

Titre: Fabrication et analyse de revêtements de nitrure de silicium
Title: déposés par plasma pour de nouvelles applications optiques

Auteur: Richard Vernhes
Author:

Date: 2006

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Vernhes, R. (2006). Fabrication et analyse de revêtements de nitrure de silicium
Citation: déposés par plasma pour de nouvelles applications optiques [Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.
<https://publications.polymtl.ca/7783/>

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

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/7783/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:** Ludvik Martinu, & Jolanta-Ewa Sapieha
Advisors:

Programme: Non spécifié
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

FABRICATION ET ANALYSE DE REVÊTEMENTS DE NITRURE DE
SILICIUM DÉPOSÉS PAR PLASMA POUR DE NOUVELLES APPLICATIONS
OPTIQUES

RICHARD VERNHES
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIÆ DOCTOR
(GÉNIE PHYSIQUE)
OCTOBRE 2006



Library and
Archives Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Published Heritage
Branch

Direction du
Patrimoine de l'édition

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file *Votre référence*
ISBN: 978-0-494-24551-4
Our file *Notre référence*
ISBN: 978-0-494-24551-4

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.


Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée:

FABRICATION ET ANALYSE DE REVÊTEMENTS DE NITRURE DE
SILICIUM DÉPOSÉS PAR PLASMA POUR DE NOUVELLES APPLICATIONS
OPTIQUES

présentée par: VERNHES Richard

en vue de l'obtention du diplôme de: Philosophiæ Doctor

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

M. YELON Arthur, Ph.D., président

M. MARTINU Ludvik, Ph.D., membre et directeur de recherche

Mme. SAPIEHA Jolanta Ewa, Ph.D., membre et codirectrice de recherche

M. DESJARDINS Patrick, Ph.D., membre

M. MACLEOD Angus Hugh, Ph.D., membre

À mes parents

REMERCIEMENTS

Je voudrais tout d'abord remercier Ludvik Martinu, qui a su me guider habilement à travers le labyrinthe de la maîtrise et du doctorat, tout en me laissant l'autonomie et la liberté nécessaires à mon épanouissement personnel. Merci aussi pour sa patience et sa compréhension, qui n'ont pas fait défaut durant toutes ces années, et qui sont à mes yeux plus importantes que tout le reste.

Un grand merci à Jolanta Sapiuha, pour son enthousiasme irrésistible, sa gentillesse, sa spontanéité et ses constants encouragements. Tout semble aller beaucoup plus vite avec elle, et surtout on voit la vie en rose (ou bien peut-être en vert ?).

Un merci spécial à Oleg Zabeida, qui a été à la fois un ami et un mentor. Il y a tant de choses à apprendre de lui ! À commencer par sa rigueur, sa précision dans le détail, et son équilibre imperturbable. Je ne sais pas si je serais arrivé au bout du chemin sans lui.

Je voudrais aussi chaleureusement remercier mes proches collaborateurs, Aram Amassian et Stéphane Larouche, pour leur aide précieuse ainsi que pour les multiples discussions que nous avons eues ensemble, et qui ont considérablement contribué à l'avancement de cette thèse.

Merci également aux techniciens Gilles Jalbert et Francis Turcot, pour leur travail d'une qualité irréprochable, mais aussi pour leur bonne humeur revigorante, et sans qui rien de tout cela n'aurait été possible.

Je tiens aussi à remercier les membres du jury, qui ont gracieusement accepté d'évaluer cette thèse, ainsi que le Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada (CRSNG), pour le soutien financier de ce projet.

Finalement, merci à tous mes amis du département de Génie Physique, de même qu'aux étudiants de passage à Polytechnique, *ça a été le fun* de travailler avec vous :

- | | |
|----------------------|----------------------------|
| - Philippe Amireault | - Céline Labelle |
| - Bill Baloukas | - Jean-Michel Lamarre |
| - Moushab Benkahoul | - Mohamed Latrèche |
| - Samih Beskri | - Luc MacQueen |
| - Étienne Bousser | - Florina Truica-Marasescu |
| - Jiri Cerny | - Jean-Philippe Masse |

- Gregory Czeremuszkin
- Dan Dalacu
- Marie-Maude de Denus Baillargeon
- Gilles Dennler
- Mariusz Dudek
- Alexandru Fozza
- Pierre-Luc Girard-Lauriault
- Srinivasan Guruvenket
- Vasek Hajek
- Abdelbasset Hallil
- Salim Hassani
- Pawel Jedrzejowski
- Libor Kotacka
- Luiz Melo
- Jörg Oberste-Berghaus
- Maxime Paquette
- Sophie Phan
- Daniel Poitras
- Suzie Poulin
- Édouard Proust
- Marc-André Raymond
- Sebastiaan Rieter
- Philippe Robin
- Rony Snyders
- Ani Sobral-Torres
- Hirek Szymanowski

RÉSUMÉ

Dans la présente thèse, des méthodes innovatrices sont proposées pour le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) de couches minces, reposant sur le contrôle et la compréhension des caractéristiques du plasma et des interactions plasma-surface plutôt que sur la « traditionnelle » variation de la composition du mélange gazeux. Ces méthodes sont appliquées à la fabrication d'alliages de nitrure de silicium ($\text{SiN}_x\text{:H}$), dont les caractéristiques physiques et chimiques sont directement reliées aux paramètres plasma d'entrée, permettant donc d'ajuster leurs propriétés physiques (constantes optiques, gap optique, etc.), ainsi que de concevoir de nouveaux types de dispositifs optiques. En particulier, le dépôt de couches poreuses/denses de $\text{SiN}_x\text{:H}$ avec une compacité contrôlée est présenté, et leur utilisation comme matériaux à indice de réfraction faible/élevé dans divers filtres optiques interférentiels est largement documentée. De plus, certains problèmes spécifiques tels que la propagation de défauts microstructuraux dans les revêtements et l'obtention d'interfaces abruptes entre les couches poreuses et les couches denses sont traités en détail. Cette approche originale est employée pour la réalisation de dispositifs intelligents, comme des senseurs de gaz pouvant interagir avec leur environnement. Les prochains paragraphes résument la méthodologie et les principaux résultats de ce projet, présentés dans la thèse sous la forme de trois articles de revue, en plus d'un chapitre entièrement consacré à la fabrication et à l'évaluation de senseurs.

1. Dans le premier article, nous proposons une nouvelle méthode de fabrication d'alliages de $\text{a-SiN}_x\text{:H}$ par la pulsation du signal radiofréquentiel (RF) pendant le procédé PECVD. Les caractéristiques des couches sont alors simplement contrôlées par l'ajustement du facteur d'utilisation de la puissance RF pulsée, le mélange gazeux N_2/SiH_4 étant maintenu constant. Les analyses par ellipsométrie spectroscopique dans les gammes UV-VIS-NIR et FIR, par microscopie à force atomique, et par détection de recul élastique révèlent d'importantes variations des constantes optiques ($1.88 \leq n \leq 2.75$, $10^{-4} \leq k \leq 5 \times 10^{-2}$ à 550 nm), du gap optique ($4.01 \text{ eV} \geq E_g \geq 1.95 \text{ eV}$), des caractéristiques microstructurales ($1.3 \text{ nm} \leq \text{rugosité de surface} \leq 8.3 \text{ nm}$), et de la composition chimique ($0.47 \leq x \leq 1.35$) des revêtements en fonction du facteur d'utilisation. Ce comportement est interprété en termes de changement de la concentration de radicaux dans la phase gazeuse et de variation de l'énergie moyenne liée au

bombardement ionique, menant à des modifications des mécanismes chimiques et physiques qui déterminent la croissance des couches. En utilisant uniquement le contrôle du facteur d'utilisation, nous fabriquons deux types de dispositifs à base de $a\text{-SiN}_x\text{:H}$, (*i*) un filtre optique Fabry-Perot modèle déposé sur un substrat de plastique, et (*ii*) une structure de type superréseau présentant un signal de photoluminescence quatre fois plus élevé que la couche de référence. Ces deux exemples d'applications soulignent les principaux avantages de ce procédé RF pulsé, en particulier sa basse température de dépôt, sa reproductibilité, sa versatilité et sa facilité de mise en œuvre.

