beaucoup plus élevé que le taux de génération des ions. Des radicaux et molécules sont adsorbés sur des surfaces solides à proximité du plasma où ils subiront une grande variété d'interactions: bombardement ionique et électronique, réarrangements chimiques, réactions avec d'autres espèces adsorbées, donc for-

mation de nouveaux liens et croissance d'un film mince. Lorsqu'il y a nucléation en phase gazeuse (possible lors de certains choix des paramètres de déposition), la déposition de petites particules à la surface du film peut entraîner la formation de défauts dans la morphologie de ce dernier.

La diffusion des espèces adsorbés vers des sites stables à la surface du film représente une étape importante dans la croissance du film. Le mécanisme de croissance du film est souvent en concurrence avec la désorption de diverses espèces par exemple par gravure chimique, par désorption stimulée thermiquement ou autres. Les différents mécanismes pouvant promouvoir la chimie à la surface incluent la désorption activée par bombardement ionique, les réactions induites par les photons et le bombardement électronique. Le taux de désorption ainsi que le taux de diffusion des atomes à la surface est grandement influencé par la température du substrat, une température plus élevée favorisant un film avec une plus grande densité et une morphologie plus uniforme.

Des considérations précédentes, on voit bien qu'en plus des différents paramètres expérimentaux devant être contrôlés pour la déposition chimique en phase vapeur, le fait d'assister la réaction par une décharge plasma nous oblige à tenir compte d'un ensemble additionnel de paramètres qui auront une influence certaine sur toutes les propriétés du film. Ces paramètres du plasma sont la puissance, le voltage appliqué, la fréquence d'excitation et la géométrie du réacteur. On



peut résumer l'ensemble des paramètres de fabrication dans le schéma de la figure 1.3.

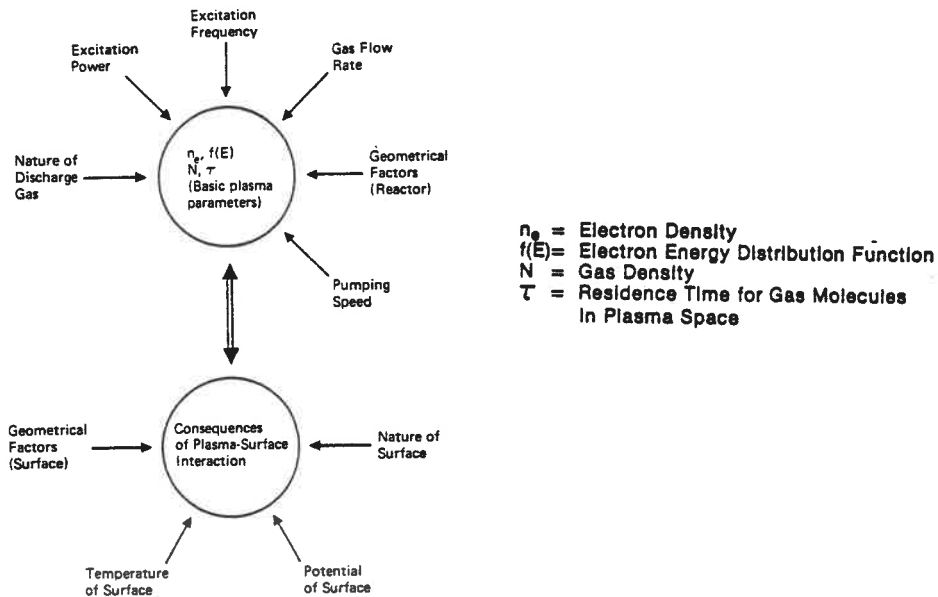


FIGURE 1.3  
Facteurs influençant une réaction par plasma  
tiré de Kay et al. [18].

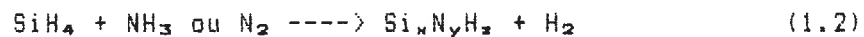
### 1.3 REVUE DES MATERIAUX

Cette section inclut une brève revue des matériaux à l'étude: le nitrure, l'oxyde et l'oxynitrure de silicium, tous déposés par PECVD. Il s'agit ici de discuter de façon générale de ces différents matériaux sous forme de couches minces en mettant bien en évidence leurs caractéristiques ainsi que leurs applications les plus courantes. Il est à noter que des trois matériaux par PECVD, le nitrure de silicium a été le plus étudié alors que l'oxynitrure est sûrement le moins

connu.

### 1.3.1 LE NITRURE DE SILICIUM

C'est en 1965 que Sterling et Swann [19] ont proposé la déposition par PECVD à basse température de nitrure de silicium (P-SiN) comme passivant sur des dispositifs semiconducteurs à base de silicium. Depuis, ce matériau a été largement étudié pour différentes applications en micro-électronique. Ses avantages sont sa dureté, sa stabilité chimique et ses excellentes propriétés protectrices contre le transport d'ions alcalins et de vapeur d'eau. La température de déposition d'un bon nitrure est typiquement de 300°C, ce qui permet son application sur des contacts métalliques fragiles aux hautes températures. Les réactifs utilisés le plus couramment sont le silane et l'ammoniaque ou l'azote selon la réaction:



La tableau 1.2 donne une liste partielle des différentes énergies d'ionisations et de dissociations pouvant se produire dans la décharge luminescente nécessaire à la déposition du P-SiN. Le fait que le taux de dissociation du  $\text{NH}_3$  est plus faible que celui du  $\text{SiH}_4$  (parce que le lien du  $\text{NH}_3$  est plus fort) oblige à utiliser un mélange gazeux riche en  $\text{NH}_3$ . Le rapport  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$  nécessaire dans le cas d'un plasma radiofréquentiel varie de 5 à 20, d'autre part un nitrure pratiquement stoechiométrique a pu être obtenu pour un rapport aussi faible que 2 à la fréquence micro-ondes de 2,45 GHz [17]. Ceci peut être relié aux

différentes FDEE mentionnée à la section 1.2.1. Plusieurs variables liées au plasma et au type de réacteur font que les résultats obtenus sont rarement reproductibles d'un équipement à l'autre [5,10,17,20,21,22].

TABLEAU 1.2  
Energies d'ionisation et de liaison des réactifs  
tiré de Gorowitz et Gorzica [2].

Ionization reactions	eV	Bond strength	eV
$\text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_3^+ + \text{H} + \text{e}$	12.2	$\text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{H}$	4.07
$\text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_2^+ + \text{H}_2 + \text{e}$	12.2	$\text{SiH} \rightarrow \text{Si} + \text{H}$	3.09
$\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2^+ + \text{e}$	10.2	$\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}$	4.76
$\text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}^+ + \text{e}$	11.4	$\text{NH}_2 \rightarrow \text{NH} + \text{H}$	3.90
$\text{NH} \rightarrow \text{N}^+ + \text{e}$	13.1	$\text{NH} \rightarrow \text{N} + \text{H}$	3.42
$\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^+ + \text{e}$	15.57	$\text{N}_2 \rightarrow 2\text{N}$	9.83

Les principales variables affectant le taux de déposition et l'uniformité du film sont la puissance du champ électromagnétique P, le débit gazeux F et la pression p dans la chambre [23]. Le taux de déposition augmente en général linéairement avec la puissance dans le plasma. D'autre part, une diminution de la pression dans le réacteur, pour un débit constant, causera une diminution du taux de déposition.

Le P-SiN contient toujours une certaine concentration d'hydrogène provenant des gaz réactifs. Cette teneur se situe habituellement entre 15 et 30 % atomique. Il a été montré que le % d'hydrogène a un impact important sur diverses propriétés, par exemple les contraintes mécaniques internes, le taux de gravure, les propriétés électriques et l'indice de réfraction n [23, 24, 25, 26]. La présence de d'hydrogène réduit considérablement la proportion de liaisons pendantes du sili-

cium [27].

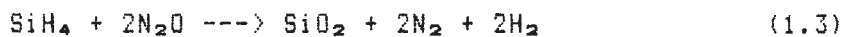
Le film mince peut être sous contrainte tensile ou compressive, propriété d'importance particulière dans le présent travail. Un grand nombre de variables peut influencer l'état de contrainte pour un mélange de gaz réactifs donné: la température, la pression, la fréquence d'excitation et la puissance [23]. Des tendances générales ont été dégagées par Claassen [28] concernant l'importance du bombardement ionique dans la compréhension du phénomène. Pour une fréquence et une température suffisamment basse ( $< 4$  MHz et  $350^{\circ}\text{C}$ ), le film est en compression. Ceci est causé par un bombardement ionique accru qui brise les liaisons Si-N, Si-H et N-H dans le nitrure de silicium. Si la température est trop faible pour permettre un nouveau réarrangement des atomes, l'ordre à courte portée sera interrompu et le volume sera augmenté entraînant une couche sous contrainte compressive.

Pour une fréquence et une température du substrat élevées, le taux de désorption de l'hydrogène est élevé et le bombardement ionique faible. Les dommages causés par le bombardement ionique disparaîtront sous l'effet de la température. Pour une température élevée ( $400^{\circ}\text{C}$  ou plus) la désorption d'hydrogène ainsi que la réticulation se poursuivront après la fin du processus de déposition entraînant une compression du matériau et un état de contrainte en tension. Cette explication ne tient compte que de deux paramètres expérimentaux et néglige l'effet de la différence entre les coefficients de dilatation du substrat et de la couche. Une valeur trop élevée de la contrainte, qu'elle soit com-

pressive ou tensile provoquera un décollement ou un fissurage de la couche, la situation idéale étant une contrainte compressive modérée.

### 1.3.2 OXYDE DE SILICIUM

C'est encore Sterling et Swann [19] qui ont pour la première fois déposé l'oxyde de silicium par PECVD (P-SiO<sub>2</sub>). Les gaz réactifs le plus couramment utilisés sont le silane et le protoxyde d'azote selon la réaction:



Différents oxydants ont été utilisés tels que CO<sub>2</sub>, CO ou encore des organosilicones oxygénés de forme Si(OR)<sub>4</sub> où R est un groupe alcalin [29,30,31]. Cependant, ces composés sont rarement utilisés à cause de la trop haute température requise et de la possibilité de contamination, notamment par le carbone.

Le P-SiO<sub>2</sub> a été utilisé comme isolant dans des circuits micro-électroniques. Le film est normalement utilisé comme diélectrique intermédiaire pour les métaux, comme couche passivante pour les dispositifs FET ou comme masque lithographique.

Comme dans le cas de la déposition du P-SiN, les propriétés du P-SiO<sub>2</sub> sont grandement dépendantes des conditions de déposition telles que la puissance, la fréquence, le mélange gazeux, le débit, et le type

de réacteur [10,32,33,34,35]. La réactivité entre le silane et l'oxygène étant très élevée, il est en général difficile d'obtenir un film d'oxyde uniforme avec l'oxygène moléculaire comme oxydant, surtout dans un réacteur de grande dimension. On utilise donc couramment le  $\text{SiH}_4$  et le  $\text{N}_2\text{O}$  comme réactifs afin de produire un film avec une bonne uniformité.

On obtient un matériau presque stoechiométrique ( $\text{Si}/\text{O} = 0,5$ ) pour un rapport  $\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4$  d'environ 20 dans le cas d'une décharge RF conventionnelle [36]. Le film déposé avec un rapport inférieur à 20 sera riche en silicium et pourra contenir jusqu'à 7% d'azote [10,32,36]. Le film déposé avec un rapport  $\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4$  supérieur à 20 n'a pratiquement pas d'azote incorporé, possède un indice de réfraction de 1,47 et un rapport  $\text{Si}/\text{O}$  entre 0,50 et 0,53. On verra que d'aussi bons résultats peuvent être obtenus pour un rapport  $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$  d'environ 2 dans le cas d'un plasma micro-ondes, semblant encore une fois indiquer une différence marquée entre LF et HF, par l'intermédiaire de la FDEE.

Le taux de déposition du  $\text{P-SiO}_2$  augmente lorsqu'on augmente la puissance. Une puissance trop élevée favorise cependant les réactions en phase gazeuse qui peuvent causer la formation de particules à la surface et une mauvaise capacité de recouvrement. Le taux de déposition augmente également avec la température [10].

L'indice de réfraction des couches  $n$  est en général entre 1.45 et 1.50 [10,11,32,33,34,35]. Ces valeurs sont légèrement plus élevées que

celles obtenues pour le  $\text{SiO}_2$  déposé chimiquement. Cet accroissement est attribué à un enrichissement en silicium ou à l'incorporation d'une certaine quantité d'azote. La quantité d'hydrogène présente sous forme de  $\text{SiOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{SiH}$  varie de 2 à 9% [10,32,36]. Comme dans le cas du P-SiN, la quantité totale d'hydrogène dépend fortement de la température du substrat, une valeur élevée réduisant sa proportion. La plupart des films minces de P-SiO<sub>2</sub> ont une contrainte mécanique compressive relativement faible [10,37].

### 1.3.3 L'OXYNITRURE DE SILICIUM

Plusieurs études récentes [12,38,39] ont démontrées que le fait de déposer un oxynitride au lieu du P-SiN pouvait améliorer la stabilité thermique du film et sa résistance au fissurage en diminuant sa contrainte interne. Ceci se fait habituellement en ajoutant au mélange  $\text{SiH}_4\text{-NH}_3$  un agent oxydant tel que  $\text{N}_2\text{O}$  dans la proportion nécessaire pour obtenir la quantité voulue d'oxygène dans la couche. Le matériau obtenu de type  $\text{SiO}_x\text{N}_y(\text{H}_z)$  (dorénavant désigné par P-SiON) sera un composé intermédiaire entre le nitrure ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) et l'oxyde de ( $\text{SiO}_2$ ) stoechiométriques. Ce matériau métastable n'existe pas à l'état naturel, contrairement au cas du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et du  $\text{SiO}_2$ .

Les teneurs en oxygène et en hydrogène semblent être les facteurs les plus importants en ce qui regarde les propriétés physico-chimiques du film [4,8,40,41]. L'indice de réfraction  $n$  ainsi que la densité  $\rho$  du film diminuent lorsque l'oxygène est incorporé. La concentration en

H varie de 3% à 20%, et elle diminue avec l'incorporation d'O. L'effet de l'hydrogène a d'ailleurs été discuté en détail par Schalch, Scharmann et Wolfrat [27]. Le P-SiON contenant de 15 à 20% d'oxygène ( $n=1.75$  à  $1.80$ ) semble avoir de meilleures caractéristiques physiques et électriques, et présenter une plus grande stabilité chimique [42,43,44].

#### 1.4 OBJECTIFS

Le principal matériau à l'étude est l'oxynitrure de silicium (P-SiON). Cependant, dans le but d'étudier systématiquement tous les composés intermédiaires entre le P-SiO<sub>2</sub> et le P-SiN, une bonne connaissance de ces deux matériaux est importante. L'étude systématique du P-SiN préparé à 2,45 GHz a déjà été faite par Tessier et al.[17] alors que le P-SiO<sub>2</sub> sera étudié ici pour la première fois dans ce laboratoire.

Les objectifs généraux de notre travail sont les suivants:

- Fabriquer par PECVD et caractériser des couches minces ( $d < 1 \mu$ ) de P-SiON préparées à une fréquence d'excitation de 2,45GHz, à partir de mélanges gazeux de SiH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> et N<sub>2</sub>O.
- Fabriquer par PECVD et caractériser des couches minces ( $d < 1 \mu$ ) de P-SiO<sub>2</sub> à une fréquence d'excitation de 2,45GHz à partir de mélanges



gazeux de  $\text{SiH}_4$  et  $\text{N}_2\text{O}$ .

D'autres objectifs spécifiques sont les suivants:

- Développer une méthode fiable de mesure de la contrainte mécanique figée (grandeur et signe) dans les couches minces ci-haut mentionnées.
- Développer une méthode de détermination de la composition par ESCA pour les P-SiN, P-SiO<sub>2</sub> et P-SiON et en comparer les résultats avec ceux provenant de l'analyse nucléaire (ADRE).

## 2. METHODE EXPERIMENTALE

Ce chapitre sera séparé en deux parties: la fabrication des échantillons et leur caractérisation physico-chimique.

### 2.1 FABRICATION DES ECHANTILLONS

Tous les échantillons ont été produits dans un appareil de type LMP<sup>R</sup> (Large Volume Microwave Plasma) opérant à une fréquence de 2,45 GHz. Cet appareil déjà décrit en détail par Bosisio et al.[45], permet de produire des plasmas homogènes dont le volume excède 1000cm<sup>3</sup>. Ceci rend possible la déposition de couches minces sur des surfaces pouvant atteindre 150cm<sup>2</sup> ce qui nous permet de procéder à la déposition simultanée d'une couche identique sur plusieurs substrats devant servir aux divers types de caractérisations (silicium cristallin, silice vitreuse, verre métallisé etc...). L'appareil est représenté schématiquement à la figure 2.1.

L'énergie nécessaire à la formation et au maintien du plasma est fournie par une source micro-ondes GERLING MOORE 4006 (2.45GHz) de type magnétron avec une puissance de 2,5kW (8). Cette énergie est dirigée vers un accordeur à trois tiges (10); elle est ensuite dirigée vers la structure à ondes lentes (11). Le couplage du champ électromagnétique

entre la structure à ondes lentes et le réacteur (1) peut être ajusté de façon à ce que la puissance soit dissipée de façon uniforme dans toute l'étendue du plasma. La puissance résiduelle atteignant le bout de la structure à ondes lentes est dirigée vers une charge adaptée (12). Les puissances incidente  $P_i$ , réfléchie  $P_r$  et transmise  $P_t$  sont lues à l'aide de coupleurs directionnels et de puissance-mètres (9). Le réacteur est constitué d'un support d'échantillon tournant et chauffé (jusqu'à  $T_s \approx 300^\circ\text{C}$ ) de 15cm de diamètre (2) placé parallèlement à la fenêtre transparente aux micro-ondes (en silice vitreuse) au fond de l'enceinte cylindrique du réacteur (Pyrex). Le plasma (volume d'environ  $1800\text{cm}^3$ ) se produit dans l'espace séparant le porte-échantillon de la fenêtre inférieure du réacteur.

Trois gaz différents peuvent être admis dans l'enceinte du réacteur après avoir traversés une chambre de mélange (4). Chacun des débits est contrôlé par un débitmètre électronique indépendant VACCUM GENERAL FM-4 (3). La pression dans l'enceinte est mesurée par une jauge à vide de précision de type capacitive MKS INSTRUMENT (5). Le système de pompage, constitué d'une pompe mécanique et d'une pompe turbomoléculaire en série (7), assure un vide résiduel inférieur à 1mTorr dans le réacteur dépourvu de toute trace d'huile organique.