2. Dans le second article, des revêtements transparents de nitrure de silicium hydrogéné sont préparés par PECVD double-mode micro-onde/radiofréquentiel. En contrôlant les effets de la densité de plasma et de l'énergie des ions sur la croissance des films, il est possible de modifier la microstructure des revêtements et donc l'indice de réfraction. Cette méthode nous permet de faire varier n entre 1.6 et 2.0 à 550 nm, simplement en ajustant les niveaux de puissance des composants micro-onde et radiofréquentiel. Un filtre inhomogène *rugate* à bande étroite avec un profil d'indice de réfraction contrôlé est fabriqué et sa performance optique est comparée à celle d'un filtre multicouche équivalent. En plus de leurs caractéristiques optiques attractives, ces filtres *rugate* monomatériaux montrent une résistance mécanique supérieure à celle des systèmes multicouches.
3. Dans le troisième article, des traitements de surface sont pratiqués sur des couches poreuses en utilisant des plasmas RF d'argon ou d'azote, pour densifier et aplanir leur surface, et donc obtenir des transitions abruptes entre les couches poreuses et denses. Les processus intervenant durant le dépôt et le traitement des interfaces sont étudiés en temps réel par ellipsométrie spectroscopique *in situ*, de même que d'autres techniques de caractérisation. Nous montrons qu'en plus de l'effet de densification, des phénomènes de pulvérisation préférentielle et de recuit sont présents pendant les traitements de surface pour des valeurs de potentiel d'autopolarisation élevés ($|V_B^{\text{treat}}| > 400$ V), causant un enrichissement en silicium à la surface des couches et une stabilisation chimique du volume des couches. En utilisant la microscopie à force atomique, nous observons une réduction significative de la rugosité de surface après le traitement des couches simples ($\approx 70\%$) et des empilements multicouches ($\approx 60\%$). Des filtres Fabry-Perot poreux/denses sont fabriqués à partir de cette approche, avec une

meilleure performance optique du fait des interfaces minimisées, ainsi qu'une stabilité environnementale améliorée.

4. Dans le chapitre suivant, nous démontrons le concept qui consiste à employer des filtres optiques multicouches nanoporeux comme senseurs de gaz, basé sur le dépôt par PECVD de couches de Si_3N_4 avec une porosité contrôlée. L'ellipsométrie spectroscopique *in situ* en temps réel, associée à l'approximation des milieux effectifs, est employée pour la caractérisation de la microstructure des couches, en particulier le volume total de porosité (f_v), et la fraction de porosité ouverte (f_o). Pour cela, l'indice de réfraction effectif (n_{eff}) des couches est évalué dans le vide juste après le dépôt, de même qu'après l'exposition à des vapeurs d'éthanol. Nous trouvons que $f_v = 34\%$ et $f_o = 27\%$ pour les couches poreuses, tandis que $f_v = 13\%$ et $f_o = 2\%$ pour les couches denses. En outre, des isothermes d'adsorption d'éthanol sont pratiquées sur les couches poreuses, et les courbes résultantes sont interprétées suivant le modèle de Dubinin-Radushkevich, permettant d'estimer la taille moyenne des micropores ($L \approx 2$ nm) et les volumes de micropores/mésopores (46%/54% de f_o). L'ellipsométrie infrarouge est alors appliquée pour la caractérisation de la structure chimique des couches, et particulièrement pour l'étude de la stabilisation chimique induite par traitement thermique. Finalement, des empilements quart-d'onde à base de Si_3N_4 poreux/dense sont implémentés et un filtre Fabry-Perot est testé comme prototype de senseur dans une configuration simple. On observe une sensibilité élevée aux vapeurs d'éthanol, d'ammoniac et d'eau, ainsi qu'une réponse rapide, une bonne reproductibilité, et la régénération complète du signal après le traitement thermique.

ABSTRACT

In the present thesis, innovative methods and strategies are proposed for the plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) of thin films in order to tune their physical properties (*e.g.* optical constants, optical gap, etc.), by relying on the control and understanding of plasma characteristics and plasma-surface interactions rather than on the traditional variation of the gas mixture composition. These methods are applied to the fabrication of silicon nitride alloys ($\text{SiN}_x\text{:H}$), whose chemical and microstructural characteristics are directly related to the input plasma parameters, allowing one to conceive new kinds of optical devices. In particular, the deposition of porous/dense $\text{SiN}_x\text{:H}$ coatings with controlled packing density is presented, and their use as low/high refractive index systems in various types of interference optical filters is thoroughly documented. Specific issues such as the propagation of microstructural defects through the thickness of the coatings and the achievement of porous/dense abrupt interfaces are addressed. This original approach is employed to create smart optical coatings, such as gas sensors, that can react optically depending on environmental modifications. The following paragraphs summarize the applied methodology and the main results, presented in the form of three articles at the core of this thesis, plus an additional chapter devoted to sensor fabrication and testing.

1. In the first article, we propose a new method of fabricating a- $\text{SiN}_x\text{:H}$ alloys by pulsing the radiofrequency (RF) signal during the PECVD process. The characteristics of the films can be controlled simply by adjusting the duty cycle of the pulsed RF power, while keeping the N_2/SiH_4 gas mixture constant. Spectroscopic ellipsometric analysis in the UV-VIS-NIR and FIR ranges, atomic force microscopy, and elastic recoil detection reveal strong variations in the optical constants ($1.88 \leq n \leq 2.75$, $10^{-4} \leq k \leq 5 \times 10^{-2}$ at 550 nm), optical gap ($4.01 \text{ eV} \geq E_g \geq 1.95 \text{ eV}$), microstructural characteristics ($1.3 \text{ nm} \leq \text{surface roughness} \leq 8.3 \text{ nm}$), and chemical composition ($0.47 \leq x \leq 1.35$) of the coatings as a function of duty cycle. This behavior is interpreted in terms of radical concentration changes in the gas phase, as well as of variation in the average ion bombardment energy at the film surface, leading to modifications of both chemical and physical mechanisms that sustain the film growth. Using solely the control of duty cycle, we fabricate two types of a- $\text{SiN}_x\text{:H}$ -based thin film devices, namely (*i*) a model Fabry-Perot optical filter deposited on a plastic

substrate, and (ii) a superlattice structure displaying a photoluminescence signal four times as large as the reference single layer. These two examples of applications point out the main advantages of this pulsed RF PECVD process, in particular low deposition temperature, reproducibility, versatility and ease of use.

2. In the second article, transparent hydrogenated amorphous silicon nitride coatings are prepared by dual-mode microwave/radiofrequency PECVD. By controlling the effects of plasma density and ion energy on the film growth, it is possible to modify the microstructure of the coatings and hence the refractive index, n . Using this method, we are able to vary n from 1.6 to 2.0 at 550 nm, simply by adjusting the power levels of the radiofrequency and microwave components. An inhomogeneous rugate band pass filter with a controlled refractive index profile is fabricated and its optical performance is compared to that of its multilayer counterpart. Besides the attractive optical features of such single material rugate filters, we find that the mechanical resistance of inhomogeneous films is superior to that of multilayer systems.
3. In the third article, surface treatments are performed on porous layers using argon and nitrogen RF plasmas in order to densify and flatten their surface, and hence to obtain an abrupt transition between porous and dense films. The processes during deposition and interface treatment are studied by *in situ* real-time spectroscopic ellipsometry as well as by other characterization techniques. We show that besides the densification effect, preferential sputtering and annealing phenomena also occur during plasma treatments at high bias values ($|V_B^{\text{treat}}| > 400$ V), leading to silicon enrichment at the film surface and chemical stabilization of the film bulk. Using atomic force microscopy, we observe a significant reduction of the surface roughness after treatment of the single layers ($\approx 70\%$ reduction) and multilayer stacks ($\approx 60\%$ reduction). Porous-dense Fabry-Perot filters are fabricated using this approach that lead to both enhanced optical performance due to minimized interface thickness and improved environmental stability.
4. In the next chapter, we demonstrate the concept of using nanoporous multilayer optical filters as optical gas sensors, based on the plasma-enhanced chemical vapor deposition of Si_3N_4 films with controlled porosity. *In situ* real-time spectroscopic ellipsometry, associated with the effective medium approximation is

employed for characterizing the film microstructure, particularly the total volume fraction of porosity (f_v), and the fraction of open porosity (f_o). In order to do so, the effective refractive index (n_{eff}) of the as-grown films is evaluated both in vacuo and when exposed to ethanol vapor. We find that $f_v = 34\%$ and $f_o = 27\%$ for porous films, while $f_v = 13\%$ and $f_o = 2\%$ for dense films. Additionally, adsorption isotherms of ethanol are performed and the resulting curves are interpreted using the Dubinin-Radushkevich model, allowing us to estimate the average micropore size ($L \approx 2$ nm) and the micropore/mesopore volumes (46%/54% of f_o). Infrared ellipsometry is then applied for the characterization of the film chemical structure and particularly for the study of heat treatment-induced chemical stabilization. Finally, porous/dense Si_3N_4 quarterwave stacks are implemented in a Fabry-Perot filter that is tested as a prototype sensor in a simple configuration. We observe high sensitivity to ethanol, NH_3 and H_2O , as well as fast response, good reproducibility, and complete signal regeneration after heat treatment.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE	iv
REMERCIEMENTS	v
RÉSUMÉ	vii
ABSTRACT	x
TABLE DES MATIÈRES	xiii
LISTE DES TABLEAUX	xvii
LISTE DES FIGURES	xix
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xxvi
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
1.1 Historique, fabrication, et applications du nitrure de silicium	1
1.2 Le nitrure de silicium fabriqué dans notre laboratoire	7
1.3 Définition et objectifs du projet	8
1.4 Organisation de la thèse	9
CHAPITRE 2 DÉPÔT ET CARACTÉRISTIQUES DU NITRURE DE SILI- CIUM	13
2.1 Le dépôt par plasma	13
2.1.1 Plasmas radiofréquentiel et micro-onde	14
2.1.2 Fonctions de distribution des ions en énergie	19
2.1.3 Paramètres du plasma et effets du bombardement ionique	21
2.2 Caractéristiques microstructurales	25
2.2.1 Modèle de structure par zones des couches minces	25
2.2.2 Structure du réseau atomique du nitrure de silicium	31
2.3 Caractéristiques chimiques du nitrure de silicium	35
2.3.1 Mécanismes de croissance	35
2.3.2 L'hydrogène dans les couches de $\text{SiN}_x\text{:H}$	40

2.3.3	Alliages de nitrure de silicium	45
CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE		49
3.1	Caractéristiques du système de dépôt	49
3.1.1	Montage expérimental	49
3.1.2	Conditions de dépôt et paramètres du plasma	51
3.2	Caractérisation des couches minces	54
3.2.1	Modélisation optique des couches dans le UV-VIS-NIR	54
3.2.1.1	Modèles pour les matériaux diélectriques simples	54
3.2.1.2	Modèles pour les matériaux composites	56
3.2.1.3	Modèles pour les alliages de nitrure de silicium	58
3.2.2	Caractérisation par ellipsométrie	62
3.2.3	Caractérisation de la porosité	67
3.2.4	Techniques complémentaires	74
CHAPITRE 4 ALLIAGES DE NITRURE DE SILICIUM PAR PLASMA RF PULSÉ		75
4.1	Présentation de l'article	75
4.2	Article 1 : "Pulsed RF PECVD of a-SiN _x :H alloys: film properties, growth mechanism and applications"	76
4.2.1	Introduction	77
4.2.2	Experimental methodology	79
4.2.3	Results and discussion	81
4.2.3.1	Effect of D_C on the optical properties and film morphology	81
4.2.3.2	Effect of D_C on the chemical structure and composition	85
4.2.3.3	Discussion of the a-SiN _x :H film growth mechanism in pulsed RF plasmas	92
4.2.3.4	Pulsed plasma fabrication of optical filters and superlattices	95
4.2.4	Summary	99
CHAPITRE 5 FILTRES OPTIQUES RUGATES À PARTIR DE GRADIENTS MICROSTRUCTURAUX DE NITRURE DE SILICIUM		102
5.1	Présentation de l'article	102

5.2	Article 2 : “Single-material inhomogeneous optical filters based on microstructural gradients in plasma-deposited silicon nitride”	103
5.2.1	Introduction	104
5.2.2	Experimental methodology	106
5.2.3	Results and discussion	108
5.2.3.1	Effect of plasma parameters on n and k	108
5.2.3.2	Linear $n(z)$ profiles	111
5.2.3.3	Inhomogeneous and multilayer filters	113
5.2.3.4	Mechanical properties	115
5.2.4	Summary	118
CHAPITRE 6	FILTRES OPTIQUES MULTICOUCHES AVEC TRAITEMENT DES COUCHES POREUSES PAR PLASMA	119
6.1	Présentation de l'article	119
6.2	Article 3 : “Plasma treatment of porous $\text{SiN}_x\text{:H}$ films for the fabrication of porous-dense multilayer optical filters with tailored interfaces”	120
6.2.1	Introduction	121
6.2.2	Experimental methodology and modelling	123
6.2.2.1	Experimental setup	123
6.2.2.2	Modelling of the surface densification process	125
6.2.3	Results and discussion	127
6.2.3.1	Growth study of porous films	128
6.2.3.2	Study of RF plasma treatments on porous films	130
6.2.3.3	Study of the growth of dense films on porous films	139
6.2.3.4	Fabrication and performance of porous-dense Fabry-Perot multilayer filters	144
6.2.4	Summary and conclusions	148
CHAPITRE 7	FILTRES OPTIQUES POREUX POUR SENSEURS DE GAZ	150
7.1	Mise en contexte et définition des objectifs	150
7.2	Méthodologie expérimentale	152
7.3	Résultats et discussion	154
7.3.1	Caractéristiques microstructurales des couches poreuses de Si_3N_4	154
7.3.2	Caractéristiques chimiques des couches poreuses de Si_3N_4	157
7.3.3	Fabrication et évaluation des filtres Fabry-Perot comme senseurs	159