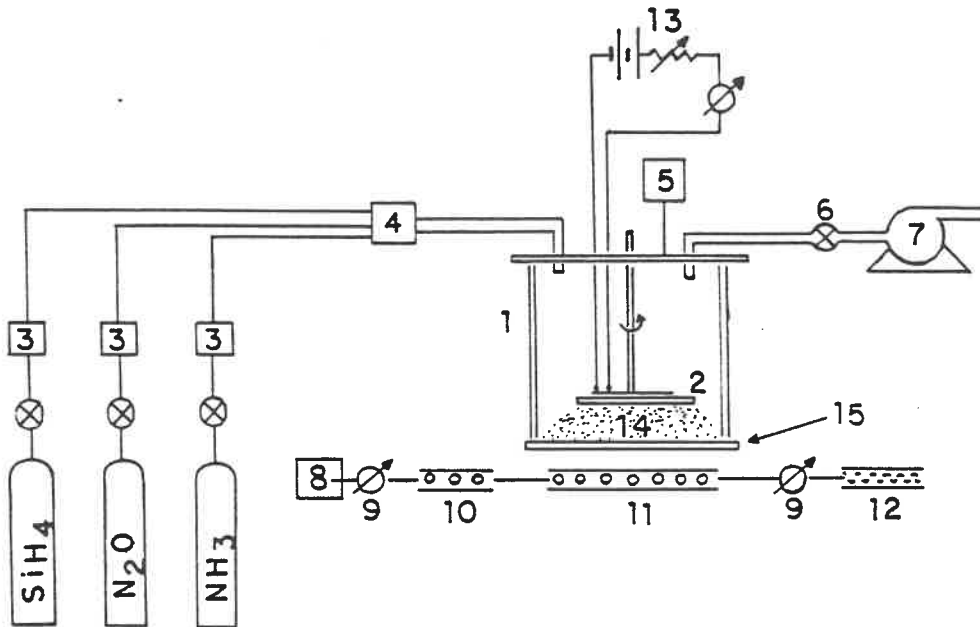


Schéma du système de dépôt LMP: 1. enceinte du réacteur, 2. support d'échantillon chauffant; 3. débitmètres et contrôles électroniques; 4. mélangeurs de gaz; 5. manomètre capacitif; 6. Valve automatique; 7. pompe mécanique; 8. générateur micro - ondes; 9. puissance - mètres; 10. accordeur à trois tiges; 11. applicateur à ondes lentes; 12. charge morte; 13. source pour le chauffe substrat; 14. région lumineuse du plasma.

FIGURE 2.1  
 Système de dépôt LMP<sup>®</sup>

Dans le but d'effectuer une caractérisation complète de chaque type d'échantillon, plusieurs substrats différents ont été utilisés. Le tableau 2.1 présente ces substrats, leurs dimensions et les types de caractérisations auxquels ils étaient destinés. Notons que pour chaque préparation la déposition est effectuée sur tous les substrats simultanément.

TABLEAU 2.1  
Substrats utilisés.

MATERIAU	DIMENSIONS CARACTERISTIQUES	CARACTERISATION EFFECTUEE
gaufre de silicium cristallin	diamètre 2"	composition chimique indice de réfraction épaisseur uniformité
lamelle de silice vitreuse	0,05 x 1 x 10 mm	contrainte figée
lamelle de verre mince	0,05 x 25 x 25 mm	densité
lamelle verre mince + électrodes aluminium	0,05 x 25 x 25 mm	mesures diélectriques C, tg $\delta$ , $\sigma_{dc}$
lamelle de microscope	2 x 25 x 75 mm	indice de réfraction épaisseur

## 2.2 CARACTERISATION DES ECHANTILLONS

La caractérisation complète des échantillons se fait par l'intermédiaire d'un ensemble de mesures physico-chimiques et électriques. Les mesures électriques incluent la mesure de la capacité, de l'angle de perte et de la caractéristique courant-tension en fonction

de la température. Les méthodes de mesure ainsi que les résultats se rapportant aux mesures électriques seront traités dans le mémoire de maîtrise de Philippe Rabiller. La section qui suit discute en détail des différentes méthodes de mesure utilisées la caractérisation physico-chimique des échantillons.

### 2.2.1 EPAISSEUR, TAUX DE DEPOT ET DENSITE

La mesure de l'épaisseur de la couche est très importante puisqu'elle permet d'évaluer plusieurs caractéristiques qui en dépendent directement dont le taux de dépôt, la densité, la contrainte figée et la capacité électrique. La plus grande précision possible étant nécessaire, l'ellipsométrie a été utilisée pour mesurer l'épaisseur de la couche. La méthode de calcul de l'épaisseur à partir des mesures ellipsométriques sera décrite à la section 2.2.2. Le résultat ainsi obtenu étant sous la forme  $d(\lambda) = x(\lambda) + N y(\lambda)$  où  $x$  et  $y$  sont déterminés expérimentalement et  $N$  est un entier à déterminer, il est nécessaire au départ de connaître l'épaisseur approximative du film avant de pouvoir faire l'évaluation définitive par ellipsométrie. Donc, l'épaisseur est d'abord mesurée à l'aide d'un profilomètre SLOAN aux abords d'une marche. Deux problèmes surgissent alors qui peuvent entraîner des erreurs appréciables:

- 1) La mesure étant effectuée aux abords d'une marche qui a été créée par une cache métallique lors de la déposition, celle-ci provient d'une région de perturbation du plasma et par conséquent d'une région où l'uniformité de la couche est déficiente. Ce manque d'uniformité est d'ailleurs visible par les franges d'interférences de couleurs indiquant une variation de l'épaisseur sur une distance latérale d'environ 2mm.

2) Le profilomètre utilise une pointe très fine que l'on déplace parallèlement à la surface de l'échantillon; le risque de rayure augmente donc avec une diminution de la dureté du matériau de la couche. En effet, il a été très difficile d'arriver à mesurer des échantillons d'oxyde de silicium, l'épaisseur mesurée par Dektak étant toujours inférieure à celle obtenue par ellipsométrie.

Une partie du problème peut être résolu en créant une marche dans le film par attaque chimique. Cette méthode est cependant onéreuse et a le désavantage d'introduire une incertitude quant à la profondeur de gravure nécessaire pour atteindre la surface du substrat. De plus, la gravure est destructive. Il y a définitivement un grand besoin pour un instrument permettant de mesurer l'épaisseur "sans contact" de manière fiable sur toute la surface de l'échantillon.

Connaissant l'épaisseur du film et la durée de déposition, on peut déterminer le taux de déposition de la couche:

$$D = \frac{d}{\tau} \quad (\text{\AA}/\text{sec}) \quad (2.1)$$

D = taux de déposition (Å/sec)

d = épaisseur (Å)

$\tau$  = temps de déposition (sec)

La densité est déterminée par la pesée d'un échantillon de verre très mince avant et après la déposition. La densité est obtenue du rapport du changement de masse de l'échantillon sur le volume de la couche mince.

$$\rho = \frac{M_a - M_b}{A \times d} = \frac{\Delta M}{V} \quad (\text{g}/\text{cm}^3) \quad (2.2)$$

$\rho$  = densité (g/cm<sup>3</sup>)  
 $M_a$  = masse avant déposition (g)  
 $M_b$  = masse après déposition (g)  
 $A$  = aire de la couche (cm<sup>2</sup>)

La masse est mesurée sur une balance de précision METTLER H20T. Pour obtenir la mesure de densité la plus juste possible, on a utilisé deux substrats de verre mince par déposition et chacun a été pesé à cinq reprises.

### 2.2.2 INDICE DE REFRACTION, EPAISSEUR ET UNIFORMITE EN SURFACE

L'indice de réfraction et l'épaisseur ont été déterminé à l'aide d'un ellipsomètre de type L117 de GAERTNER SCIENTIFIC. On a également vérifié l'uniformité de la couche en mesurant ces deux paramètres en cinq points sur chaque gaufre. Résumons ici en quelques lignes la technique de mesure ellipsométrique.

A la fin du siècle dernier, Paul Drude a introduit deux paramètres caractérisant la lumière polarisée elliptiquement réfléchié par une surface solide. Ces paramètres sont le rapport d'amplitudes  $\Psi$  (PSI) et la différence de phases  $\Delta$  (DELTA). Drude a démontré la relation entre l'épaisseur du film et les constantes optiques du substrat pour en arriver à l'équation fondamentale de l'ellipsométrie:

$$\tan \Psi e^{i\Delta} = \frac{(r_{p01} + r_{p12} e^{-2ix})(1 + r_{s01} r_{s12} e^{-2ix})}{(1 + r_{p01} r_{p12} e^{-2ix})(r_{s01} + r_{s12} e^{-2ix})} \quad (2.3)$$



où:  $x = 2\pi / \lambda d (n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \xi)^{1/2}$   
 $r_{p01}$  et  $r_{s01}$  sont les coefficients de réflexion de Fresnel de l'interface air-film  
 $r_{p12}$  et  $r_{s12}$  sont les coefficients de réflexion de Fresnel de l'interface film-substrat  
 $n_1$  = indice de réfraction du film  
 $d$  = épaisseur du film  
 $n_0$  = indice de réfraction de l'air  
 $\lambda$  = longueur d'onde de la lumière incidente (6328Å)  
 $\xi$  = angle d'incidence

L'ellipsomètre typique (fig.2.2) est constitué d'une source monochromatique collimatée (laser He-Ne), d'un polariseur rotatif, d'un compensateur, d'un support à échantillon, d'un analyseur rotatif et d'un photodétecteur. L'ensemble est monté de façon à pouvoir choisir l'angle d'incidence sur l'échantillon.

Avant de frapper la surface de l'échantillon, la lumière incidente est polarisée linéairement par le premier polariseur puis elliptiquement par le compensateur placé à 45° du plan d'incidence de la lumière. Lorsque le faisceau est réfléchi par l'échantillon, la polarisation de la lumière change en fonction de l'épaisseur du film et des caractéristiques optiques du film et du substrat. Le faisceau traverse ensuite l'analyseur et son intensité est mesurée par le photodétecteur.

Certaines positions du polariseur permettent à la lumière réfléchie d'être polarisée linéairement. Lorsque le polariseur est ajusté ainsi, l'analyseur peut être mis dans une position où pratiquement aucune lumière n'atteint le photodétecteur (extinction). A partir des positions angulaires de l'analyseur et du polariseur, on déduit les paramètres ellipsométriques  $\Delta$  et  $\Psi$ . Lorsque le compensateur est ajusté

à  $+45^\circ$  du plan d'incidence, la relation entre  $\Delta$  et  $P_1$  et  $P_2$  est:

$$\tan \Delta = \sin \delta \tan (90^\circ - 2 P_2) \text{ et} \quad (2.4)$$

$$\tan \Delta = \sin \delta \tan (270^\circ - 2 P_1) \quad (2.5)$$

$$P_2 = P_1 \pm 90^\circ \quad (2.6)$$

Avec  $\delta$  l'angle caractéristique du compensateur

La relation entre  $\Psi$  et  $A$ , la position de l'analyseur est:

$$\tan^2 \Psi = \tan (180^\circ - A_2) \times \tan (A_1) \quad (2.7)$$

Pour un compensateur parfait (lame quart d'onde avec  $\delta = 90^\circ$ ),

ces relations se simplifient encore pour donner :

$$\Delta = 90^\circ - 2 P_2 = 270^\circ - 2 P_1 \text{ et} \quad (2.8)$$

$$\Psi = 180^\circ - A_2 = A_1 \quad (2.9)$$

Lors de la mesure expérimentale, il s'agit d'obtenir les couples  $P_1$ ,  $A_1$  et  $P_2$ ,  $A_2$  qui sont les deux positions angulaires du polariseur et de l'analyseur pour lesquelles la condition d'extinction existe. Pour obtenir ces positions, il s'agit de rendre minimum la lecture d'intensité donnée par le photodétecteur. Pour un compensateur parfait, les expressions (2.8) et (2.9) montrent bien que seule la lecture de  $P_1$ ,  $A_1$  est suffisante, cependant on obtiendra une meilleure précision avec  $P_1$ ,  $A_1$  et  $P_2$ ,  $A_2$ . Après avoir obtenu  $\Delta$  et  $\Psi$  à l'aide de 2.8 et 2.9, l'épaisseur du film et l'indice de réfraction peuvent être obtenus grâce à un programme d'itérations numériques développé par McCrakin et Colson [46].

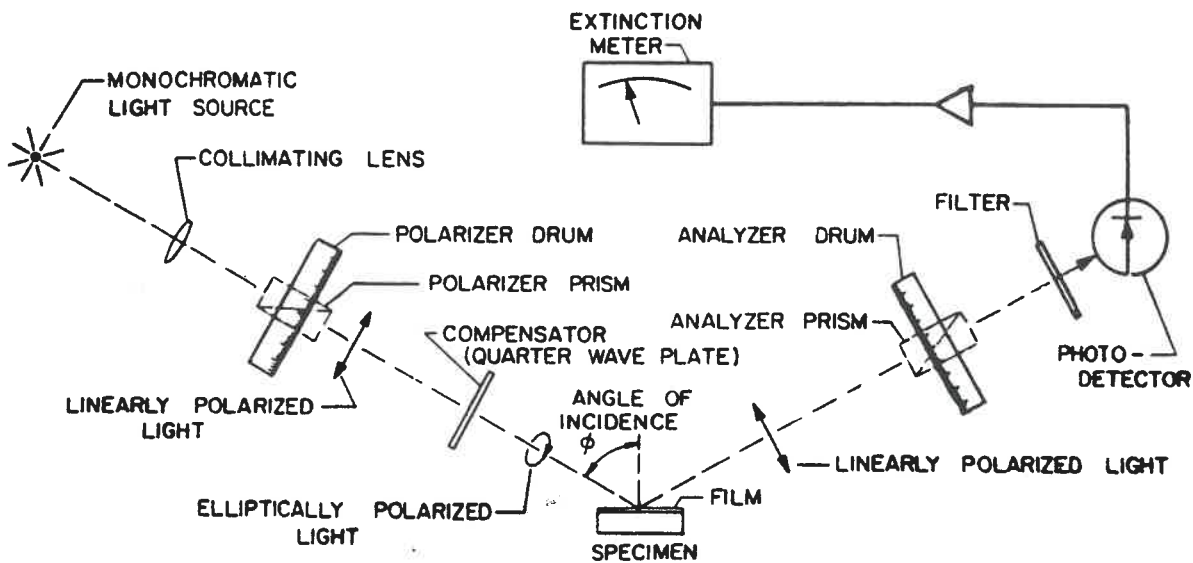


FIGURE 2.2  
Ellipsomètre typique.

### 2.2.3 COMPOSITION CHIMIQUE PAR ESCA

Tous les échantillons produits ont été caractérisés par ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), aussi appelé XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy).

#### 2.2.3.1. THEORIE

L'analyse de surface par ESCA est accomplie en bombardant l'échantillon de rayons X mous monoénergétiques et en analysant l'énergie des électrons émis (fig. 2.3). On peut utiliser les rayons X provenant des sources Mg (1253.6 eV) ou Al (1486.6 eV); dans notre cas on utilisera la radiation du Mg. Ces photons ont une profondeur de pénétration dans un solide de 1 à 10  $\mu$ . Ils interagissent avec les ato-

mes dans cette couche par effet photoélectrique, causant l'émission d'électrons. Les électrons émis ont une énergie cinétique donnée par:

$$KE = h\nu - BE - \bar{\phi}_m \quad (2.10)$$

où  $h\nu$  = énergie des photons incidents  
 $BE$  = énergie de liaison de l'orbitale atomique d'où provient l'électron  
 $\bar{\phi}_m$  = travail d'extraction du spectromètre

L'énergie de liaison de l'orbitale atomique peut être considérée comme une énergie d'ionisation se rapportant à chaque orbitale. Puisqu'il y a un grand nombre de possibilités de former un ion, il y a également une grande variété d'énergies des électrons émis. De plus, la section efficace varie pour chacune des orbitales. Le spectre obtenu représente le nombre d'électrons émis par intervalle d'énergie en fonction de leur énergie cinétique. Les données quantitatives peuvent être obtenues de la hauteur ou de l'aire des pics et l'identification de l'élément est faite grâce à la position et la séparation exacte des pics.

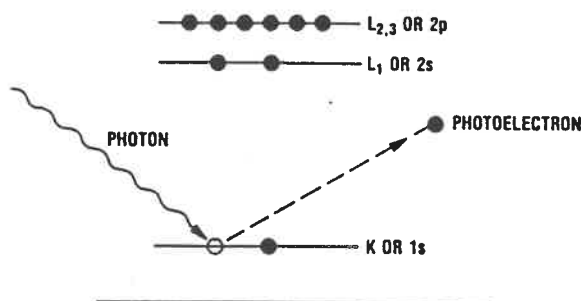


FIGURE 2.3  
 Mécanisme d'interaction ESCA.

La probabilité d'interaction des électrons avec la matière étant beaucoup plus grande que celle des photons, le libre parcours moyen des électrons dans un solide n'est que de l'ordre d'une dizaine d'Angstroms (fig. 2.4) ce qui limite donc à 10Å environ la profondeur d'analyse; les électrons provenant de plus grande profondeur ne constituent que le bruit de fond sur un spectre. On comprend tout de suite la très grande importance du nettoyage préalable des échantillons pour arriver à mesurer la composition du matériau qui soit la plus proche possible du volume plutôt que de celle de la couche d'oxyde natif à la surface.