7.4 Conclusion	166
CHAPITRE 8 DISCUSSION GÉNÉRALE, CONCLUSIONS ET PERSPEC- TIVES	168
8.1 Couches de nitrure de silicium à composition chimique variable	168
8.2 Couches de nitrure de silicium à microstructure variable	170
8.3 Prochaines étapes du projet	171
8.3.1 Alliages de $\text{SiN}_x\text{:H}$	171
8.3.2 Couches poreuses de $\text{SiN}_x\text{:H}$	172
RÉFÉRENCES	176

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1.1	Principales techniques de fabrication du nitrure de silicium.	2
TABLEAU 1.2	Applications du nitrure de silicium en microélectronique et pour les cellules solaires.	5
TABLEAU 1.3	Applications du nitrure de silicium répertoriés dans les <i>Chemical Abstracts</i> pour les années 2000–2001.	6
TABLEAU 1.4	Liste des publications de l’auteur.	12
TABLEAU 2.1	Quelques types de collisions inélastiques dans un plasma.	19
TABLEAU 2.2	Enthalpies de réaction et barrières d’activation pour un atome d’azote lié chimiquement à la surface du silicium.	39
TABLEAU 3.1	Conditions utilisées lors des dépôts de couches de nitrure de silicium.	52
TABLEAU 3.2	Énergie et flux des particules estimés dans des plasmas RF et MW/RF avec une pression de 80 mTorr, $V_B = -400$ V, et $P_{MW} = 300$ W.	53
TABLEAU 3.3	Classification des pores suivant leur largeur avec les isothermes correspondantes.	69
TABLE 4.1	Atomic concentrations and N/Si ratios for a-SiN _x :H alloys deposited at various D_C , determined from ERD measurements.	86
TABLE 4.2	Characteristics of Gaussian oscillators used for the deconvolution of ϵ_2	88
TABLE 5.1	Parameters of the inhomogeneous (20.25 periods) and multi-layer (41 layers) rejection filters.	115

TABLE 5.2	Hardness and Young's modulus from nanoindentation and penetration depth from nanoscratch experiments obtained for simple homogeneous coatings and filters.	117
TABLE 6.1	Atomic percentages from XPS measurements for various samples compared to stoichiometric Si_3N_4	136
TABLE 6.2	Summary table of the peak positions for untreated and treated filters before and after aging.	148
TABLEAU 7.1	Indices de réfraction avant et après la sorption d'éthanol, et correspondant à la fraction volumique totale de vide ainsi qu'à la fraction volumique de porosité ouverte pour un empilement de couches dense/poreuse/dense.	155

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1.1	Organigramme de la thèse.	11
FIGURE 2.1	Description schématique de la diode RF avec les distributions spatiales des ions (n_i) et des électrons (n_e).	15
FIGURE 2.2	Description schématique de la variation temporelle des potentiels dans le plasma et sur l'électrode RF, ainsi que des courants d'ions (J_i) et d'électrons (J_e).	16
FIGURE 2.3	Distribution des ions en énergie dans un plasma RF d'azote à une pression de 40 mTorr et $V_B = -150$ V.	21
FIGURE 2.4	Distributions des ions en énergie moyennée dans le temps dans un plasma MW d'argon à une pression de 100 mTorr et $P_{MW} = 200$ W pulsé à 1 kHz avec un facteur d'utilisation de 30%.	22
FIGURE 2.5	Distributions des ions en énergie dans un plasma MW/RF d'argon à une pression de 100 mTorr et $P_{MW} = 300$ W pulsé à 1 kHz avec un facteur d'utilisation de 50%.	23
FIGURE 2.6	Description schématique des effets produits par une particule énergétique à la surface d'un film pendant la croissance	24
FIGURE 2.7	Modèles de structure par zones.	27
FIGURE 2.8	Schéma des divers processus intervenant lors du bombardement ionique d'une surface.	29
FIGURE 2.9	Conditions optimales de flux et d'énergie des ions pour déposer divers matériaux et induire des modifications microstructurales pendant la croissance, en particulier la densification.	30
FIGURE 2.10	Structure atomique des phases β et α	32

FIGURE 2.11	Mécanisme de croissance du nitrure de silicium dans un plasma $\text{SiH}_4\text{-NH}_3$	37
FIGURE 2.12	Influence de la concentration d'hydrogène sur le rapport $[\text{N}]/[\text{Si}]$ dans le nitrure de silicium.	44
FIGURE 2.13	Représentation schématique de la densité d'états et des transitions électroniques interbandes dans les alliages de $\text{SiN}_x\text{:H}$. . .	46
FIGURE 2.14	Influence du rapport $[\text{N}]/[\text{Si}]$ sur la bande interdite optique et l'indice de réfraction dans les alliages de $\text{SiN}_x\text{:H}$	47
FIGURE 2.15	Probabilités de trouver différents tétraèdres dans un alliage de $\text{SiN}_x\text{:H}$ en fonction du rapport $[\text{N}]/[\text{Si}]$ d'après le modèle RBM.	48
FIGURE 3.1	Schéma du système de dépôt	50
FIGURE 3.2	Fonctions diélectriques d'après les modèles de Lorentz (—) et Cauchy-Urbach (o).	56
FIGURE 3.3	Évolution du maximum de ϵ_2 en fonction du rapport $[\text{N}]/[\text{Si}]$ d'après le modèle RBM (—), le modèle PSM (---), et les valeurs expérimentales (o).	60
FIGURE 3.4	Schémas des différents types d'ellipsomètres utilisés durant le projet : a) VASE : PCSA avec analyseur rotatif ; b) M2000 : PCSA avec compensateur rotatif ; c) IR-VASE : PCSA avec compensateur rotatif.	65
FIGURE 3.5	Profils de différents types d'isotherme d'adsorption : (I) matériau microporeux ; (II) matériau non-poreux ; (III) matériau non-poreux ou macroporeux avec de faibles interactions gaz-solide ; (IV) matériau mésoporeux ; (V) matériau microporeux ou mésoporeux avec de faibles interactions gaz-solide ; (VI) isotherme d'adsorption par étapes.	70

FIGURE 4.1	Indice de réfraction en fonction du potentiel d'autopolarisation en mode double fréquence : (○) $P_{MW} = 0$ W ; (◻) $P_{MW} = 30$ W ; (◊) $P_{MW} = 50$ W ; (▽) $P_{MW} = 100$ W ; (△) $P_{MW} = 200$ W ; (*) $P_{MW} = 300$ W.	76
Figure 4.2	Dielectric functions calculated from PBP fits for films deposited at various D_C : (○) continuous mode; (◻) 80%; (◊) 60%; (▽) 40%; (△) 20%; (*) 5%. Lines represent the fitted values obtained from the Tauc-Lorentz model. Values from Philipp for standard Si_3N_4 are also displayed for comparison (.....).	82
Figure 4.3	Film parameters obtained from the optical model. Optical constants and optical gap are derived from the Tauc-Lorentz expression. Surface roughness from the optical model (○) is compared with that from AFM measurements (*).	83
Figure 4.4	AFM micrographs with corresponding RMS roughness thicknesses for films deposited at various D_C	84
Figure 4.5	Dielectric functions calculated from PBP fits for films deposited at various D_C : (○) continuous mode; (◻) 80%; (◊) 60%; (▽) 40%; (△) 20%; (*) 5%. ϵ_2 values are shifted upwards for clarity.	87
Figure 4.6	Deconvolution of ϵ_1 and ϵ_2 for a film deposited in the continuous mode. Separated Gaussian oscillators are shown (—) as well as the resulting total dielectric function (—) and the data from PBP fit (.....).	89
Figure 4.7	Evolution of the areas (○) and positions (◻) of oscillators as a function of D_C	90
Figure 4.8	Experimental reflection of a 29 layer Fabry-Perot filter (—) compared to design (---).	96
Figure 4.9	Photoluminescence spectra of films deposited at various duty cycles: (○) continuous mode; (◻) 80%; (◊) 60%; (▽) 40%; (△) 20%; (*) 5%. Values are shifted upwards for clarity.	98