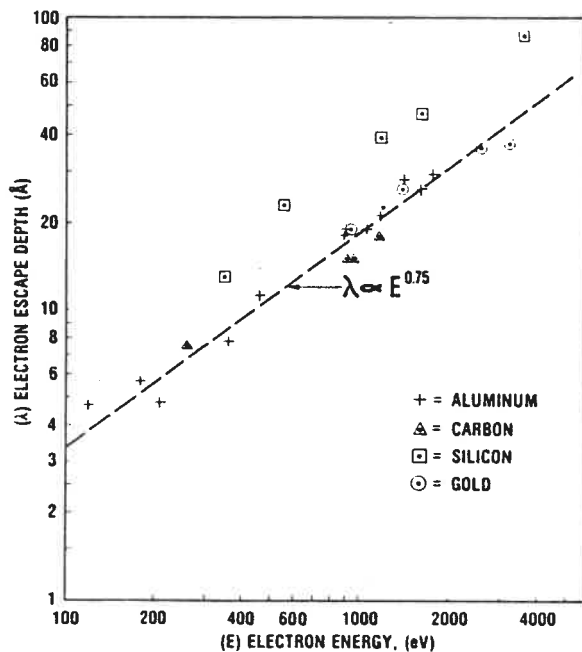


FIGURE 2.4

Libre parcours moyen en fonction de l'énergie.  
(Handbook of XPS, Perkin-Elmer)

L'énergie cinétique des électrons quittant l'échantillon est détectée par un spectromètre. Le balayage en énergie s'effectue en appliquant un champ électrostatique variable avant que l'électron

atteigne le détecteur. Ce potentiel retardateur peut être varié de zéro à l'énergie des photons. Les électrons sont comptés et le nombre d'électrons en fonction du temps de détection et de l'énergie est emmagasiné en mémoire.

#### 2.2.3.2. METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

Chacun des échantillons doit être nettoyé dans la chambre de préparation ( $10^{-9}$  à  $10^{-10}$  Torr) avant l'analyse. Ce nettoyage a pour but d'éliminer les différents contaminants organiques et l'oxyde natif de la surface. Le décapage s'effectue par bombardement d'ions d'argon avec un potentiel accélérateur de 2 à 3 kV à une pression de  $5 \times 10^{-4}$  Torr pour un temps variant de 10 à 30 minutes selon la composition du matériau. Le potentiel accélérateur du canon ainsi que le temps de nettoyage sont critiques puisqu'un nettoyage trop puissant peut entraîner une pulvérisation préférentielle d'un élément par rapport aux autres et ainsi fausser la mesure de la composition. En effet, Remmerie et Maes [47] ont observé, pour un bombardement d'ions d'argon à 5 kV d'un matériau SiON homogène, un changement du rapport O/N de 0,7 à 2,0. On doit donc être prudent pour s'assurer que les résultats correspondent bien au matériau à l'étude et non pas à un nouveau composé formé par l'effet de la pulvérisation.

Les facteurs de sensibilité de chacun des éléments dans l'oxynitride de silicium (Si, N, O et C) ont été recalculés à partir des résultats obtenus d'échantillons standards de nitrure de silicium

stoechiométrique par CVD et d'oxyde de silicium thermique. Le bon accord de nos résultats avec ceux provenant de l'analyse nucléaire (ADRE) vient confirmer la qualité de la calibration de l'appareil et de la technique de nettoyage ainsi que l'accord d'analyse quantitative entre les deux méthodes, ESCA et ADRE.

Tous les échantillons ont été analysés selon la même procédure. On relève d'abord un survol à faible résolution (fenêtre de 0.5eV) de 0 à 1000eV, ce qui permet de détecter la présence de tous les éléments et ainsi de s'assurer de la propreté de la couche (absence de contaminants). On relèvera ensuite un spectre à haute résolution d'une largeur d'environ 20eV pour le silicium, l'oxygène, l'azote et le carbone. A l'aide du programme d'analyse de spectre, on soustraira le bruit de fond et on évaluera l'aire sous la courbe de chaque spectre pour déterminer la proportion relative des différents éléments après avoir modifié ces aires en tenant compte des facteurs de sensibilité de chaque élément.

#### 2.2.4 COMPOSITION CHIMIQUE PAR ADRE

La méthode utilisée pour déterminer le profil en profondeur des éléments Si, O, N, C et H est l'analyse par détection du recul élastique (ADRE). Pour l'hydrogène, la variante temps de vol a été employée.

La méthode ADRE a été développée par L'Ecuyer, Brassard et Cardinal [48]: Un faisceau d'ions  $^{35}\text{Cl}$  d'une énergie de 30MeV est dirigé à

angle rasant ( $15^\circ$ ) sur la surface de l'échantillon, placé dans une chambre à vide ( $10^{-6}$  Torr). Cette chambre contient deux détecteurs à barrière de surface appelés "détecteur" et "moniteur". L'échantillon est placé sur un support orientable tel qu'illustré à la figure 2.5. Les ions accélérés entrent en collision avec les atomes de la cible. De ces collisions ayant lieu à différentes profondeurs dans la cible, résulte une projection des différents atomes constituant la cible, ayant une distribution angulaire et énergétique précise. Les détecteurs captent alors les particules projetées dans une certaine direction. On détecte avec le moniteur les particules incidentes après diffusion sur la cible. Par contre, au détecteur (sortie  $P_1$  sur la figure 2.5), on observe les particules de recul, percutées dans la cible par les ions incidents et projetées à l'extérieur de la cible. La méthode ADRE est capable de détecter les éléments de masse inférieure à celle du chlore, alors que les éléments plus lourds peuvent être détectés par la méthode bien connue dite Rutherford Back Scattering (RBS), sortie  $P_2$  sur la figure 2.5.

Le signal fourni par le détecteur après avoir reçu un atome est proportionnel à l'énergie de l'atome et il est converti en signal numérique. On obtient un spectre pour le moniteur et un second pour le détecteur. En abscisse on a le numéro du canal, c'est-à-dire le nombre  $dN$  d'atomes détectés ayant une énergie comprise entre  $U$  et  $U + dU$ .



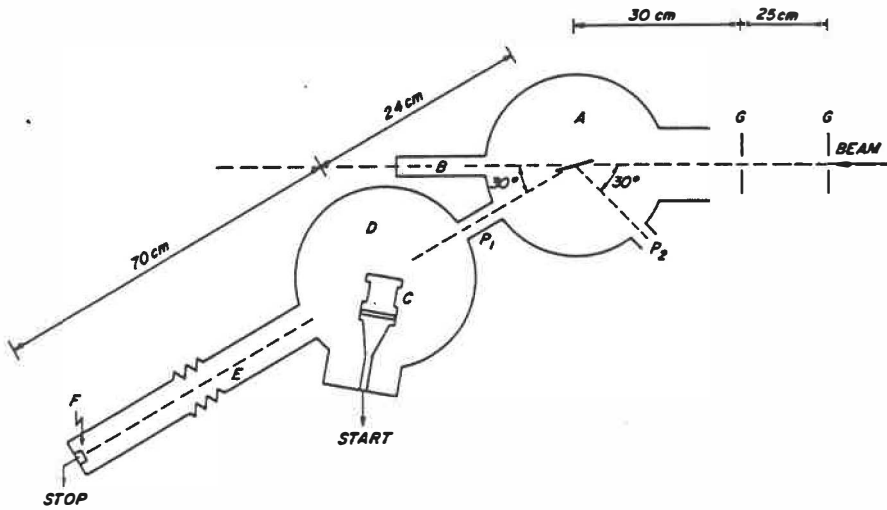


Fig. 1. Schematic view of the detection chamber for mass determination of recoil particles by time-of-flight. A: scattering chamber. B: Faraday cup. C: start detector. D: cryopump. E: drift space. F: stop and energy detector. G: collimators. Port  $P_2$  can be used for RBS measurements.

FIGURE 2.5  
Schéma du montage ADRE.

Ce qui nous intéresse est la concentration d'un élément donné en fonction de la profondeur, et on a obtenu un spectre en fonction de l'énergie. On doit faire correspondre à l'écart d'énergie  $dU$  un écart de profondeur  $dX$  et par la relation inverse, c'est-à-dire en fixant les  $dX$  (tous égaux) avoir les  $dU$  correspondants. On obtient alors le profil en profondeur. Ce travail est effectué par le programme de déconvolution.

La méthode ADRE originale a été confrontée avec le problème de séparer des particules de types différents avec la même énergie. C'est pourquoi Groleau, Gujrathi et Martin [49] ont développé la variante du temps de vol (TDV) dans laquelle on ajoute un dispositif de mesure du temps de vol des particules à l'aide de deux détecteurs (Start et Stop sur la fig.2.5). Il devient alors possible de séparer les éléments qui

ne pouvaient être différenciés par la méthode ADRE, puisqu'on dispose maintenant d'une information supplémentaire: le temps de vol  $t$ . Ce dernier est relié à la masse atomique  $A$ , par la relation  $A = 2Ut^2 / l^2$  où  $U$  est l'énergie de la particule et  $l$  le chemin de vol (70cm dans le cas présent). Le temps de vol est déterminé grâce aux deux détecteurs (start et stop) et l'énergie nous est donnée par le détecteur à barrière de surface (start) en assumant une réponse linéaire. Il est donc possible de déterminer la masse de chaque particule et ainsi de connaître sa nature.

#### 2.2.5 MESURE DE LA CONTRAINTE FIGEE

Il s'agit de déterminer de façon précise l'état de contrainte de la couche par rapport au substrat. Cette contrainte peut être compressive ou tensile, telle qu'illustré à la figure 2.6. Parmi le très grand nombre de méthodes utilisées pour quantifier cette contrainte [50,51], on a choisi deux méthodes optiques indépendantes pour s'assurer de la précision des résultats obtenus. Il s'agit de mesurer la courbure induite dans un substrat par interférométrie et par la variation de la distance focale. Les deux mesures sont effectuées sur un substrat de silice vitreuse optiquement poli de dimension  $1 \times 0,1 \times 0,005$  cm; pour le  $\text{SiO}_2$  le module d'Young est  $7 \times 10^{11}$  dyne/cm<sup>2</sup> et le coefficient de Poisson 0,17. Ce substrat de très faible dimension fléchira sous l'effet de la contrainte créée à l'interface film-substrat si l'adhérence des deux matériaux est très bonne; la mesure de sa courbure permettra de quantifier la contrainte figée à l'aide de la formule

2.11.

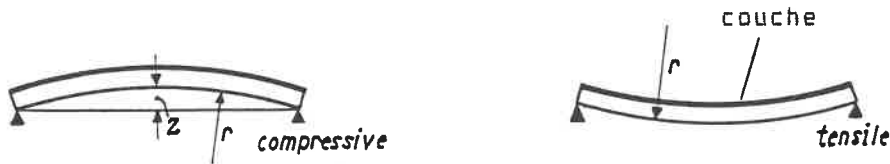


FIGURE 2.6  
Contrainte compressive et en tension.

Ayant déterminé le rayon de courbure du substrat par les deux méthodes ci-dessus, la contrainte est déterminée à l'aide de l'équation de Stoney [52]:

$$\sigma_f = \frac{E_s}{6(1 - \nu_s)} \frac{d_s^2}{d_f} \frac{1}{R} \quad (2.11)$$

où  $E_s$  = module d'Young du substrat (dyne/cm<sup>2</sup>)  
 $\nu_s$  = coefficient de Poisson du substrat  
 $d_s$  = épaisseur du substrat (cm)  
 $d_f$  = épaisseur du film  
 $R$  = rayon de courbure

La mesure étant effectuée à la température de la pièce, la contrainte totale dans le film est la somme de la contrainte d'expansion "thermique" et de la contrainte "intrinsèque". La contrainte totale peut donc s'exprimer:

$$\sigma_f = \sigma_{th} + \sigma_i \quad (2.12)$$

La contrainte d'expansion "thermique" résulte du fait qu'il y a généralement une différence entre les coefficients d'expansion du film et du substrat; elle est nulle à la température de déposition et

s'accroît lors du refroidissement de l'échantillon. Elle peut être exprimée sous la forme:

$$\sigma_{th} = (T_t - T_d) \frac{E_f}{1 - \nu_f} (\alpha_s - \alpha_f) \quad (2.13)$$

où  $T_t$  = température à laquelle la mesure s'effectue  
 $T_d$  = température à laquelle la déposition s'effectue  
 $\alpha_s$  = coefficient d'expansion thermique du substrat  
 $\alpha_f$  = coefficient d'expansion thermique du film  
 $E_f$  = module d'Young du film  
 $\nu_f$  = coefficient de Poisson du film

#### 2.2.5.1 METHODE INTERFEROMETRIQUE

Le rayon de courbure du substrat est déterminé en relevant un patron d'interférence (anneaux de Newton) généré par le coin d'air présent entre le substrat de silice et un verre plan (fig.3.6). On illumine en lumière monochromatique ( $\lambda = 5460\text{\AA}$ ) le substrat posé sur un verre plan et on relève la distance interfrange en fonction de l'ordre d'interférence. L'angle du coin d'air variant en fonction de la position du faisceau, on peut en déduire le rayon de courbure du substrat (fig.2.7). La méthode exacte de calcul du rayon de courbure est exposée en détail à l'annexe A. Le relevé du patron est effectué sur un microscope NIKON (50x) muni d'une platine de haute précision dont les mouvements horizontaux sont précis à  $\pm 1\mu$ .

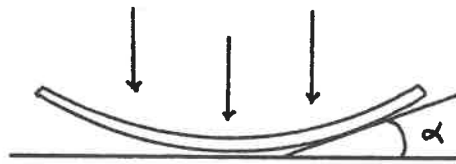


FIGURE 2.7  
Principe du coin d'air à angle variable.

#### 2.2.5.2 METHODE DE LA VARIATION DE LA DISTANCE FOCAL

Utilisant le microscope décrit plus haut muni d'un micromètre contrôlant la distance focale (axe z) à  $\pm 0,5\mu$  et à un grossissement élevé (1000x) qui réduit la profondeur de champ à une valeur inférieure à la précision du micromètre, on mesure la courbure du substrat en focalisant en plusieurs points sur sa longueur. On trace ensuite un "relevé graphique" du substrat où la courbure est nettement visible et on calcule la valeur du rayon de courbure par une approximation en arc de cercle. Cette approximation est justifiée étant donné la très grande valeur du rayon de courbure par rapport à la longueur du substrat.

### 3. RESULTATS

Ce chapitre est divisé en deux parties. On étudiera d'abord les compositions résultant des différents mélanges gazeux pour ensuite déterminer les différentes propriétés du matériau obtenu. La première partie s'intéresse donc au procédé de fabrication alors que la seconde traite de la caractérisation du matériau obtenu. Notons qu'un tableau récapitulatif des conditions de fabrication et des propriétés obtenues pour tous les échantillons est présenté à l'annexe B.

#### 3.1 COMPOSITION EN FONCTION DU MELANGE GAZEUX

On a choisi de ne faire varier que la proportion des différents gaz introduits dans le réacteur. Ceci facilite beaucoup l'interprétation des résultats obtenus et permet d'établir une relation directe entre la proportion des différents gaz et la composition de la couche. Les autres paramètres expérimentaux fixés avaient déjà été optimisés dans le cas de l'étude du nitrure de silicium [17] et on s'attend à des conditions optimales semblables dans le cas de l'oxynitrure et de l'oxyde de silicium. Le tableau 3.1 résume les différents paramètres fixés du système.

Le débit total dans le système a été maintenu entre 60 et 100 sccm pour obtenir une bonne uniformité et un temps de résidence des

espèces dans le réacteur le plus constant possible.

TABLEAU 3.1  
Conditions expérimentales de fabrication

Fréquence d'excitation	2.45 GHz	
Pression dans la chambre	100 mTorr	
Puissance incidente	100 Watt	
Température du substrat	280°C	

### 3.1.1 OXYNITRURE DE SILICIUM

Trois séries d'échantillons ont été produites. Il s'agissait de faire varier la composition des échantillons du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  au  $\text{SiO}_2$  par le changement des différents gaz introduits et de leur proportion relative tout en ayant une bonne qualité du point de vue physico-chimique et électrique.

Dans la série A, on a varié le débit de protoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ) de 0 à 30 sccm en gardant constant les débits de silane ( $\text{SiH}_4$ ) et d'ammoniaque ( $\text{NH}_3$ ) à 25 et 50 sccm respectivement. La série B fait varier le débit de  $\text{N}_2\text{O}$  de 5 à 45 sccm en gardant constant les débits de  $\text{SiH}_4$  et de  $\text{NH}_3$  à 15 et 45 sccm respectivement. Pour la série C, les débits de  $\text{NH}_3$  et de  $\text{N}_2\text{O}$  ont été variés inversement de 0 à 45 sccm de sorte que le débit total demeure constant à 60 sccm, le débit de  $\text{SiH}_4$  étant de 15 sccm. Les mélanges gazeux de ces trois séries d'échantillons sont résumés au tableau 3.2.

TABLEAU 3.2  
Mélanges gazeux, séries A,B et C

	Numéro	Débit (sccm)		
		SiH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> O
Série A	SiON10	25	50	0
	SiON06	25	50	2
	SiON02	25	50	5
	SiON63	25	50	10
	SiON4	25	50	20
	SiON5	25	50	30
Série B	SiON23	15	45	45
	SiON24	15	45	35
	SiON25	15	45	25
	SiON26	15	45	15
	SiON27	15	45	5
Série C	SiN34	15	45	0
	SiON19	15	35	10
	SiON57	15	25	20
	SiON21	15	15	30
	SiON62	15	5	40
	SiO14	15	0	45

La figure 3.1 présente les résultats en composition obtenus pour la série A par la méthode nucléaire ADRE. On a représenté la variation en composition des éléments Si, O, N et H en fonction du débit de N<sub>2</sub>O introduit dans le réacteur. L'erreur expérimentale sur les mesures ADRE est de ±5% en pourcentage de composition. Cette valeur inclut l'erreur expérimentale sur la mesure elle-même ainsi que l'erreur introduite par la variation possible de composition des échantillons sur l'épaisseur de la couche ainsi que sur la surface de la gaufre. On doit également tenir compte d'une certaine erreur sur la précision des débits gazeux introduit dans le réacteur. Comme pour les autres cas, la quantité de silicium dans la couche demeure constante à environ le tiers des ato-



mes. La proportion d'azote décroît avec l'augmentation de la proportion d'oxygène. L'incorporation d'oxygène semble favorisée car pour un débit de  $N_2O$  de 10sccm et de  $NH_3$  de 50sccm, on obtient une couche où il y a sensiblement la même quantité d'azote et d'oxygène.

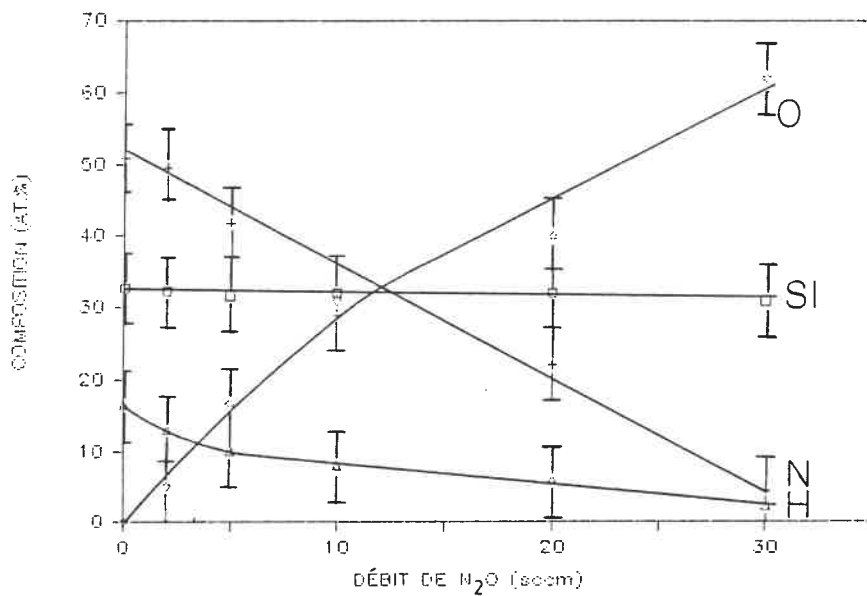


FIGURE 3.1  
Composition par ADRE pour la série A  
 $SiH_4=25sccm$ ,  $NH_3=50sccm$ . Si:□, N:+, O:◇, H:△.

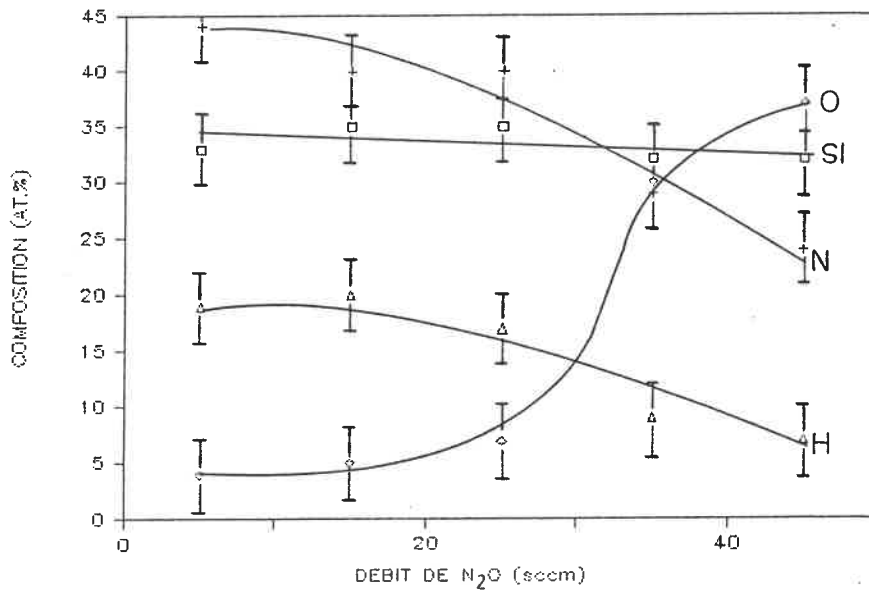


FIGURE 3.2  
Composition par ADRE pour la série B  
SiH<sub>4</sub>=15sccm, NH<sub>3</sub>=45sccm. Si:□, N:+, O:◇, H:△.

Pour un débit de N<sub>2</sub>O nul, on obtient un matériau dont la composition s'approche de celle du nitrure de silicium stoechiométrique alors que pour un débit de N<sub>2</sub>O de 30sccm, la composition s'approche de celle du SiO<sub>2</sub> stoechiométrique. Il est donc possible de fabriquer toute la gamme de matériaux entre ces deux extrêmes. Notons également la diminution très significative de la proportion d'hydrogène qui passe de 16%at. à 3%at. avec l'augmentation du débit de N<sub>2</sub>O. Pour fin de comparaison, on présente à la figure 3.4 les résultats obtenus par Kaganowicz et Enstrom [4] dans un système PECVD à 13,56 MHz. On y retrouve une dépendance linéaire de la composition en azote et en oxygène en fonction du débit de N<sub>2</sub>O. Notons que les points de comparaison seront difficiles du point de vue des débits gazeux à cause de la très grande diversité des systèmes de déposition utilisés par les différents auteurs.

La figure 3.2 montre la composition des échantillons de la série B en fonction du débit de  $N_2O$ . On remarque une variation brutale de la composition aux alentours de 30sccm. Il a été impossible ici d'atteindre la composition du  $SiO_2$  car même pour un débit de 45sccm de  $N_2O$ , il y a encore une grande proportion d'azote (25%) dans l'échantillon et la quantité d'hydrogène est élevée. Cette dernière varie de 20%at. à 7%at. Comme auparavant, la proportion de silicium est stable à un tiers des atomes environ. Ce type de courbe nous montre bien que dans ce cas-ci la possibilité de fabriquer un échantillon avec une composition donnée est limitée à cause du passage brusque entre un échantillon riche en silicium et un échantillon riche en oxygène et de la moins grande étendue des compositions.

La figure 3.3 présente les résultats obtenus pour la série C. Dans ce cas-ci les débits de  $NH_3$  et de  $N_2O$  ont été variés de sorte que le débit total demeure constant à 60sccm. On retrouve ici encore un passage graduel entre des échantillons ayant une composition proche de celle du  $Si_3N_4$  à des échantillons dont la composition approche celle du  $SiO_2$  et une variation non linéaire des teneurs en oxygène et en azote. Avec l'augmentation de la proportion de  $N_2O$  dans le mélange, la quantité d'hydrogène incorporée passe de 16%at. à 4%at. et la proportion de silicium demeure stable. Ces résultats sont comparables à ceux de Kaganowicz et al.[4] présentés à la figure 3.4 et à ceux de Claassen et al.[39] à une fréquence d'excitation de 50kHz et une température du substrat de 300°C, présentés à la figure 3.5. Claassen a également retrouvé une dépendance non linéaire de la teneur en azote et en oxy-

gène en fonction de la pression partielle de  $N_2O$  dans le réacteur.

La figure 3.6 présente un spectre XPS typique d'un nitrure de silicium. On y voit clairement les pics 2s (149eV) et 2p (100eV) du silicium et le pic 1s (399eV) de l'azote. On y voit également quelques éléments en moindre quantité tels que le carbone 1s (284eV) et l'oxygène 1s (532eV) qui sont des éléments de surface. La figure 3.7 montre un spectre typique pour un oxyde de silicium où apparaît clairement les pics du silicium et de l'oxygène. Ces spectres de survol ne permettent qu'une quantification à partir de la hauteur des pics. Dans le but de quantifier avec la meilleure précision possible la proportion des différents éléments, un spectre de haute précision a été relevé pour chacun des éléments et on a obtenu les résultats par intégration de l'aire sous la courbe et après pondération par un facteur de sensibilité relié à chacun des éléments.

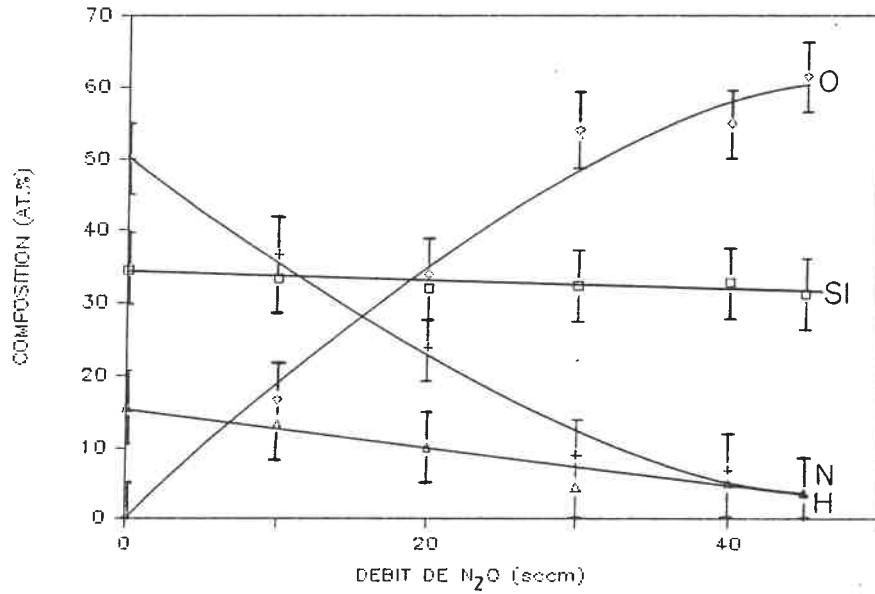


FIGURE 3.3  
Composition par ADRE pour la série C  
SiH<sub>4</sub>=15sccm, NH<sub>3</sub> et N<sub>2</sub>O variables. Si:□, N:+, O:○, H:△.

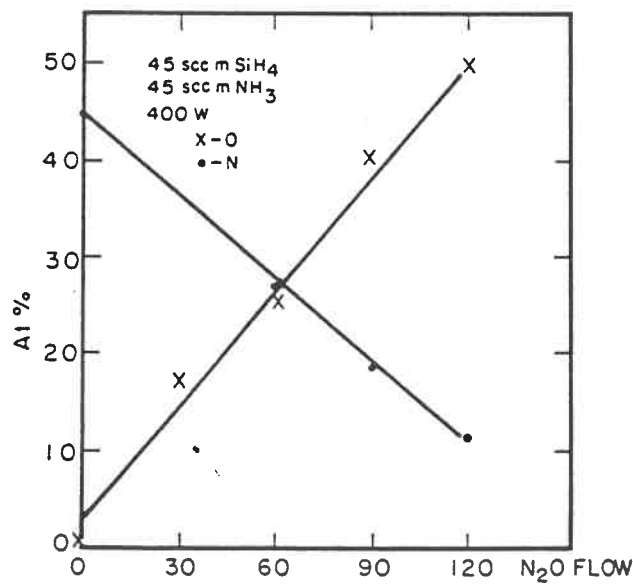


FIGURE 3.4  
Composition en fonction du débit de N<sub>2</sub>O  
à une fréquence de 13,56 MHz. (Tiré de Kaganowicz et al.[4])

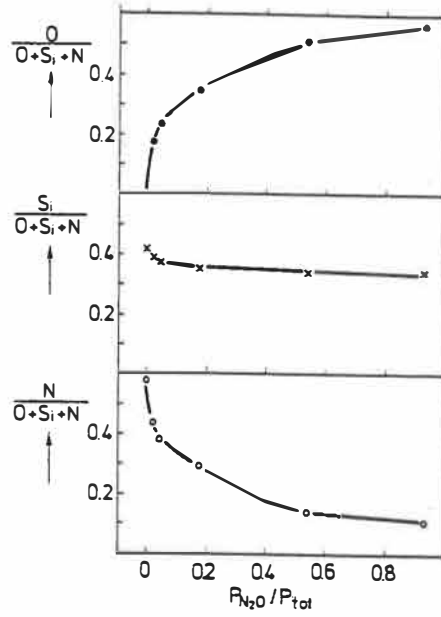


FIGURE 3.5

Composition en fonction de la pression partielle de  $N_2O$  à une fréquence de 50kHz. (Tiré de Claassen et al.[39])

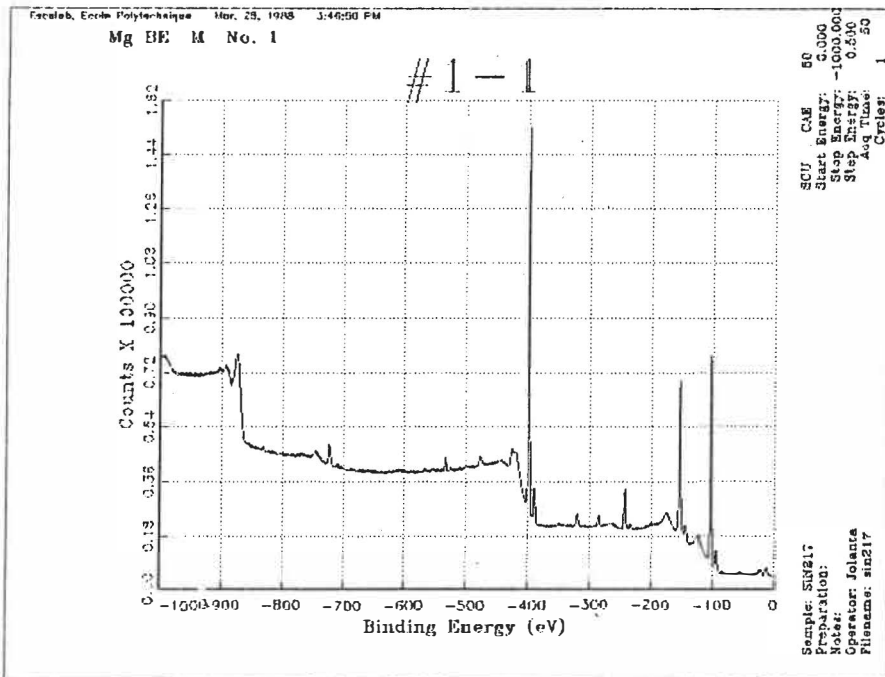


FIGURE 3.6

Spectre de survol XPS  
Nitrure de silicium

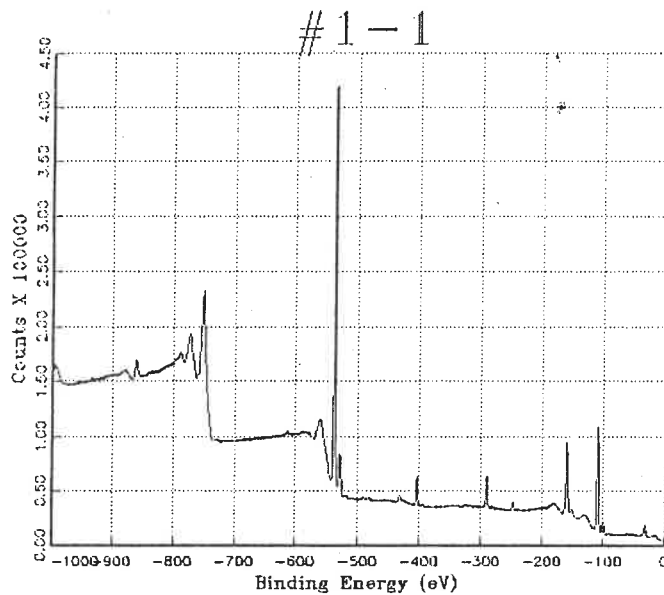


FIGURE 3.7  
Spectre de survol XPS  
Oxyde de silicium

A la figure 3.8 j'ai rassemblé le spectre de masse et les profils de profondeur pour le silicium, l'oxygène, l'azote et l'hydrogène obtenus par analyse nucléaire ADRE dans le cas d'un échantillon typique. Dans la majorité des cas nos échantillons avaient un profil de profondeur constant pour chacun des éléments, ce qui est le reflet d'une bonne uniformité tout au long du processus de déposition. Ces spectres ont fourni des informations importantes notamment dans le cas de l'hydrogène qui n'est pas accessible par analyse XPS.

A la figure 3.9 on compare les résultats obtenus par analyse de surface XPS et analyse nucléaire ADRE pour les séries A et C pour la teneur en oxygène du matériau. Le plus grand écart apparaît à la série A et ne dépasse pas 10%.