Figure 4.10	Photoluminescence spectrum of a 30 period well/barrier superlattice structure (\circ) compared to that of a single layer deposited at a duty cycle of 5% (\square).	100
FIGURE 5.1	Indice de réfraction en fonction du potentiel d'autopolarisation en mode MW/RF avec un mélange NH_3/SiH_4 constant.	103
Figure 5.2	Schematic illustration of the dual-mode microwave/radiofrequency plasma reactor.	106
Figure 5.3	Schematic illustration of the synchronization of power levels in the pulsed RF and MW discharges: pulse frequency 60 Hz.	107
Figure 5.4	Effect of MW power on the optical properties and the deposition rate of $\text{SiN}_x\text{:H}$ films deposited at different $ V_B $ values: (a) refractive index; (b) extinction coefficient; (c) deposition rate.	109
Figure 5.5	n and k dispersion curves for high and low index films obtained under RF-only and MW-only deposition conditions.	110
Figure 5.6	Time variation of P_{MW} and $ V_B $ (left side) used to obtain specific refractive index depth profiles confirmed by ellipsometric measurements (right side): (a) linear decrease; (b) linear increase; (c) V profile.	112
Figure 5.7	Optical transmission of an inhomogeneous filter composed of 20.25 periods: experimental data (—); design (---); model (.....).	114
Figure 5.8	TEM cross section micrograph of a fragment of an inhomogeneous filter. Lighter regions correspond to lower film density.	114
Figure 5.9	Optical transmission of a multilayer filter composed of 41 layers: experimental data (—); design (---); model (.....).	116
Figure 5.10	Mechanical properties of the inhomogeneous and multilayer optical filters: (a) penetration depth versus applied load; (b) lateral force versus applied load.	117

Figure 6.1	Model of densification for: a) isotropic (.....) and anisotropic (---) homogeneous layers; (1) corresponds to an isotropic BEMA material, while (2) and (3) are derived for an anisotropic material described by the Wiener equations; b) inhomogeneous BEMA layer with a linear n depth profile.	126
Figure 6.2	Ellipsometric model and refractive index depth profile schemes for: a) as-grown porous layer; b) porous layer after surface plasma treatment; c) porous/dense stack with plasma treated porous layer.	129
Figure 6.3	Rms surface roughness, AFM images and line profiles for coatings with and without treatment of the porous layers: a) simple 100 nm-thick porous layers; b) 2-layer porous-dense stacks; c) 13-layer porous-dense Fabry-Perot filters.	131
Figure 6.4	Ar ⁺ and N ⁺ ion distribution after implantation into Si ₃ N ₄ films.	132
Figure 6.5	Refractive index versus surface recession for various V_B^{treat} : (○) -300 V; (+) -400 V; (Δ) -600 V; (▽) -700 V. Experimental points are compared to the densification model with $d_0 = 30$ nm (—) and $d_0 = 53$ nm (---).	134
Figure 6.6	Absorption difference of porous films before and after surface treatments: Ar plasma treatment (—) and N ₂ plasma treatment (.....).	135
Figure 6.7	Imaginary part of the permittivity for: a) as-grown (—) and N ₂ plasma-treated (---) porous films; b) as-grown porous films before (—) and after (.....) two day aging; c) N ₂ plasma-treated porous films before (---) and after (.....) two day aging.	138
Figure 6.8	Variation of the optical thickness difference (ΔOT) versus $ V_B^{\text{treat}} $ after the deposition of a dense film.	140

Figure 6.9	Dynamic evolution of the refractive indices of the dense films during their growth after plasma treatment of the underlying porous layers at various V_B^{treat} : (○) untreated; (□) -300 V; (△) -400 V; (▽) -600 V.	141
Figure 6.10	Refractive index depth profiles obtained after deposition for porous/dense two-layer stacks with porous layers treated at various V_B^{treat} : a) untreated; b) -300 V; c) -600 V.	142
Figure 6.11	Roughness (RMS) of dense films deposited on porous films treated at $ V_B^{\text{treat}} $, as determined by ellipsometry (○) and AFM (□).	143
Figure 6.12	Transmission spectra of Fabry-Perot filters: a) measurements on filters deposited with (---) and without (.....) surface treatments compared with the design (—); b) simulations with (---,) and without (—) graded interfaces.	145
Figure 6.13	SEM photo of a treated filter cross-section.	146
Figure 6.14	Transmission spectra of Fabry-Perot filters after 30 min (—), 1 week (---) and 3 weeks of aging (.....): a) untreated filter; b) treated filter.	147
FIGURE 7.1	Montage pour le traitement thermique et les tests effectués sur les filtres optiques.	153
FIGURE 7.2	Variations de l'indice de réfraction d'une couche poreuse en fonction de la pression relative d'éthanol durant des mesures d'isothermes d'adsorption/désorption.	156
FIGURE 7.3	Tracé de $\log(V/V_0)$ en fonction de $\log^2(1/p_r)$ selon le modèle de Dubinin-Radushkevich pour estimer la taille moyenne des pores.	156

FIGURE 7.4	Constantes optiques n et k d'une couche poreuse à différentes étapes durant un traitement thermique : dans l'air, 20°C (○); sous vide, 20°C (□); sous vide, 200°C (△); sous vide, 20°C (◇). Les spectres de k sont décalés vers le haut pour plus de clarté.	158
FIGURE 7.5	Transmission optique d'un filtre Fabry-Perot sous vide : données expérimentales (—); modèle (---).	160
FIGURE 7.6	Décalage de la longueur d'onde centrale de transmission d'un filtre Faby-Perot à différentes étapes d'un recuit : ① dans l'air, 20°C; ② sous vide, 20°C; ③ sous vide, 300°C; ④ dans 300 Torr d'O ₂ , 300°C; ⑤ sous vide, 20°C. La flèche verticale indique la longueur d'onde de la diode laser.	162
FIGURE 7.7	La réponse du senseur lorsque soumis à différents gaz (cinq cycles) : a) 200 mTorr éthanol; b) 1 atm d'air; c) 300 mTorr de NH ₃ .	163
FIGURE 7.8	Réponse du senseur à l'éthanol (a) et NH ₃ (b) dilués dans diverses proportion avec 300 Torr d'azote.	165
FIGURE 7.9	Réponse du senseur durant le processus de régénération. La ligne horizontale montre l'intensité initiale avant l'exposition à l'air.	166
FIGURE 8.1	Schéma récapitulatif montrant l'influence de l'énergie des ions sur les propriétés optiques, la fraction volumique de vide, et la microstructure de couches minces de Si ₃ N ₄ fabriquées par PECVD MW/RF (d'après les données de la figure 5.4). La fraction volumique de vide a été calculée à partir de l'équation de Bruggeman (équation 3.15). La microstructure colonnaire provient du SZM présenté à la figure 2.7, par comparaison avec la figure 6.13.	173