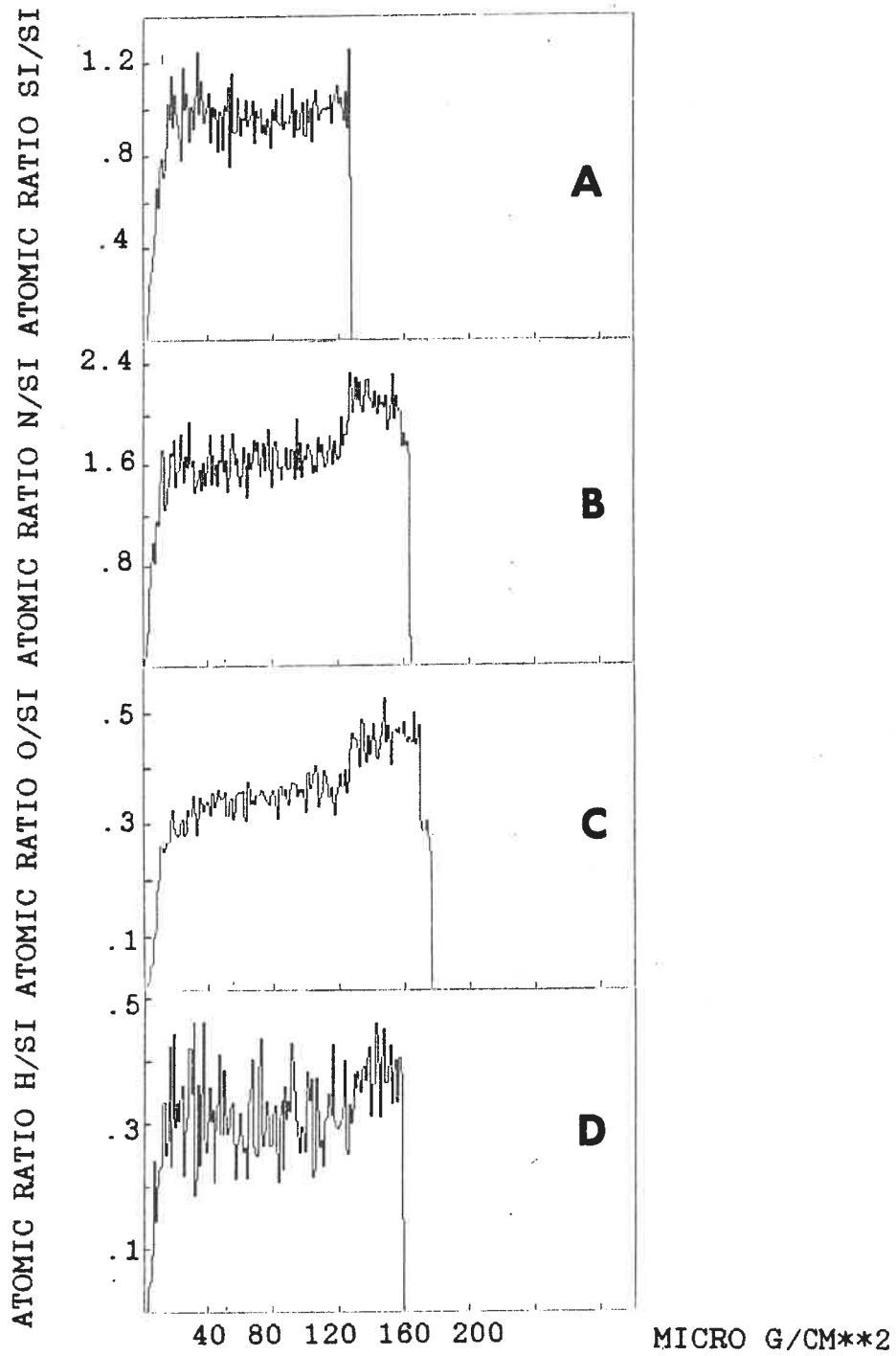
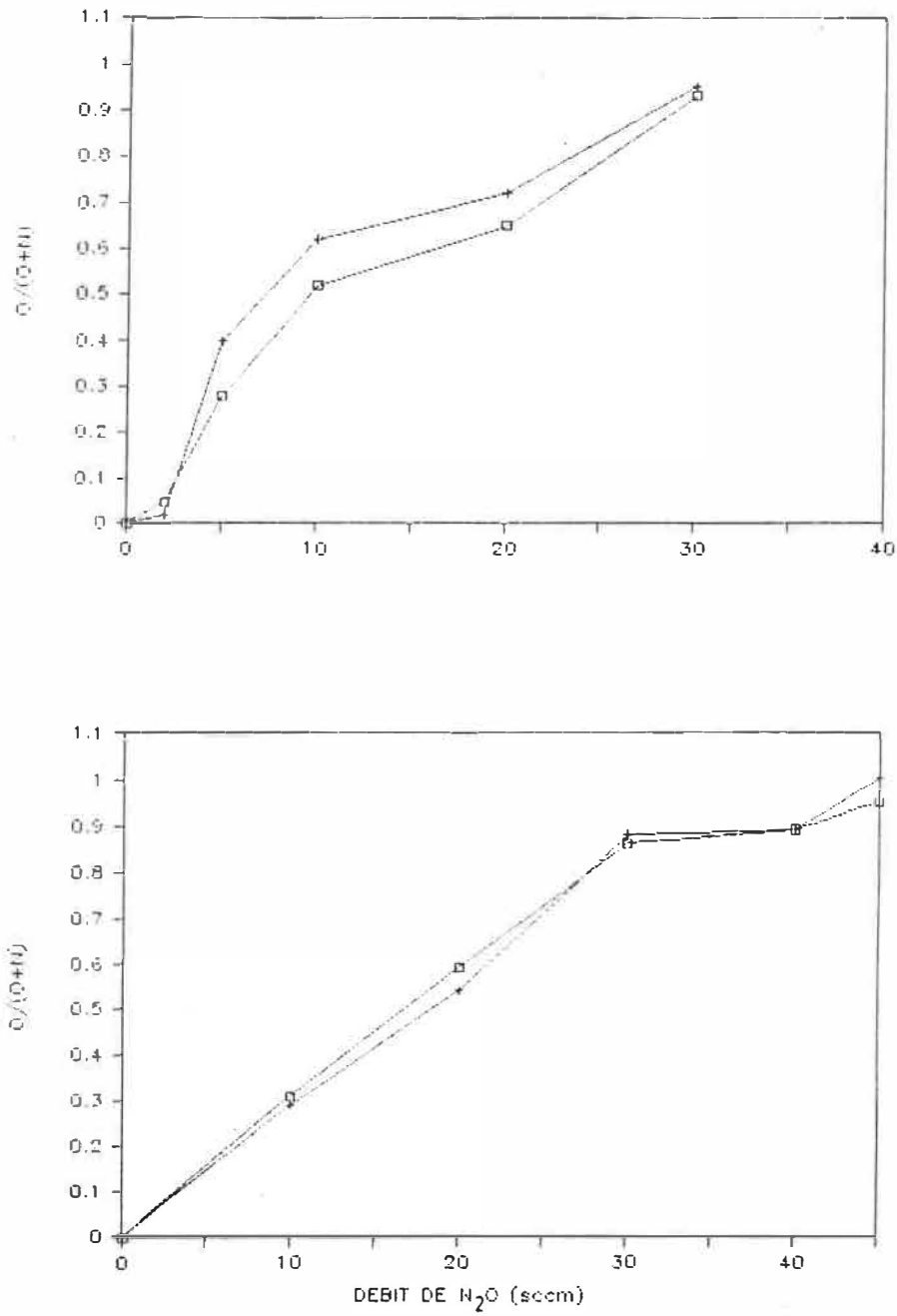


FIGURE 3.8

Résultats d'analyse nucléaire par ADRE  
 a:silicium, b:azote, c:oxygène, d:hydrogène





**FIGURE 3.9**  
 Comparaison des résultats XPS et ADRE  
 Séries A et C respectivement. + : XPS, □ : ADRE

### 3.1.2 OXYDE DE SILICIUM

Le cas de l'oxyde de silicium est beaucoup plus simple que celui de l'oxynitride de silicium car il n'y a que deux gaz réactifs dans le mélange: le silane et le protoxyde d'azote. En conservant le débit total à 80sccm on a donc fait varier les débits de  $\text{SiH}_4$  et de  $\text{N}_2\text{O}$  de sorte que le rapport  $\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4$  passe de 1,7 à 7. Les résultats d'analyse de composition par ADRE sont présentés à la figure 3.10. Pour  $\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4 > 2$ , les courbes sont monotones et on voit qu'il est facile de fabriquer des échantillons ayant une composition très proche de la stoechiométrie sans trop de précaution quant au mélange gazeux utilisé. Pour  $\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4 < 2$ , on remarque un accroissement de la quantité d'azote et d'hydrogène incorporé. Notons que dans le cas  $\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4 > 2$ , la quantité d'hydrogène peut atteindre des valeurs aussi faibles que 0,8% et que l'azote n'a pu être détecté (<0,5%).

Kaganowicz et al.[33] ont trouvé le même type de comportement en fonction du rapport  $\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4$  comme en témoigne la figure 3.11. En effet, l'indice de réfraction de ces films passe de 1,42 à 1,47 pour une variation du rapport  $\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4$  de 2,5 à 6. On peut également voir sur cette figure la décroissance de l'oxygène présent dans le plasma en fonction de ce même rapport.

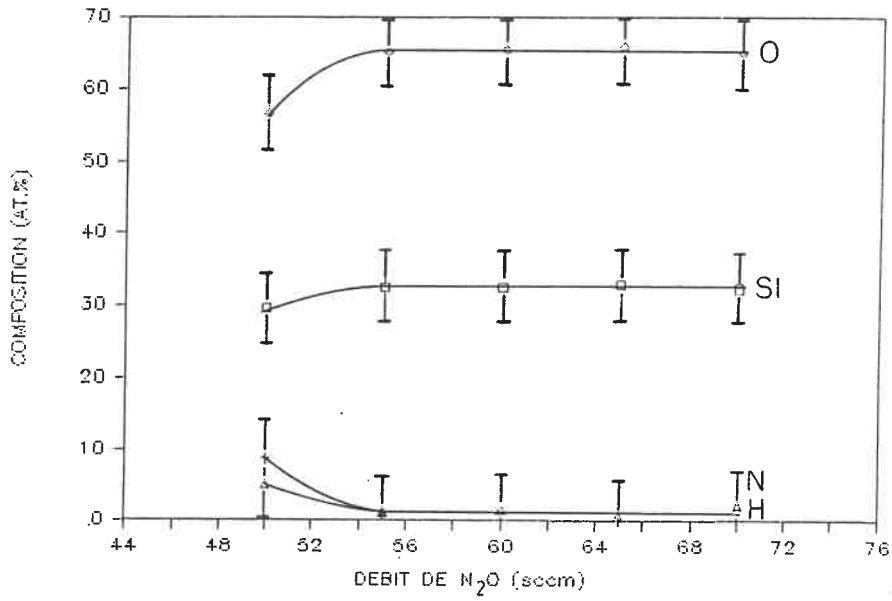


FIGURE 3.10  
Composition pour la série D par analyse nucléaire ADRE  
SiH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub>O variables. Si:□, N:+, O:◇, H:△.

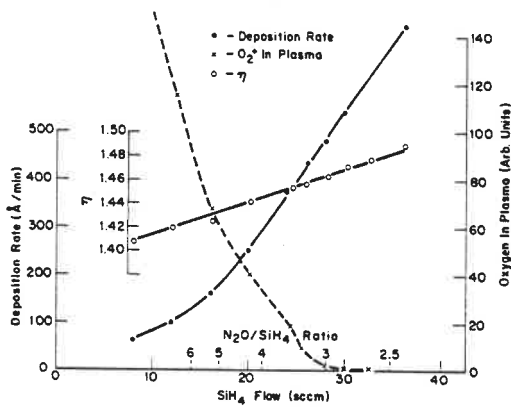


FIGURE 3.11  
Indice de réfraction et oxygène dans le plasma  
(Tiré de Kaganowicz et al.[33])

### 3.2 PROPRIETES EN FONCTION DU MELANGE GAZEUX

Les trois propriétés physico-chimiques mesurées sont la densité, l'indice de réfraction et la contrainte mécanique figée. On présentera ici les résultats pour les oxynitrures et les oxydes.

#### 3.2.1 DENSITE

A cause de problèmes majeurs avec la balance dans la mesure de la densité des échantillons, seulement cinq échantillons de la série A ont donnés des résultats fiables. La densité a variée de  $2.4 \text{ g/cm}^3$  pour le P-SiO<sub>2</sub> à  $2.55 \text{ g/cm}^3$  seulement pour le P-SiN. On s'attendait à une plus grande variation de la densité en fonction de la teneur en oxygène des échantillons. La densité des échantillons de nitrure est plus faible que celle à laquelle on s'attendait.

#### 3.2.2 TAUX DE DEPOT

Il n'y a pas de corrélation entre le taux de dépôt des couches et la teneur en oxygène, ce qui suggère que ce taux soit plutôt influencé par d'autres paramètres. Le taux de dépôt de nos couches se situe entre 5Å/sec et 20Å/sec (300 à 1200Å/min) ce qui est assurément plus élevé que les taux obtenus par d'autres auteurs dans le cas de l'oxynitrure de silicium (voir tableau 3.3)

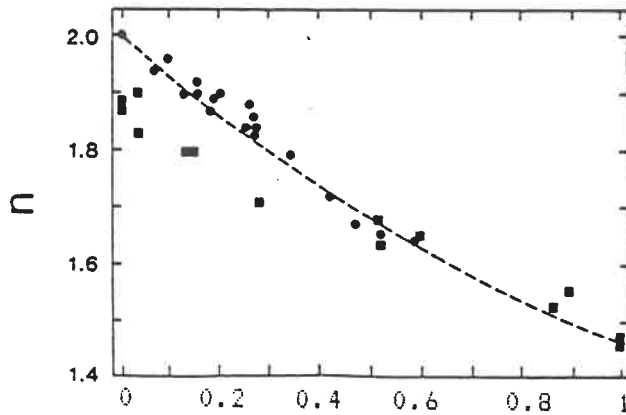


FIGURE 3.12

Indice de réfraction en fonction de la teneur en oxygène  
nos résultats: ■, résultats de Kuiper et al.[40]: ●.

TABLEAU 3.3  
Comparaison des taux de déposition de différents auteurs

Kuiper (Philips)	820°C	LPCVD		15 à 60A/min	
Van den Hoek (Philips)	380°C	PECVD	410KHz	170 à 380A/min	
Claassen (Philips)	300°C	"	50KHz	180 à 240A/min	
Nguyen (IBM)	300°C	"	13,6MHz	70A/min	

Il est possible de dégager une tendance dans le cas de l'oxyde de silicium série D, en effet, il semble que le taux de déposition augmente fortement avec un accroissement de la valeur du rapport  $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$

### 3.2.3 INDICE DE REFRACTION

L'ensemble des résultats de la mesure d'indice de réfraction en

fonction de la teneur en oxygène sont regroupés à la figure 3.12 avec ceux de Kuiper et al.[40] par LPCVD. La ligne pointillée représente le calcul de l'approximation de Bruggeman [53] selon laquelle le nitrure de silicium est un mélange de deux phases (nitrure et oxyde) ayant des indices de réfraction de 2.00 et de 1.46 respectivement. La formule de Bruggeman est:

$$\frac{V_O}{V_N} \cdot \frac{n_O^2 - \langle n \rangle^2}{n_O^2 + 2\langle n \rangle^2} + \frac{n_N^2 - \langle n \rangle^2}{n_N^2 + 2\langle n \rangle^2} = 0 \quad (3.1)$$

$$\frac{0}{(O+N)} = \left( 1 + 1.3 \frac{V_N - 1}{V_O} \right) \quad (3.2)$$

où les indices O et N réfèrent au  $\text{SiO}_2$  et au  $\text{Si}_3\text{N}_4$  respectivement, V est la fraction volumique dans l'oxynitrure et  $\langle n \rangle$  est l'indice de réfraction effectif du milieu. L'équation 3.2 convertit la fraction volumique calculée dans l'équation 3.1 en  $O/(O+N)$ . Le facteur 1.3 tient compte de la différence entre la concentration atomique d'oxygène dans le  $\text{SiO}_2$  ( $4.64 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ ) et celle de l'azote dans le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $5.88 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ ).

#### 3.2.4 CONTRAINTE FIGEE

On a reporté sur la figure 3.13 les résultats de la mesure de la contrainte mécanique figée en fonction de la teneur en oxygène des échantillons. Une contrainte tensile est représentée par une valeur positive et une contrainte compressive par une valeur négative.

L'erreur expérimentale sur cette mesure est de  $\pm 0,3E9$  et provient de l'incertitude sur la mesure de la distance interfrange (Annexe A) ainsi que de l'erreur introduite par l'attraction électrostatique entre la lamelle mince et le verre plat. Prenons l'exemple typique de l'échantillon 24 pour lequel on a mesuré une contrainte compressive. On a les données suivantes:

$$\begin{aligned} E_s &= 7 \times 10^{11} \text{ dyne/cm}^2 \\ \nu_s &= 0,17 \\ d_f &= 0,86 \times 10^{-4} \text{ cm} \\ d_s &= 0,005 \text{ cm} \\ R &= 66,8 \text{ cm} \end{aligned}$$

On trouve d'après 2.11:

$$\sigma_f = 0,61 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$$

A la figure 3.14 on remarque un passage d'une contrainte tensile à une contrainte compressive avec l'augmentation de la teneur en oxygène dans le matériau, la transition se situant entre 0,2 et 0,4 pour le rapport  $O/(O+N)$ . L'écart observé pour certaines valeurs de contrainte pour un même rapport  $O/(O+N)$  est dû au fait que ces valeurs proviennent de séries d'échantillons différentes. Ceci démontre que l'état de contrainte est influencé par le mélange utilisé et pas seulement la composition résultante. La figure 3.14 présente les résultats de Sinha et al.[23] qui nous montre bien l'importance des autres paramètres expérimentaux sur l'état de contrainte.

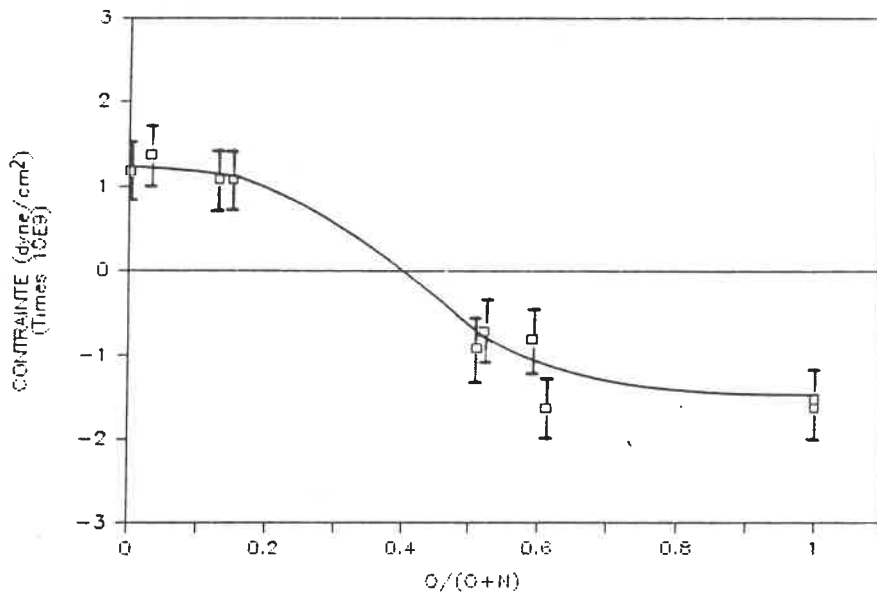


FIGURE 3.13  
 Contrainte mécanique figée en fonction de la teneur en oxygène  
 Tous les échantillons

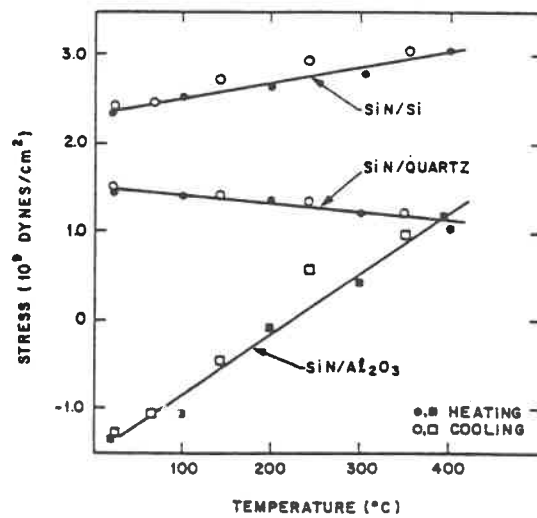


FIGURE 3.14  
 Influence des paramètres expérimentaux sur la contrainte  
 (Tiré de Sinha et al. [23])



## 4. DISCUSSION

### 4.1 COMPOSITION EN FONCTION DU MELANGE GAZEUX

Les résultats des figures 3.1, 3.2 et 3.3 ont prouvé la possibilité de fabriquer des échantillons d'oxynitride de silicium dont la composition peut prendre toutes les valeurs intermédiaires entre le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et le  $\text{SiO}_2$ . Les propriétés physico-chimiques et électriques variant grandement dans cette gamme de matériaux, il sera possible de choisir le type de matériau qui correspond le mieux pour une application donnée. La série A (fig.3.1) présente un accord remarquable avec les résultats de Kaganowicz et Enstrom [4] présentés à la figure 3.4. On y retrouve la même dépendance des teneurs en azote et en oxygène, et une concentration relativement constante en silicium. Tel que mentionné précédemment, il sera pratiquement impossible de comparer les propriétés des matériaux obtenus en fonction des débits gazeux à cause de la grande diversité dans la géométrie des réacteurs et dans les fréquences d'excitation utilisées.

De la figure 3.1, il est évident que l'incorporation d'oxygène dans la couche est contrôlé par la quantité de protoxyde d'azote dans le mélange. En effet, pour un rapport  $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O} = 5$ , les quantités d'oxygène et d'azote incorporées sont équivalentes. De plus, on voit bien que l'incorporation d'oxygène dans la couche entraîne une diminu-

tion correspondante de la quantité d'azote. Autre point intéressant, l'incorporation d'oxygène semble favoriser la désorption d'hydrogène. Le protoxyde d'azote se décomposant selon la réaction  $N_2O \rightarrow N_2 + O$ , Claassen et al.[39] ont proposé que l'oxygène atomique dans le réacteur réagisse spontanément avec les groupements Si-H à la surface de la couche en croissance, et forme un groupement O-Si-O favorisant par le fait même la désorption de l'hydrogène. Ce mécanisme pourrait expliquer la faible teneur en hydrogène des échantillons riches en oxygène. En présence de  $O_2$  qui réagit avec  $H_2$  pour donner  $H_2O$ , il peut également y avoir incorporation d'hydrogène par l'intermédiaire des groupements Si-OH. Cette réaction est cependant secondaire et ne peut être responsable d'une incorporation d'hydrogène importante.

Telle que présenté à l'annexe C, notre étude de quelques échantillons par spectroscopie infra-rouge montre qu'une bonne proportion de l'hydrogène dans nos échantillons de P-SiN était présent sous forme de groupements N-H. La réduction de la quantité d'hydrogène avec la diminution de la quantité d'azote dans le matériau peut donc également s'expliquer par la réduction du nombre de ces groupements. Notons également l'absence de groupements O-H tant dans les oxydes que dans les oxynitrures. Les trois observations ci-haut peuvent donc expliquer la diminution de la quantité d'hydrogène dans le matériau avec l'incorporation d'oxygène. Une étude plus poussée en spectroscopie I-R serait nécessaire.

La figure 3.2 montre un passage brutal de la concentration en

oxygène de 7% at. à 30%at. pour une variation du débit de  $N_2O$  de 10sccm seulement. Cette variation brusque suggère la présence de deux mécanismes de croissance en compétition. La différence essentielle entre cette série et la série A étant la plus faible proportion de silane dans le mélange, il semble que cette dernière ait été trop faible dans ce cas-ci. De plus, la quantité d'hydrogène dans les échantillons de cette série est plus élevée, probablement à cause d'un plus grand nombre de groupements N-H par rapport aux groupements Si-N. Il semble que le mélange gazeux était déficitaire en silicium et que le rapport  $NH_3/SiH_4$  ne devrait pas avoir une valeur supérieure à deux. Pour la série C on a obtenu des résultats très semblables à ceux de Claassen et al.[39]. Les variations des quantités d'azote et d'oxygène ont des courbures plus prononcées que dans le cas de la série A.

Considérant l'absence de pic O-H dans les spectres infra-rouge, la faible probabilité de former des liaisons O-N et la réduction significative des liaisons Si-H avec l'augmentation de l'oxygène, on en arrive à la conclusion que tout l'oxygène est présent sous forme de groupements O-Si-O. On peut donc postuler que le matériau est sous la forme  $XSiO_2+(1-X)Si_3N_4$ . Cette hypothèse ouvre une voie intéressante quant à la structure du matériau au niveau atomique et peut expliquer le comportement en composition de la série B. D'ailleurs, plusieurs autres auteurs [39,54,55] ont suggéré une structure bi-phasique du SiON.

Les spectres ESCA représentés aux figures 3.6 et 3.7 sont des

spectres typiques pour le cas d'un P-SiN et d'un P-SiO<sub>2</sub>. Après étalonnage avec deux nitrures de silicium par CVD et deux oxydes de silicium thermiques, les résultats obtenus se sont avérés en très bon accord avec les résultats par analyse nucléaire ADRE (fig.3.9). Les principaux problèmes avec l'analyse de surface ESCA étaient reliés au nettoyage des échantillons. Le nettoyage par plasma d'argon est une étape délicate car on doit éviter la pulvérisation préférentielle d'un élément par rapport à un autre. Il serait donc intéressant de faire un profil en profondeur par XPS qui nous permettrait de faire la différence entre les contaminants de surface et ceux présents dans le volume du matériau. Un tel profil a été mesuré pour chacun des échantillons en ADRE. Un exemple typique est montré à la figure 3.7, cette analyse a permis de constater une bonne uniformité en profondeur, ce qui nous assure de l'uniformité du dépôt en fonction du temps.

La série D (fig.3.10) montre la composition d'échantillons P-SiO préparés par un mélange gazeux SiH<sub>4</sub> + N<sub>2</sub>O en fonction du rapport de ces deux gaz. La proportion de Si et d'O incorporé demeure constante en fonction du rapport N<sub>2</sub>O/SiH<sub>4</sub> sauf pour une trop faible proportion de N<sub>2</sub>O où le manque d'oxygène atomique dans le mélange semble favoriser l'incorporation d'hydrogène sous la forme Si-H et N-H. Cette observation a été confirmée par Adams et al.[32] qui ont observé une augmentation de la teneur en hydrogène jusqu'à 9%at. pour une valeur trop faible du rapport N<sub>2</sub>O/SiH<sub>4</sub>. Lorsque le débit de N<sub>2</sub>O est suffisamment élevé, les atomes ont une tendance naturelle à former des groupements O-Si-O et par le fait même à favoriser la désorption de l'hydrogène.

#### 4.2 PROPRIETES EN FONCTION DE LA COMPOSITION

La mesure de la densité des échantillons a été une source de problèmes. Après de nombreuses mesures sur plusieurs lamelles provenant d'une même déposition, on a constaté que l'erreur expérimentale pouvait atteindre  $\pm 0,3\text{g/cm}^3$ .

La valeur de la densité varie de  $2,40$  à  $2,55\text{g/cm}^3$  du P-SiO au P-SiN respectivement. La valeur de la densité du P-SiN se situe dans l'intervalle de  $2,3$  à  $2,9\text{g/cm}^3$  mesuré par Tessier [17]. On cherchera à produire des films avec la densité la plus élevée possible pour obtenir un coefficient de perméation le plus faible possible pour les applications comme matériau passivant. Pour le cas du P-SiO la densité mesurée est plus élevée que celle trouvée par Adams et al.[32] qui est de  $2,29\text{g/cm}^3$ . Les valeurs typiques des différents auteurs se situent entre  $2,18$  et  $2,44\text{g/cm}^3$ . Notons que la densité trouvée est plus élevée que celle de la silice vitreuse ( $2,20\text{g/cm}^3$ ) et que celle du SiO<sub>2</sub> déposé par CVD ( $2,17\text{g/cm}^3$ ) ce qui signale une "contamination" par l'azote. L'accroissement de la densité avec l'augmentation de la teneur en azote était prévisible et correspond à un accroissement équivalent de l'indice de réfraction. On retrouve à l'annexe D des micrographies typiques de nos échantillons.

Les taux de déposition obtenus pour l'ensemble de nos couches sont supérieurs à ceux d'autres auteurs comparables (tableau 3.3). Ceci constitue le principal avantage de la méthode de déposition par PECVD aux hyperfréquences. Il n'y a aucune corrélation entre la teneur en oxygène des échantillons et le taux de déposition. Les deux seuls paramètres expérimentaux variables lors de la fabrication de nos échantillons sont le débit total et la nature du mélange gazeux. Le taux de déposition pouvant passer de 5 à 20 Å/sec pour une même composition d'échantillon, on en conclut que les deux paramètres mentionnés ci-haut ont une influence importante. Dans le cas du P-SiO, le taux de déposition augmente avec une diminution du rapport  $N_2O/SiH_4$ . Cette tendance a également été observée par Adams et al.[32] et par Kaganowicz et al.[33], elle peut s'expliquer par la plus grande disponibilité du silicium dans le mélange. Le temps de résidence est également un paramètre pouvant avoir une influence et pouvant être modifier en changeant le débit total.

La mesure de l'indice de réfraction semble confirmer l'hypothèse selon laquelle nos oxynitrures seraient constitués de deux phases, une phase d'oxyde et une de nitrure: Pour le cas de films par LPCVD dont la densité est plus élevée et la teneur en hydrogène plus faible que dans le cas de films par PECVD, Kuiper et al.[40] ont trouvé un très bon accord avec la formule de Bruggeman (3.1) sur toute la gamme de teneur en oxygène  $[O/(O+N)]$ . Nos résultats sont en dessous de la courbe de Bruggeman dans le cas du P-SiN<sub>x</sub> et du P-SiON riche en azote  $[0 < O/(O+N) < 0.5]$  mais on retrouve un très bon accord dans le cas

d'échantillons riche en oxygène ( $0.5 < [O/(O+N)] < 1$ ). Nous croyons que ceci peut être expliqué par la différence de densité entre les matériaux LPCVD et PECVD. En effet, à partir de la loi de Lorentz-Lorenz:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = [\Pi/M] \rho \quad (4.2)$$

où  $\Pi$  est la réfraction molaire,  $M$  est la masse moléculaire et  $\rho$  la densité du matériau, il est possible d'approximer la valeur de  $n$  pour un matériau P-SiN. Choisissons  $\rho = 2.9 \text{ g/cm}^3$  pour le P-SiN [17],  $\rho = 3.4 \text{ g/cm}^3$  et  $n = 2.0$  pour un  $\text{Si}_3\text{N}_4$  stoechiométrique tel que produit par LPCVD et considérant  $\Pi/M$  constant et on déduit à partir de 4.2 une valeur de  $n$  de 1.8 pour le P-SiN, ce qui est légèrement inférieur à celle que nous avons mesurée.

Etant donné que nos meilleurs échantillons P-SiN sont pratiquement stoechiométriques ( $\text{Si}/\text{N}=0.75$ ), l'hypothèse selon laquelle le rapport  $\Pi/M$  est constant est sûrement valable; la différence entre la valeur d'indice mesurée et celle calculée provient probablement de l'hydrogène présent dans nos échantillons P-SiN. Considérant maintenant nos échantillons riches en oxygène ( $[O/(O+N)] > 0.5$ ), nous savons que nos échantillons P-SiO<sub>2</sub> sont pratiquement stoechiométriques, contiennent très peu d'hydrogène et d'azote et que leur densité est très proche du SiO<sub>2</sub> cristallin,  $\rho=2.2 \text{ g/cm}^3$ . Il n'est donc pas surprenant de voir qu'il y a un très bon accord entre la formule de Bruggeman et nos résultats dans cette région. Nous savons par contre que Schoenholtz et Hess [43]

n'ont pas trouvé de corrélation entre leurs valeurs de  $n$  et celle calculées par la formule de Bruggeman, ce qui peut être attribué à un contenu élevé en hydrogène lié dans leurs échantillons P-SiO produit par PECVD à 13.56 MHz. Ceci démontre que nos échantillons par PECVD micro-ondes contiennent moins d'hydrogène que des matériaux comparable produits par PECVD radio-fréquentiel.

On a pu montrer que l'incorporation d'oxygène dans les échantillons favorisait le passage de la contrainte mécanique figée d'un état en tension à un état compressif (fig.3.13). Plusieurs auteurs [56,57] ont récemment publié des résultats très détaillés de mesure de contrainte sur des films P-SiN, P-SiO<sub>2</sub> et P-SiON produits avec différentes conditions de fabrication. Kanicki et al.[57] a de plus examiné des films produits dans des réacteurs commerciaux LPCVD, photo-CVD et ECR (Electron Cyclotron Resonance) aux micro-ondes. Ils ont trouvé que tous les films de nitrure de silicium par PECVD ou LPCVD étaient en tension avec une valeur maximale de  $10^{10}$  dyne/cm<sup>2</sup> dans le cas d'un matériau stoechiométrique. Cette contrainte en tension serait, d'après Claassen[56], causée par la désorption de l'hydrogène et le réarrangement des atomes (formation de liens Si-N) à une température élevée, immédiatement après la fin de la déposition. D'autre part, une contrainte compressive serait causée par une expansion du film due au bombardement ionique, particulièrement lorsque  $T_s$  n'est pas suffisamment élevé pour faire disparaître les dommages causés par le bombardement. Sachant que l'intensité et l'énergie moyenne du bombardement ionique est grandement influencée par la plupart des paramètres de fabrication dans un système



PECVD à couplage capacitif, (puissance, pression, distance inter-électrode, fréquence d'excitation, composition du mélange gazeux), Claassen a attribué la grande variation possible des valeurs de contrainte à ces paramètres. Même si nous avons trouvé une contrainte en tension dans nos échantillons P-SiN et P-SiON riches en azote, la valeur trouvée ( $1.2 \times 10^9$  dyne/cm<sup>2</sup>) est inférieure aux valeurs typiques ( $4$  à  $12 \times 10^9$  dyne/cm<sup>2</sup>) rapportées par d'autres auteurs dans des décharges aux radio-fréquences [43,56,57]. Nous ne pouvons pour l'instant en expliquer la raison. Comme Claassen [56] et Schoenholtz et Hess [43], nous avons trouvé que l'addition de N<sub>2</sub>O dans le mélange diminuait fortement la contrainte intrinsèque. Ces auteurs ont, comme nous, trouvé que pour une certaine proportion de N<sub>2</sub>O dans le mélange, on pouvait en arriver à fabriquer un échantillon exempt de contrainte (à l'endroit où la courbe de contrainte passe par 0 entre le régime en tension et celui en compression). Dans notre cas, ceci se produit pour environ 20% de N<sub>2</sub>O dans le mélange alors que dans le cas de Claassen et de Schoenholtz et Hess ça se produit pour 60% de N<sub>2</sub>O dans le mélange. Ceci peut être dû à la différence entre les FDEE dans le plasma pour des décharges de 2,45GHz et de 13,56MHz. Le matériau P-SiON sans contrainte interne ayant  $[O/(O+N)] = 0,4$  peut être un matériau très intéressant pour plusieurs applications électroniques ou autres.

#### 4.3 RECOMMANDATIONS POUR LE FUTUR

J'ai choisi de présenter mes recommandations en deux groupes: Les orientations souhaitables de la recherche et les améliorations au point de vue expérimental.

##### ORIENTATIONS DES RECHERCHES:

- Faire une étude complète de la structure du matériau par spectroscopie I-R.
- Faire l'étude de la morphologie du matériau et tenter d'en tirer certaines conclusions, notamment au point de vue des caractéristiques de claquage diélectrique.
- Choisir certains échantillons les plus prometteurs et tenter de les améliorer par le changement de différents paramètres expérimentaux (température, pression, puissance, débit).
- Se limiter à des débits totaux entre 70 à 90sccm.
- Vérifier la reproductibilité des échantillons.
- Mesurer les propriétés de barrières contre les ions alcalins et la vapeur d'eau et corréler les résultats obtenus avec la tendance au fissurage des films dont la contrainte est élevée.

**AMELIORATIONS EXPERIMENTALES:**

-Améliorer la propreté lors de la fabrication des échantillons:

a)conserver les échantillons sous les hottes.

b)nettoyer les gaufres avant les dépositions.

-Remplacer la méthode de mesure d'épaisseur par profilométrie par une méthode plus fiable.

-Etudier l'effet du nettoyage au plasma d'argon préalable à l'analyse XPS.

-Améliorer les délais nécessaires pour obtenir des résultats de l'analyse nucléaire (délai actuel: 3 à 4 mois).

## 5. CONCLUSION

On a montré qu'il était possible de déposer toute la gamme des matériaux dont la composition varie de celle du  $\text{SiO}_2$  à celle du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Les différentes propriétés physico-chimiques et électriques variant grandement dans cet intervalle, il sera possible de choisir le matériau optimal pour une application donnée. De plus, l'utilisation du procédé PECVD aux hyperfréquences (2,45GHz) nous a permis de produire des couches de grande qualité à un taux de déposition pouvant atteindre 1300 Å/min et ce tout en conservant la température du substrat à une valeur faible (280°C) par rapport aux températures requises par les autres méthodes de déposition de ces matériaux.

L'uniformité du dépôt sur la surface d'une gaufre de silicium cristallin de 15cm de diamètre est de  $\pm 2\%$  en épaisseur, telle que mesurée par ellipsométrie. L'uniformité étant influencée par le débit total dans le réacteur, ce dernier a été limité à une valeur minimale de 70sccm et une valeur maximale de 90sccm. A l'extérieur de cet intervalle, des problèmes d'uniformité de la couche et de morphologie ont été rencontrés.

Le profil en profondeur des éléments Si, N, O et H a été mesuré par méthode nucléaire ADRE pour tout les échantillons. A l'exception de

l'interface substrat-film, l'uniformité s'est avérée très bonne sur toute la profondeur du film. La comparaison de ces résultats avec ceux d'analyse de surface XPS a montré un très bon accord entre les deux méthodes pour une surface correctement nettoyées avant l'analyse XPS. Le nettoyage par plasma d'argon des échantillons a été la partie la plus délicate de l'analyse XPS, puisqu'il était difficile d'éviter la pulvérisation préférentielle de l'azote par rapport au silicium.

Nos échantillons P-SiON, produits du mélange ternaire  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  et  $\text{N}_2\text{O}$ , ont montré une variation linéaire des teneurs en N et O, cette dernière augmentant avec une augmentation du débit de  $\text{N}_2\text{O}$  dans le mélange. On a montré que le débit de  $\text{N}_2\text{O}$  était le paramètre le plus important à contrôler pour obtenir la composition voulue. La proportion du silicium est constante à plus ou moins le tiers des atomes. La concentration en hydrogène décroît avec l'augmentation de la proportion d'oxygène pour passer de 16% pour un échantillon P-SiN à moins de 1% pour un échantillon P-SiO. On a montré par spectroscopie I-R que l'hydrogène était présent sous la forme de groupements N-H et Si-H et absent sous la forme O-H. L'incorporation d'oxygène élimine les groupements N-H par la désorption de l'azote et favorise la diminution des liaisons Si-H par la formation de liaisons Si-O.