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

Acronymes

AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i> , microscopie à force atomique
ALD	<i>Atomic Layer Deposition</i> , déposition par couche atomique
AP-PCVD	<i>Atmospheric Pressure Plasma Chemical Vapor Deposition</i> , déposition par voie chimique en phase vapeur assistée par plasma à pression atmosphérique
BEMA	<i>Bruggeman Effective Medium Approximation</i> , approximation des milieux effectifs selon Bruggeman
Cat-CVD	<i>Catalytic Chemical Vapor Deposition</i> , déposition par voie chimique en phase vapeur avec catalyseur
CCD	<i>Charge-Coupled Device</i> , dispositif à couplage de charge
CRDS	<i>Cavity Ring Down Spectroscopy</i>
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> , déposition par voie chimique en phase vapeur
DC	<i>Direct Current</i> , champ électromagnétique en courant continu
DFT	<i>Density Functional Theory</i> , théorie de densité fonctionnelle
DR	Dubinin-Radushkevich
DS	Dubinin-Stoeckli
ECR-PCVD	<i>Electron Cyclotron Resonance Plasma Chemical Vapor Deposition</i> , déposition par voie chimique en phase vapeur assistée par plasma avec résonance cyclotron des électrons
EEDF	<i>Electron Energy Distribution Function</i> , fonction de distribution des électrons en énergie
EMA	<i>Effective Medium Approximation</i> , approximation des milieux effectifs
ERD	<i>Elastic Recoil Detection</i> , détection de recul élastique
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared spectroscopy</i> , spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier
FET	<i>Field Effect Transistor</i> , transistor à effet de champ
FP	Fabry-Perot

GLAD	<i>GLancing Angle Deposition</i> , déposition à angle d'incidence variable
HF	<i>High Frequency</i> , champ électromagnétique à haute fréquence
HK	Horvath-Kawazoe
HPSN	<i>Hot Pressed Silicon Nitride</i> , nitrure de silicium pressé à chaud
HW/HF-CVD	<i>Hot Wire/Hot Filament Chemical Vapor Deposition</i> , déposition par voie chimique en phase vapeur avec filament chaud
IEDF	<i>Ion Energy Distribution Function</i> , fonction de distribution des ions en énergie
IR	gamme infrarouge du spectre électromagnétique
ISM	fréquences à usage Industriel, Scientifique et Médical
JVD	<i>Jet Vapor Deposition</i> , déposition par jet de vapeur
LARFIS	Laboratoire des Revêtements Fonctionnels et Ingénierie des Surfaces
LCD	<i>Liquid Crystal Display</i> , écran à cristaux liquides
LED	<i>Light Emitting Diode</i> , diode électroluminescente
LPCVD	<i>Low Pressure Chemical Vapor Deposition</i> , déposition par voie chimique en phase vapeur à basse pression
MEMS	<i>Micro-Electromechanical Systems</i> , système micro-électromécanique
MIM	<i>Metal Insulator Metal</i> , métal isolant métal
MNM	<i>Metal Nitride Metal</i> , métal nitrure métal
MNOS	<i>Metal Nitride Oxide Silicon</i> , métal nitrure oxyde silicium
MNS	<i>Metal Nitride Silicon</i> , métal nitrure silicium
MONOS	<i>Metal Oxide Nitride Oxide Silicon</i> , métal oxyde nitrure oxyde silicium
MSE	<i>Mean Square Error</i> , erreur quadratique moyenne
MW	<i>Microwave</i> , micro-onde
NIR	<i>Near Infrared</i> , gamme proche-infrarouge du spectre électromagnétique
NSERC	<i>Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada</i>
PBP	<i>Point By Point fit</i> , simulation point par point
PECVD	<i>Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition</i> , déposition par voie chimique en phase vapeur assistée par plasma
PCSA	configuration ellipsométrique Polariseur Compensateur Système Analyseur

PL	PhotoLuminescence
PSM	<i>Phase Separation Model</i> , modèle de séparation de phase
PSCA	configuration ellipsométrique Polariseur Système Compensateur Analyseur
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i> , déposition par voie physique en phase vapeur
RAE	<i>Rotating Analyser Ellipsometry</i> , ellipsomètre à analyseur rotatif
RAM	<i>Random Access Memory</i> , mémoire à accès aléatoire
RBM	<i>Random Bonding Model</i> , modèle des liaisons chimiques aléatoires
RBSN	<i>Reaction Bonded Silicon Nitride</i> , nitrure de silicium par réaction et liaison
RCE	<i>Rotating Compensator Ellipsometry</i> , ellipsomètre à compensateur rotatif
RF	<i>Radiofrequency</i> , radiofréquentiel
RMS	<i>Root Mean Square</i> , moyenne selon la racine carrée
ROM	<i>Read-Only Memory</i> , mémoire à lecture seule
RPECVD	<i>Remote Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition</i> , déposition par voie chimique en phase vapeur assistée par plasma à distance
RTSE	<i>Real Time Spectroscopic Ellipsometry</i> , ellipsométrie spectroscopique en temps réel
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> , microscopie électronique à balayage
SF	Saito-Foley
SONOS	<i>Silicon Oxide Nitride Oxide Silicon</i> , silicium oxyde nitrure oxyde silicium
SZM	<i>Structure Zone Model</i> , modèle de structure par zone
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i> , microscopie électronique en transmission
TFT	<i>Thin Film Transistor</i> , transistor en couches minces
TL	Tauc-Lorentz
TRIM	<i>Transport of Ions in Matter</i> , logiciel simulant le bombardement d'ions sur des surfaces et leurs effets en profondeur
UHP	Ultra High Purity, gaz pur à 99.999%

UIT	Union Internationale des Télécommunications
UV	gamme ultraviolette du spectre électromagnétique
VASE	<i>Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry</i> , ellipsométrie spectroscopique à angle variable
VIS	gamme visible du spectre électromagnétique
XPS	<i>X-ray Photon Spectroscopy</i> , spectroscopie des photoélectrons à rayons X
XRD	<i>X-ray Diffraction</i> , diffraction par rayons X

Composés chimiques

a-Si:H	silicium amorphe hydrogéné
Ar	argon
AsGa	arséniure de gallium
C ₂ H ₅ OH	éthanol
CO ₂	dioxyde de carbone
D	deutérium
Fe	fer
H	hydrogène, atome d'hydrogène
HF	acide fluorhydrique
H ₂ O	eau
In	indium
KBr	bromure de potassium
N	atome d'azote
Na	sodium
N ₂	azote gazeux, molécule d'azote
NH ₃	ammoniac
Si	silicium, atome de silicium
Si ₃ N ₄	nitride de silicium stœchiométrique
SiH ₄	silane
SiN _x :H	nitride de silicium hydrogéné
SiO ₂	oxyde de silicium, silice