L'indice de réfraction mesuré pour nos échantillons est conforme à ceux de la littérature, passant de 1.9 pour le P-SiN à 1.46 pour le P-SiO. La valeur un peu faible obtenue pour le P-SiN s'explique par le fait que nos échantillons sont riches en azote et contiennent une

proportion non négligeable d'hydrogène par rapport au  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . La densité de nos couches suit la même tendance que l'indice de réfraction, diminuant avec l'incorporation de l'oxygène.

On a pu mesurer, pour la première fois dans nos laboratoires, la contrainte mécanique figée dans nos films. L'incorporation d'oxygène fait passer la contrainte de tensile à compressive. Dans tout les cas la valeur de la contrainte était inférieure à  $2 \times 10^9$  dyne/cm<sup>2</sup>. Il est donc possible de produire un oxynitride pratiquement exempt de contrainte ou avec une faible contrainte compressive, ce qui représente une situation idéale pour empêcher la couche de craquer et ainsi lui permettre de conserver ses excellentes propriétés passivantes.

Il serait intéressant dans l'avenir de se limiter à une moins grande variété de compositions et d'étudier en détail les types de liaisons (Spectroscopie I-R) et la morphologie (SEM) de ces couches. Ceci permettrait une meilleure interprétation des caractéristiques électriques en particulier. Il serait important d'optimiser le processus de déposition en variant les paramètres qui étaient demeurés fixes dans notre expérience. On devrait également mesurer les propriétés de barrière contre les ions alcalins et la vapeur d'eau dans le but de bien connaître la performance de ces couches comme matériau passivant. Finalement, une plus grande quantité d'information pourrait être extraite de l'analyse XPS par la déconvolution des pics.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1) RAND M.J., "Plasma-Promoted Deposition of Thin Inorganic Films", *J.Vac.Sci.Technol.*, 16(2), (1979).
- 2) GOROWITZ B. et GORCZICA T.B., "Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of Dielectrics", dans "VLSI Electronics Microstructure Science vol.8", Academic Press, (1984).
- 3) ADAMS A.C., "Plasma-Assisted Deposition of Dielectrics Films", dans "Reduced Temperature Processing for VLSI", The Electrochemical Society Inc, Pennington NJ, (1986).
- 4) KAGANOWICZ G. et ENSTROM R.E., "Passivation of III-V Compounds in Device Structure", Technical Report Abstract no PRRL-86-TR-052, RCA Laboratories, Princeton NJ, (1986).
- 5) SINHA A.K., LEVINSTEIN H.J., SMITH T.E., QUINTANA G. et HASZKO S.E., "Reactive Plasma Deposited Si-N Films for MOS-LSI Passivation", *J.Electrochem.Soc.*, 125(4), 601, (1978).
- 6) VAIDYANATHAN K.V., HELIX M.J., WOLFARD J.M. et STREETMAN B.G., "Study of Encapsulants for Annealing GaAs", *J.Electrochem. Soc.*, 124(11), 1781, (1977).
- 7) CHAN Y.J., LIN M.S. et CHEN T.P., "Thermal Annealing Study on GaAs encapsulated by Plasma-Enhanced-Chemical-Vapor-Deposited  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ", *J.Appl.Phys.*, 58(1), 545, (1985).
- 8) HASHIMOTO A., KOBAYASHI M., KAMIJOH T., Takano H. et Sakuto M., "Properties of PECVD  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  Films as Selective Diffusion Barrier", *J.Electrochem.Soc.*, 133(7), 1464, (1986).
- 9) RICHARD P.D., MARKUNAS R.L., LUCOVSKY G., FOUNTAIN G.G. et TSU D.V., "Remote Plasma Enhanced CVD Deposition of Silicon Nitride and Oxyde for Gate Insulators in (In, Ga)As FET Devices", *J.Vac.Sci.Technol.*, A3(3), 867, (1985).
- 10) VAN DE VEN, E.P.G.T., "Plasma Deposition of Silicon Dioxide and Silicon Nitride Films", *Solid-State Technol.*, 167, (avril 1981).
- 11) LAM D.K.W., "Low Temperature Plasma Chemical Vapor Deposition of Silicon Oxynitride Thin Film Waveguides", *Applied Optics*, 23(16), 2744, (1984).
- 12) VAN DEN HOEK W.G.M., "Characterization of Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition of Silicon Oxynitride", Philips Research Laboratories, (1986).

- 13) THORNTON J.A., "Plasmas in Deposition Processes", dans "Deposition Technologies for Films and Coatings" édité par R.F.Bunshah, Noyes Publication, N.J., 19, (1982).
- 14) FERREIRA C.M. et LOUREIRO J., "Characteristics of High-Frequency and Direct-Current Argon Discharges at Low Pressures: a Comparative Analysis", J.Phys., D17, 1175, (1984).
- 15) WERTHEIMER M.R. et MOISAN M., "Comparaison of Microwave and Lower Frequency Plasmas for Thin film Deposition and Etching", J.Vac.Sci. and Technol., A3(6), 2643, (1985).
- 16) WROBEL A.M., WERTHEIMER M.R., DIB J. et SCHREIBER H.P., "Polymerization of Organosilicones in Microwave Discharges", J.Macromol.Sci.-Chem., A14(3), 321, (1980).
- 17) TESSIER Y., "Caractérisation de couches minces de nitrure de silicium produites par plasma hyperfréquentiel", Mémoire de maîtrise, Ecole Polytechnique de Montréal, (1986).
- 18) NGUYEN S.V., "Plasma Assisted Chemical Vapor Deposited Thin Films for Microelectronic Applications", J.Vac.Science and Technol., B4(5), 1159, (1986).
- 19) STERLING H.F. et SWANN R.C.G., "Chemical Vapor Deposition Promoted by r.f. Discharge", Solid State Electronics, 8, 653, (1965).
- 20) DUN H., PAN P., WHITE F.R. et DOUSE R.W., "Mechanisms of Plasma-Enhanced Silicon Nitride Deposition using SiH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> Mixture", J.Electrochem.Soc., 128(7), 1555, (1981).
- 21) ROSLER R.S., BENZING W.C. et BALDO J., "A Production Reactor for Low Temperature Plasma-Enhanced Silicon Nitride Deposition", Solid State Technology, 45, (June 1976).
- 22) ROSLER R.S. et ENGLE G.M., "LPCVD-Type Plasma-Enhanced Deposition System", Solid State Technology, 88, (Dec. 1979).
- 23) SINHA A.K., "Plasma Deposited Polycrystalline Silicon Films", Solid State Technol., 133, (avril 1980).
- 24) CHAUSSAT C., BUSTARET E., BRUYERE J.C et GROLEAU R., "Influence of Stoichiometry and hydrogen on the insulating properties of PECVD Silicon Nitride", L.E.P.E.S., C.N.R.S., BP166X-38042, Grenoble, (1984).
- 25) KANICKI J. et VOKE N., "Chemical and Mechanical Properties of Hydrogenated Amorphous Silicon Nitride Films Deposited in various PECVD Systems", Research Report, IBM Thomas J. Watson Research Center, 7p., (1986).



- 26) KANICKI J. et VOKE N., "Optical and Electrical Properties of Hydrogenated Amorphous Silicon Nitride Films Deposited in various PECVD Systems", Research Report, IBM Thomas J. Watson Research Center, 7p., (1986).
- 27) SCHALCH D., SCHARMANN A. et WOLFRAT R., "The Role of Hydrogen in Silicon Nitride and Silicon Oxynitride Films", Thin Solid Films, 124, 301, (1985).
- 28) CLAASSEN W.A.P., VALKENBURG W.G.J.N., WILLESEN M.F.C. et WYGERT W.M.V.D., "Influence of Deposition Temperature, Gas Pressure, Gas Phase Composition, and RF Frequency on Composition and Mechanical Stress of Plasma Silicon Nitride Layers", J.Electrochem.Soc., 132(4), 893, (1985).
- 29) KUPPERS D., KOENINGS J. et WILSON H., "Codeposition of Glassy Silica and Germania Inside a Tube by Plasma-Activated CVD", J.Electrochem.Soc., 123(7), 1079, (1976).
- 30) ING S.W.Jr. et DAVERN W., "Use of Low Temperature Deposited Silicon Dioxide Films As Diffusion Masks in GaAs", J.Electrochem.Soc., 111(1), 120, (1964).
- 31) EAGLE D.J. et MILNE W.I., "Production of Silicon Oxydes from the Glow Discharge Decomposition of Silane and N<sub>2</sub>O", Thin Solid Films, 147, 259, (1987).
- 32) ADAMS A.C., ALEXANDER F.B., CAPIO C.D. et SMITH T.E., "Characterization of Plasma-Deposited Silicon Dioxide", J.Electrochem.Soc.: Solid State Science and Technology, 128(7), 1545, (1981).
- 33) KAGANOWICZ G., BAN V.S. et ROBINSON J.W., "Room Temperature Glow Discharge Deposition of Silicon Oxides from SiH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O", J.Vac.Sci.Technol., A2(3), 1233, (1984).
- 34) ROSLER R.S. et ENGLE G.M., "Plasma-Enhanced CVD in a Novel LPCVD Type System", Solid State Technol., 172, (avril 1981).
- 35) JOYCE R.J., STERLING H.F. et ALEXANDER J.H., "Silicon Oxide and Nitride Films Deposited by an RF Glow Discharge", Thin Solid Films, 1, 481, (1968).
- 36) HOLLAHAN J.R., "Deposition of Plasma Silicon Oxide Thin Films in a Production Planar Reactor", J.Electrochem.Soc., 126(6), 931, (1979).
- 37) SMITH G.C. et PURDES A.J., "Sidewall-Tapered Oxide by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition", J.Electrochem.Soc., 132(11), 2721, (1985).

- 38) NGUYEN V.S., BURTON S. et PAN P., "The Variation of Physical Properties of Plasma-Deposited Silicon Nitride and Oxynitride with their Composition", J.Electrochem.Soc.: Solid State Science and Technology, 131(10), 2348, (1984).
- 39) CLAASSEN W.A.P., v.d.POL H.A.J.Th. et GOEMANS A.H., "Characterization of Silicon-Oxynitride Films Deposited by Plasma-Enhanced CVD", J.Electrochem.Soc., 133(7), 1458, (1986).
- 40) KUIPER A.E.T., KOO S.W., HABRAKEN F.H.P.M. et TAMMINGA Y., "Deposition and Composition of Silicon Oxynitride Films", J.Vac.Sci.Technol., B1(1), 62, (1983).
- 41) BROWN D.M., GRAY P.V., HEUMANN F.K., PHILIPP H.R. et TAFT E.A., "Properties of Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub> Films on Si", J.Electrochem.Soc., 115(3), 311, (1968).
- 42) BUDHANI R.C., PRAKASH S., DOERR H.J. et BUNSHAH R.E., "Structural Order in Si-N and Si-N-O Films Prepared by Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition Process", J.Vac.Sci. and Technol., A5(4), 1644, (1987).
- 43) SCHOENHOLTZ J.E. et HESS D.W., "Plasma-Enhanced Deposition of Silicon Oxynitride Films", Thin Solid Films, 148, 285, (1987).
- 44) VUILLIOD J., "Preparation and Characterization of Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposited Silicon Nitride and Oxynitride Films", J.Vac.Sci. and Technol., A5(4), 1675, (1987).
- 45) BOSISIO R.G., WERTHEIMER M.R. et WEISSFLOCH C.F., "Generation of Large Volume Microwave Plasma", J.Phys.E., 6, 628, (1973).
- 46) McCRAKIN F.L. et COLSON J.P., "Ellipsometry in the Measurement of Surfaces and Thin Films", NBS misc.publ., 256, U.S. Government Printing Office, (1964).
- 47) REMMERIE J. et MAES H.E., "Analysis of Silicon (Oxy)Nitride Films Using Infrared Absorption Spectroscopy and Auger Electron Spectroscopy", (1986), (non-publié).
- 48) L'ECUYER J., BRASSARD C. et CARDINAL C., "The Use of <sup>6</sup>Li and <sup>35</sup>Cl Ion in Surface Analysis", Nucl,Instr. and Meth., 149, 271, (1978).
- 49) GROLEAU R., GUJRAHTI S.C. et MARTIN J.P., "Time-of-Flight System for Profiling Recoiled Light Elements", Nucl.Instr. and Meth., 218, 11, (1983).
- 50) MAISSEL L.I. et GLANG R. éditeurs, "Handbook of Thin Film Technology", McGraw-Hill, New York, (1970).

- 51) HOFFMAN R.W., "Mechanical Properties of Thin Condensed Films", dans "Physics of Thin Film", Hass G. et Thun R.E. éditeurs, Academic Press, New York, (1966).
- 52) STONEY G.G., "The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis", Proc.R.Soc.London Ser., A82, 172, (1909).
- 53) BRUGGEMAN D.A.G., Ann. Phys. Leipzig, 24, 636, (1935).
- 54) CROS Y., JOUSSE D., LIU J. et ROSTAING R.C., "IR ESR and Resistivity Measurements on Amorphous Silicon Oxy-Nitride Films Prepared by PECVD at Low Temperature", Proc.Int.Conf. on Non-Crystalline Semiconductors '86, Balatonzeplak(Hungary), J.Non-Crystal.Solids 90, 287, (1987).
- 55) VAN DEN HDEK W.G.M., "Characterization of Plasma Enhanced Chemical vapor Deposition of Silicon Oxynitride", Materials Research Society, Symposium on Plasma Processing, Palo Alto (1986), 68, 335, (1986).
- 56) CLAASSEN W.A.P., "Ion Bombardement Induced Mechanical Stress in Plasma-Enhanced Depsited Silicon Nitride and Silicon Oxynitride Films", Plasma Chem. Plasma Process., 7, 109, 1987.
- 57) KANICKI J., WAGNER P., KARASINSKI J. et ANGILELLO J., "Intrinsic Stress in Silicon Nitride and Silicon Dioxide Films Prepared by various Deposition Techniques", Conf. Record of IEEE Int. Symp. on Electr. Insul., Boston, MA (June 1988). IEEE Doc. 88-CH2594-0-DEI, p.153.
- 58) PINCH H., David Sarnoff Research Center, Princeton, N.J. (communication privée).
- 59) ROSTAING J.C., CROS Y., GUJRATHI S.C. et POULAIN S., "Quantitative Infrared Characterization of Plasma Enhanced CVD Silicon Oxynitride Films", Int. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors, ICALSGI, Praha Czekoslovakia, (Août 1987).
- 60) LUCOVSKY G., TSU D.V. et MARKUNAS R.J., "Deposition of Dielectric Films by Remote Plasma Enhanced CVD", Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 68, 323, (1986).
- 61) ADAMS A.C., "Plasma Deposition of Inorganic Films", Solid State Technol., 26(4), 135, (1983).
- 62) RABILLER P., "Propriétés Electriques de Couches Minces a-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H Déposées par PECVD Micro-ondes", Mémoire M.Sc.A., Département de Génie Physique, Ecole Polytechnique de Montréal, (1988).

- 63) CARON M., "Etude Morphologique du Nitrure de Silicium Préparé par Plasma Hyperfréquentiel", Mémoire M.Sc.A., Département de génie Métallurgique, Ecole Polytechnique de Montréal, (1987).
- 64) CARON M., L'ESPERANCE G. et WERTHEIMER M.R., "A Morphological Study of Silicon Nitride and Silicon Dioxide Thin Insulating Films", PV 87-17, The Electrochem. Soc., Pennington N.J., p.250, (1987).

## ANNEXE A

### Calcul du rayon de courbure du substrat

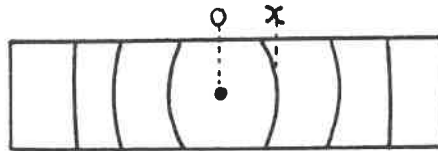
La méthode exposée ici a été développée par Pinch [58], elle permet de déterminer le rayon de courbure d'une lamelle mince rectangulaire à partir du relevé du patron d'interférence créé par le coin d'air séparant une lamelle mince et un plan de référence en verre.

Il a été difficile de choisir la méthode adéquate parmi les possibilités suivantes: a) mesurer directement sur la gaufre de silicium, b) mesurer sur une lamelle rectangulaire de saphir ( $Al_2O_3$ ), c) mesurer sur une lamelle rectangulaire de silice vitreuse ( $SiO_2$ ). On a éliminé la gaufre de silicium parce que cette dernière était courbée avant même la déposition dans la plupart des cas. Il est plus facile d'obtenir un substrat plat avec une lamelle rectangulaire de faible dimension plutôt qu'avec un disque de la dimension d'une gaufre. On a donc opté pour des lamelles minces de silice vitreuse à cause de leur disponibilité et de leur résistance au bris.

La très faible dimension des substrats a rendu leur manipulation très délicate, notamment lors des opérations de nettoyage. Il serait préférable d'utiliser un substrat de plus grande dimension en s'assurant que la largeur de ce dernier soit faible par rapport à sa longueur de telle sorte que la contrainte sur la largeur de l'échantillon soit négligeable. Lors de la mesure expérimentale, la

propreté des surfaces est primordiale ainsi que l'absence d'attraction électrostatique. Il est important que la lamelle soit déposée de sorte que le patron d'interférence soit stable et reproductible. Le patron obtenu sera de deux types différents:

1<sup>er</sup> cas: l'ordre zéro est apparent.



Dans ce cas on connaît l'ordre d'interférence de chacune des franges car il est possible de compter à partir de l'anneau sombre représentant l'ordre zéro.

a) frange sombre:  $R = X^2 / m\lambda$

b) frange claire:  $R = X^2 / (m+0.5)\lambda$

où  $R$  est le rayon de courbure du substrat

$X$  est la distance séparant l'ordre zéro et la frange considérée.