TiO ₂	dioxyde de titane
TiN	nitruire de titane

Caractères usuels

a	rapport $[N-H]/[H]$
\mathcal{A}	potentiel d'absorption
A	constante
A_1	constante
A_2	constante
A_k	constante dans l'équation d'Urbach
A_n	constante dans l'équation de Cauchy
b	rapport $[N-H]/[N]$
B	constante
B_0	constante
B_k	constante dans l'équation d'Urbach
B_n	constante dans l'équation de Cauchy
\mathbb{B}	constante structurale de l'adsorbant
c	rapport $[Si-H]/[Si]$
c_1	constante
c_2	constante
C	constante
C_0	constante
C_k	constante dans l'équation d'Urbach
C_n	constante dans l'équation de Cauchy
\mathcal{C}	nombre de polytopes partageant chaque sommet dans un réseau
d	nombre de degrés de liberté d'un réseau
D_C	<i>duty cycle</i> , facteur d'utilisation
\vec{D}	déplacement
e	charge de l'électron
E	énergie
E_0	énergie maximale de transition électronique entre la bande de valence et la bande de conduction

E_g	bande interdite
E_i	énergie maximale des ions arrivant sur le substrat
E_p	énergie correspondant à la fréquence plasma
E_r	module d'Young
\overline{E}_i	énergie moyenne des ions arrivant sur le substrat
\overline{E}_n	énergie moyenne des particules neutres arrivant sur le substrat
\overline{E}_p	énergie moyenne par particule déposée sur le substrat
\vec{E}	champ électrique
\vec{E}_0	amplitude du champ électrique
\vec{E}_{loc}	champ électrique local
\mathcal{E}	énergie d'absorption
\mathcal{E}_0	énergie caractéristique d'un adsorbant
f	fraction atomique
f_i	fraction volumique associée à un tétraèdre de type i dans un alliage de $\text{SiN}_x\text{:H}$
f_o	fraction volumique de pores ouverts
f_v	fraction volumique totale de vide (pores ouverts et fermés)
F_C	rapport critique P_{RF} /flux de SiH_4 pour obtenir une couche de $\text{SiN}_x\text{:H}$ stoechiométrique (à un flux d'azote donné)
\mathcal{F}	fonction
g	constante d'élargissement d'une Gaussienne
G	énergie libre de Gibbs
h	nombre de contraintes d'un réseau
H	couche quart d'onde avec un indice de réfraction bas
H	dureté
J	densité de courant
J_e	densité de courant des électrons
J_i	densité de courant des ions
k	coefficient d'extinction
K	constante dans l'équation de DS
l	liberté structurale d'un réseau
L	couche quart d'onde avec un indice de réfraction élevé
L	largeur moyenne des micropores
L_b	couche barrière dans un superréseau

L_w	couche puits (<i>well</i>) dans un superréseau
m	nombre entier
m_e	masse de l'électron
n	indice de réfraction
n_b	indice de réfraction de la matrice (<i>bulk</i>) dans BEMA
n_d	indice de réfraction du nitrure de silicium dense
n_e	densité électronique dans le plasma
n_{eff}	indice de réfraction effectif dans un matériau composite
n_{ext}	indice de réfraction extraordinaire dans un matériau anisotrope
n_H	indice de réfraction élevé dans un filtre optique interférentiel
n_L	indice de réfraction bas dans un filtre optique interférentiel
n_0	indice de réfraction d'une couche poreuse
n_{ord}	indice de réfraction ordinaire dans un matériau anisotrope
N	nombre de moles de gaz adsorbé par gramme de solide, ou nombre d'atomes ou de dipôles par unité de volume
N_A	nombre d'Avogadro
N_T	densité de pièges à électrons
OT	<i>optical thickness</i> , épaisseur optique
p	pression
p_0	pression de vapeur à saturation
p_r	pression relative
\vec{p}	dipôle induit par un champ électrique sur un électron
\vec{P}	polarisation
P_a	puissance totale absorbée dans le plasma pendant un cycle RF ou MW
P_d	profondeur de pénétration lors d'une indentation
P_i	probabilité d'obtenir un tétraèdre de type i dans un alliage de $\text{SiN}_x\text{:H}$
P_{MW}	puissance MW appliquée au plasma
P_{RF}	puissance RF appliquée au plasma
\mathcal{P}	valeur principale d'une intégrale de Cauchy
r	rayon dont le centre est une molécule ou un noyau atomique
\vec{r}	vecteur position d'un électron autour d'un noyau atomique
r_D	<i>deposition rate</i> , taux de dépôt
r_m	rayon du ménisque dans l'équation de Kelvin

r_p	rayon d'un pore
R	constante de Rydberg
R_L	coefficient de réfraction molaire
\tilde{R}_p	coefficient de Fresnel complexe suivant la polarisation p
\tilde{R}_s	coefficient de Fresnel complexe suivant la polarisation s
t	temps
t_f	épaisseur d'un film adsorbé à la surface d'un pore avant la formation du ménisque
t_{off}	temps pendant lequel le plasma est éteint en mode RF pulsé
t_{on}	temps pendant lequel le plasma est allumé en mode RF pulsé
T	transmission optique
T	température
T_m	point de fusion
\vec{v}	vitesse d'un électron dans le plasma
V	volume rempli par un adsorbat dans un micropore
V_0	volume total d'un micropore
V_B	<i>bias voltage</i> , voltage d'autopolarisation
V_L	volume molaire d'un liquide
V_P	voltage/potentiel dans le plasma
V_S	voltage/potentiel sur le substrat
V_{RF}	voltage appliqué sur l'électrode RF
\mathcal{V}	nombre de sommets dans un polytope
x	fraction atomique d'azote dans un alliage $\text{SiN}_x\text{:H}$

Caractères grecs

α	coefficient d'absorption ou polarisabilité
α_c	coefficient d'absorption critique
β	coefficient d'affinité d'un adsorbat
γ	tension de surface
Γ	coefficient d'atténuation dans le mouvement d'un électron soumis à un champ électrique
δ	dimensionnalité d'un réseau

Δ	angle ellipsométrique
ϵ	permittivité relative, constante diélectrique
ϵ_0	permittivité du vide
ϵ_1	partie réelle de la permittivité relative
ϵ_2	partie imaginaire de la permittivité relative
ϵ_1^{\max}	valeur maximale de la partie réelle de la permittivité relative
ϵ_2^{\max}	valeur maximale de la partie imaginaire de la permittivité relative
ϵ_{eff}	permittivité effective dans un matériau composite
ϵ_i	permittivité associée à un tétraèdre de type i dans un alliage de $\text{SiN}_x\text{:H}$
ϵ_{LJ}	potentiel de Lennard-Jones
ϵ_m	permittivité de la matrice dans un matériau composite
θ_a	puissance absorbée par un électron dans le plasma durant un cycle RF ou MW
λ	longueur d'onde
λ_0	constante
ν_c	fréquence des collisions que subit un électron dans le plasma
ρ	rapport des coefficients de Fresnel en ellipsométrie
σ	coefficient de collage
τ	force de tension à la surface d'un ménisque
ϕ_i	flux des ions arrivant sur le substrat
ϕ_n	flux des particules neutres arrivant sur le substrat
Ψ	angle ellipsométrique
ω	pulsation
ω_0	pulsation d'un électron autour d'un noyau
ω_p	pulsation/fréquence plasma

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1.1 Historique, fabrication, et applications du nitrure de silicium