$m$  est l'ordre d'interférence

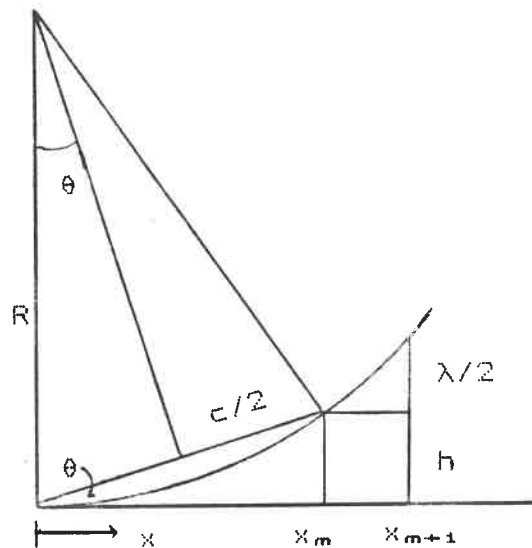
$\lambda$  est la longueur d'onde de la lumière (ici: 546nm)

Il s'agit du cas idéal et il est alors possible de prendre plusieurs mesures indépendantes sur un même échantillon.

2<sup>ème</sup> cas: l'ordre zéro n'est pas apparent.



On ne connaît pas l'ordre d'interférence de chacune des franges. Ceci peut être dû à des poussières sur la surface ou à la présence d'une contrainte anisotropique. Dans ce cas la détermination du rayon de courbure est plus complexe puisqu'on ne connaît que la distance interfrange sans en connaître l'ordre. Etudions le problème:



on a:  $\sin \theta = \frac{h}{c} = \frac{c}{2R}$  ;  $c^2 = h^2 + x^2$

$$2Rh = c^2 = h^2 + x^2$$

$$h^2 - 2Rh + x^2 = 0$$

$$h = R \pm (R^2 - x^2)^{1/2} \quad \text{qui pour } x \ll R \approx x^2/2R$$

la condition pour obtenir une frange est:

$$h = \frac{m\lambda}{2}$$

donc:

$$\frac{m\lambda}{2} = \frac{x^2}{2R}$$

sachant que  $x_m = (mR\lambda)^{1/2}$  et  $x_{m+1} = ((m+1)R\lambda)^{1/2}$

on a:

$$\begin{aligned} \Delta x &= \{(m+1)^{1/2} - (m)^{1/2}\} (R\lambda)^{1/2} \\ &= \{m^{1/2} (1 + 1/m)^{1/2} - (m)^{1/2}\} (R\lambda)^{1/2} \end{aligned}$$

pour  $m$  suffisamment élevé ( $m \geq 10$ )

$$\Delta x = \frac{(R\lambda)^{1/2}}{2(m)^{1/2}}$$

$$(\Delta x)^2 = \frac{R\lambda}{4m}$$

$$\frac{1}{(\Delta x)^2} = m \frac{4}{R\lambda}$$

Ceci est l'équation d'une droite de pente  $4/R\lambda$ . Il s'agit donc de tracer la courbe de  $1/(\Delta x)^2$  en fonction d'un ordre d'interférence arbitraire  $m$ . La pente de cette droite nous permet de trouver  $R$ , le rayon de courbure du substrat.



## ANNEXE B

### Tableau récapitulatif des résultats

Le tableau de la page suivante regroupe les conditions de fabrication ainsi que les résultats des principales mesures de caractérisation pour chacun des échantillons nécessaire à l'élaboration de cette thèse. On présente ci-dessous la signification de chacune des colonnes (de gauche à droite).

- Les débits de chacun des gaz réactifs (sccm)
- Le temps nécessaire à la déposition (min.)
- L'uniformité du dépôt (1=très uniforme, 0=peu uniforme)
- L'épaisseur mesurée au profilomètre (micron)
- L'épaisseur mesurée par ellipsométrie (micron)
- La densité ( $\text{g/cm}^3$ )
- Le taux de déposition (Å/sec)
- L'indice de réfraction
- La contrainte ( $\text{dyne/cm}^2$ ) (C=compressive, T=tensile)
- La composition par analyse nucléaire (% at.) pour Si, N, O et H
- La composition par ESCA (% at.) pour Si, N et O. H de nucléaire.

NUMERO	DEBIT SiH4 sccm	DEBIT NH3 sccm	DEBIT N2O sccm	TEMPS DEPOS. min.	UNIF.	EPAIS. DEKTA u	EPAIS. ELLIPSO u	DEN. GRAV. g/cm3	TAUX DEPOS. A/sec	n ELLIPSO	CONT. C O U T dyne/cm2	SI (N) NUCL. %	N (N) NUC. %	O (N) NUCL. %	H (N) NUCL. %	SI (E) NORM %	N (E) NORM %	O (E) NORM %
SIN10	25	50	0	10	1	0.87			15	1.88		32.8	50.8	0	16.4	35	49	0
SION6	25	50	2	10	1	0.46	0.54	2.36	9	1.83		32.3	52.5	2.6	13	30	56	1
SION2	25	50	5	10	1	0.73	0.77	2.45	13	1.71		31.6	41.8	16.6	10	35	32.9	22.1
SION63	25	50	10	5	1	0.23	0.33		11	1.63	C 0.7E9	32	29	31	8	33.9	22.2	35.9
SION4	25	50	20	10	1	0.46	0.4	2.4	7	1.59		32	22	40	6	34	17	43
SION5	25	50	30	10	1	0.47	0.54	2.05	9	1.48		31	4.5	62	2.3	32.8	3	61.8
SION24	15	45	35	10	1	0.86	0.77	2.23	14	1.68	C 0.9E9	32	29	30	9	34	24	33
SION25	15	45	25	10	1	0.85	0.89	1.9	15	1.8	T 1.1E9	29	48	6	17	35	40	7
SION26	15	45	15	10	1	0.85	0.91	2.2	14	1.8	T 1.1E9	35	40	5	20	34	40	6
SION58	15	45	5	10	1	0.21	0.32	2.3	5	1.76	T 0.5E9							
SION34	15	45	0	8	1	0.11	0.16		3.3	1.87	T 1.2E9	34.5	43.1	13.8	8.6	35.6	40.6	15.2
SION19	15	35	10	8	1	0.64	0.62		13	1.7		33.3	36.7	16.7	13.3	33.5	35.3	14.5
SION57	15	25	20	5	1	0.11	0.19		6	1.66	C 0.8E9							
SION21	15	15	30	8	1	0.42	0.39	2	9	1.58		32.4	9.1	54	4.5	32.1	7.8	55.6
SION62	15	5	40	5	1	0.22	0.46		15	1.56	T 0.9E9	33	12	50	5	33	7	55
SIO14	15	0	45	6	1	0.11	0.2	2.3	5.5	1.48		31.3	3.4	61.6	3.6	36	0	60
SIO48	30	0	50	5	1	0.9	1.2	2.2	38	1.53	C 0.4E9	29.7	8.9	56.7	5	32.2	7.4	55.4
SIO50	25	0	55	10	1	0.9	1.3		21	1.43	C 0.1E9	32.7	0.6	65.4	1.3	32.4	0	66.3
SIO49	20	0	60	7	1	0.21	0.23		5.5	1.45	C 1.5E9	32.8	0	65.6	1.6	33.1	0	64.6
SIO41	15	0	65	10	1	0.14	0.09	1.83	1.5	1.44	C 1.6E9	33.1	0	66.1	0.8	32	0	67.2
SIO51	10	0	70	10	0	0.21	0.41		6.9	1.29	C 0.5E9	32.6	0	65.2	2.2	31.6	0	63.8
SIN36	20	50	0	10	1	0.48	0.53	2.5	7.1	1.96		30.1	48.2	12.1	9.6	36.8	41.3	12.3

## ANNEXE C

### Principaux résultats de spectroscopie IR

Des spectres d'absorbance IR ( $400\text{cm}^{-1}$ - $4000\text{cm}^{-1}$ ) mesurés à l'aide du spectromètre BOMEM DA3, sont regroupés sur la figure C-1, avec comme paramètre le rapport O/O+N. Le spectre du substrat (silicium cristallin) y est également présent. Celui-ci n'a pas été soustrait à cause de difficulté de normalisation des spectres (à cause de l'épaisseur variable des couches minces qui peut introduire artificiellement des structures sur les spectres). Sur le spectre du substrat, figurent les contributions des phonons du réseau dans le silicium cristallin ( $607\text{cm}^{-1}$ ) et des liaisons O-Si-O de l'oxyde natif sur les surfaces de la gaufre de silicium ( $1100\text{cm}^{-1}$ ). On retrouve ces deux contributions sur tous les spectres.

La principale bande d'absorption se situe entre  $830\text{cm}^{-1}$  et  $1300\text{cm}^{-1}$ . Les modes de vibration qui y contribuent principalement sont les modes "stretching" des liaisons Si-N ( $830$ - $850\text{cm}^{-1}$ ) et Si-O ( $1050$ - $1100\text{cm}^{-1}$ ), auxquels peuvent s'ajouter de façon moindre et par ordre d'importance décroissant, les modes assignés aux liaisons suivantes: Si-O ("bending"  $800$ - $820\text{cm}^{-1}$ ), N-H ("bending"  $1170\text{cm}^{-1}$ ) et, moins vraisemblablement, Si-OH ( $940\text{cm}^{-1}$ ). Lorsque ni la concentration en oxygène, ni celle en azote ne sont négligeable (O/(O+N) entre 0,3 et 0,8), la bande principale présente deux pics qu'il est possible d'attribuer distinctement aux liaisons Si-N et Si-O. Cette observation correspond

aux mesures et à la modélisation faite par Rostaing et al.[59]. Cette séparation des pics traduit l'existence de deux phases séparées

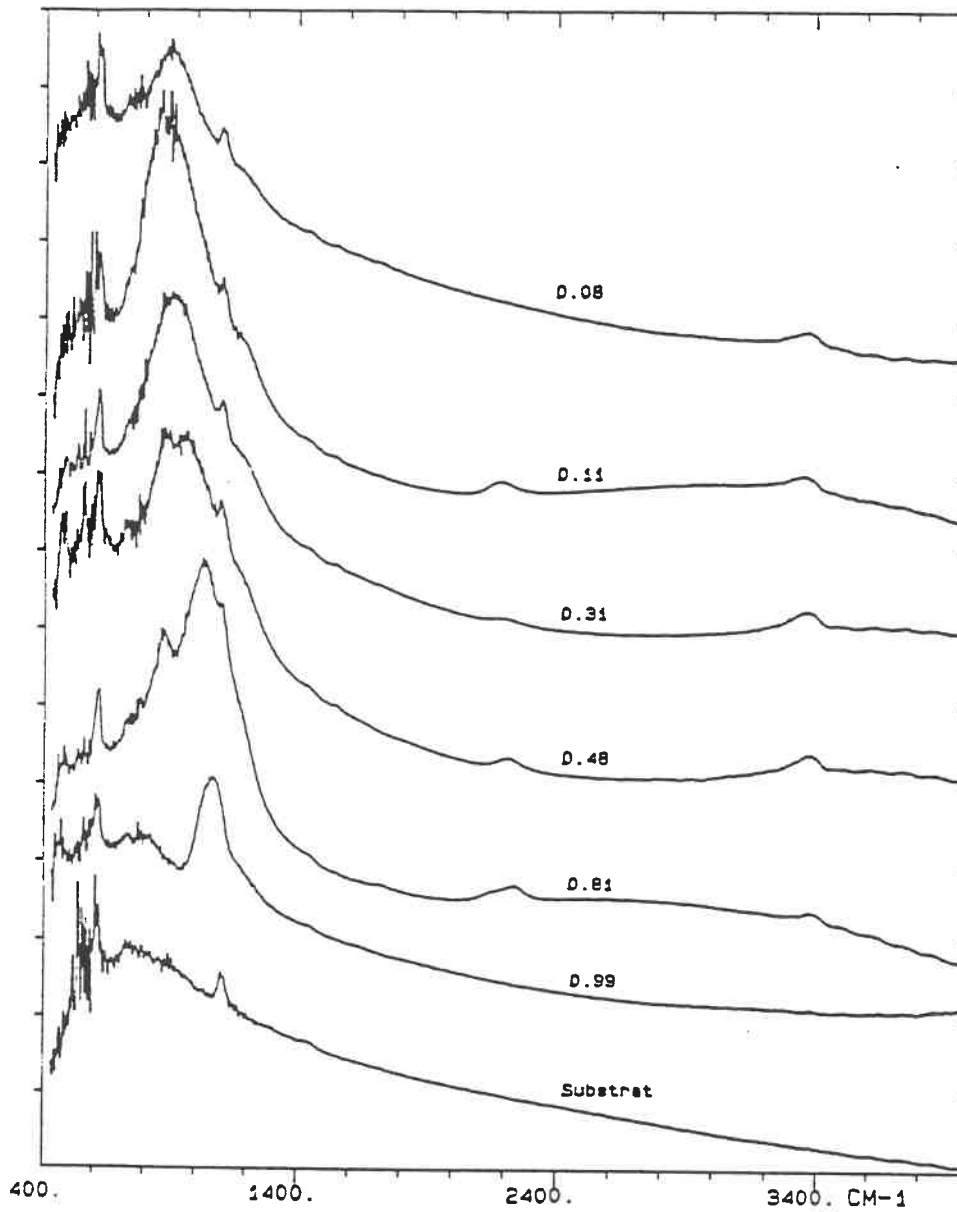


FIGURE C-1

Spectres d'absorption IR pour différentes valeurs du rapport O/(O+N)

( $\alpha$ -SiN<sub>1.33</sub>:H et  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>:H). Nos résultats semblent donc incompatibles avec le modèle de la distribution aléatoire des liaisons chimiques. Cette dernière situation correspond davantage à celle rapportée par Lucovsky [60] pour des oxynitrures par RPECVD.

Les liaisons N-H sont identifiables par la présence simultanée d'un pic à 3350-3370cm<sup>-1</sup> ("stretching") et d'une épaulement sur la bande principale à 1170cm<sup>-1</sup> ("bending"). Elles sont clairement présentes jusqu'au rapport O/(O+N) de 0,5.

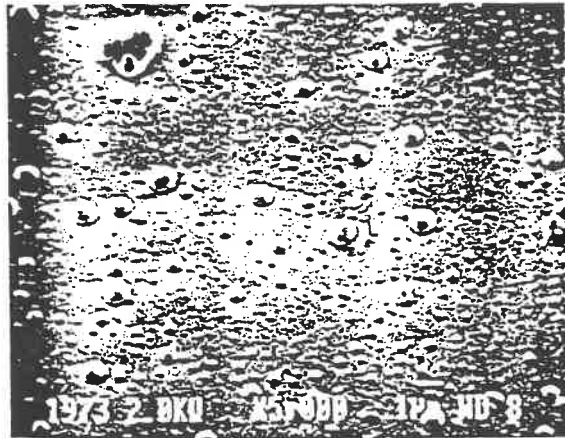
Les pics situés entre 2100cm<sup>-1</sup> et 2300cm<sup>-1</sup> traduisent l'existence de liaisons Si-H. La forme symétrique et la position du pic suggère que les liaisons Si-H sont dans un environnement de nitrure où les liaisons Si-H se manifestent entre 2100cm<sup>-1</sup> et 2200cm<sup>-1</sup>. Pour O/(O+N)=0,81 on distingue en plus la contribution de liaisons Si-H dans un environnement d'oxyde (2250-2300cm<sup>-1</sup>). La distinction possible de l'environnement dans lequel se trouvent les liaisons Si-H renforce l'idée d'une solution biphasée de P-SiN et P-SiO. Lucovsky [60] n'observe pas de liaisons Si-H pour ses oxynitrures, alors que Adams [61] ou Voke [26] observent pour leur oxynitrures un comportement analogue à celui que nous observons jusqu'à O/(O+N)=0.5, en ce qui concerne les liaisons Si-H. On retrouve dans le mémoire de Philippe Rabilier [62] une discussion plus détaillée de même qu'une corrélation avec les propriétés électriques de nos échantillons.

## ANNEXE D

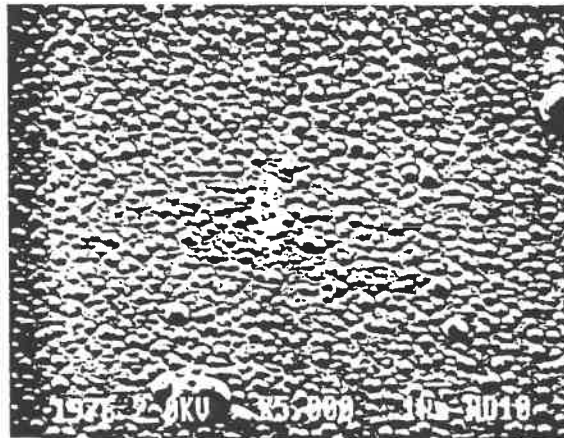
### Microphotographies de quelques échantillons

L'étude de la morphologie qui a été entreprise, à partir de clichés photographiques faits par microscopie électronique (fig. D-1), permet de se rendre compte de la présence de défauts, à l'intérieur des couches déposées, qui correspondent très bien à l'étude menées par M. Caron [63,64] pour des couches de P-SiN.

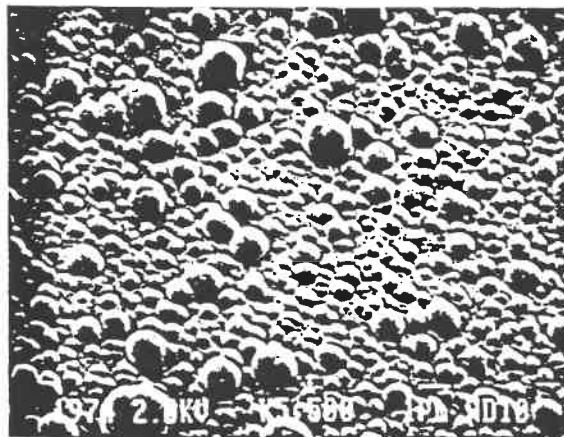
En effet, dans tous les cas, on a retrouvé des nodules lorsqu'on observe les échantillons au microscope électronique (grossissement 4000). La taille moyenne de ces défauts est d'environ  $0,2\mu$ . Dans le cas des échantillons poudreux, les sphères les plus grosses (fig: D-1c) forment des agglomérats dont la taille ( $5\mu$ ) correspond à des taches sombres visibles au microscope optique (grossissement 1000). Pour plus de détails on consultera le mémoire de Philippe Rabiller [62].



a



b



c

FIGURE D-1

Microphotographies typiques prises au microscope électronique à balayage avec un grossissement  $G=4000$ . a) échantillon exempt de défauts au microscope optique, b) échantillon moyen, c) échantillon poudreux

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL



3 9334 00244080 6