Le nitrure de silicium (Si_3N_4) est un matériau que l'on ne trouve pas dans la nature, le silicium ayant plus d'affinité chimique avec l'oxygène qu'avec l'azote et formant donc préférentiellement des silicates.[†] La première synthèse du nitrure de silicium par calcination d'un mélange de vapeurs de SiCl_4 et NH_3 remonte au milieu du 19^e siècle, découverte que l'on doit à H. Sainte-Claire Deville et F. Wöhler.² Pendant un demi-siècle, le Si_3N_4 reste une curiosité de laboratoire, sans application évidente. Dans les années 1910, ce composé suscite l'intérêt à cause de sa teneur élevée en azote, qui en fait un agent de fertilisation potentiel ; mais la grande stabilité chimique du Si_3N_4 rend finalement ce projet impossible. À la fin des années 1930 jusqu'aux années 1950, les métallurgistes, intéressés par les propriétés magnétiques des aciers Fe-Si-N employés dans les transformateurs électriques, analysent la solubilité de l'azote dans le système FeSi_x , mettant notamment en évidence la présence d'inclusions de Si_3N_4 .³ Ce n'est cependant qu'à la fin des années 1950 que la recherche sur le nitrure de silicium prend son réel essor, sous l'impact de deux avancées technologiques marquantes : d'une part, la possibilité de fabriquer de façon commerciale du Si_3N_4 massif (mais poreux) par pressage à chaud de poudre de silicium sous atmosphère d'azote (RBSN, *Reaction Bonded Silicon Nitride*);⁴ d'autre part, la réalisation des premiers dépôts de couches « minces » — 500 μm tout de même ! — de Si_3N_4 par dépôt chimique en phase vapeur (CVD, *Chemical Vapor Deposition*) à 1000°C d'un mélange de tétra-bromure de silicium, d'azote et d'hydrogène à pression atmosphérique.⁵ À l'époque, ces deux procédés de fabrication ouvraient la voie à deux applications potentielles : les céramiques réfractaires pour les moteurs et turbines à haute température ; et les couches diélectriques pour la microélectronique.

Au cours des 50 dernières années, on a assisté à d'immenses progrès en ce qui a trait à la fabrication des céramiques de Si_3N_4 , avec notamment en 1961 la première synthèse par RBSN de Si_3N_4 massif avec une densité proche de la valeur théorique

[†]On trouve en fait des traces de Si_3N_4 dans certaines météorites, sous forme de cristallites appelés *nievite*, avec des proportions allant de 12 ppb jusqu'à 40 ppm.¹ La composition en isotopes de ces grains indique leur origine présolaire, probablement lors de supernovas.

Tableau 1.1 – Principales techniques de fabrication du nitrure de silicium.¹⁵

Type	- Si ₃ N ₄ massif	- RBSN à partir de poudre de Si (<i>Reaction Bonded Silicon Nitride</i>) - frittage de poudre de Si ₃ N ₄ - pressage à chaud de poudre de Si ₃ N ₄ (HPSN, <i>Hot Pressed Silicon Nitride</i>)
	- Si ₃ N ₄ en poudre	- nitruration directe de Si en poudre - nitruration carbothermique - plasma thermique - pyrolyse de Si(NH) ₂
	- Si ₃ N ₄ en couches minces	- nitruration directe d'un cristal de Si (< 5 nm) - bombardement ionique (<i>ion plating, ion implantation</i>) - pulvérisation réactive - ablation laser réactive - par jet de vapeur (JVD) - dépôt par voie chimique (CVD)
→	Déposition par voie chimique	- à pression atmosphérique (AP-CVD) - à basse pression (LPCVD) - avec catalyseur (Cat-CVD) - par couches atomiques (ALD) - par laser (<i>laser CVD</i>) - assistée par plasma (PECVD)
→	Procédés PECVD	- radiofréquentiel (RF) - micro-onde (MW) - double-fréquence MW/RF - résonance cyclotron (ECR) - à distance (<i>Remote PECVD</i>)

(3.44 g/cm³),⁶ et en 1973 la nitruration par étapes, permettant d'obtenir un matériau de qualité supérieure.^{7,8} Récemment encore, on rapporte dans la littérature plusieurs études portant sur la modélisation mathématique des mécanismes de nitruration propres au RBSN.^{9,10} Parallèlement, en 1975, G. F. Terwilliger et F. F. Lange sont les premiers à fabriquer du nitrure de silicium massif par frittage à partir de poudre de Si₃N₄,^{11,12} inaugurant ainsi un nouveau procédé de fabrication pour ce matériau.[†] Le tableau 1.1 résume les principales techniques de fabrication du Si₃N₄ sous forme massive, ainsi qu'en poudre.

[†]Je reporte les lecteurs aux références [13] et [14] pour plus de détails sur les divers procédés de formation du Si₃N₄ massif.

Malgré le rêve des années 1970-80 de réaliser un moteur tout-céramique, l'incorporation généralisée du Si_3N_4 en tant que composant mobile dans les zones à haute température des moteurs et turbines n'a jamais vu le jour, essentiellement à cause du coût de production excessif, ainsi que des problèmes liés à la reproductibilité et la fiabilité de ce matériau. On l'emploie néanmoins aujourd'hui pour certaines applications spécifiques, comme bougies de préchauffage pour les moteurs Diesel ou turbocompresseurs pour les moteurs à essence, comme roulements à billes dans les milieux hautement abrasifs (pompe à vide) ou sans lubrifiant (fraise dentaire), comme outils de coupe pour l'usinage des métaux à haute vitesse, etc.¹³

Dans le domaine des couches minces, l'émergence de la microélectronique de ces 40 dernières années a servi de moteur pour la recherche sur les matériaux à base de silicium, en particulier le Si_3N_4 . Ainsi, après les dépôts par CVD à pression atmosphérique en 1960,⁵ on assiste à la fabrication des premières couches sous-microniques de Si_3N_4 employant les techniques de dépôt sous vide : par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD, *Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition*) en 1965,¹⁶ par CVD à basse pression et pulvérisation réactive en 1966.¹⁷⁻¹⁹ Au cours des années, d'autres techniques et procédés ont vu le jour, dérivant pour la plupart des procédés CVD ou PECVD (voir tableau 1.1). Signalons par exemple le RPECVD (*Remote Plasma-Enhanced CVD*),^{20,21} le ECR-PCVD (*Electron Cyclotron Resonance Plasma CVD*),²² le AP-PCVD (*Atmospheric Pressure Plasma CVD*),²³ le HW ou Cat-CVD (*Hot Wire/Catalytic CVD*),²⁴⁻²⁶ et enfin la technique JVD (*Jet Vapor Deposition*), développée depuis le début des années 90 et qui semble prometteuse pour le dépôt de couches de Si_3N_4 de haute qualité pour la microélectronique.²⁷

La diversité des procédés de fabrication cités ci-dessus démontre la profonde implication du nitrure de silicium en microélectronique. Bien que les applications du Si_3N_4 dans ce secteur soient trop nombreuses pour qu'on les détaille toutes ici, on peut néanmoins mentionner les plus marquantes (voir le tableau 1.2 pour une liste plus exhaustive) :[†]

- la passivation et l'encapsulation de semi-conducteurs (Si, AsGa, etc.). Les couches de Si_3N_4 jouent alors le rôle de barrière protectrice contre la diffusion des ions métalliques (Na^+ , In^+ , Ga^+ , etc.), de même que pour le bore, le phosphore ou l'arsenic ;

[†]Voir les références [28] et [29] pour un examen plus complet des applications du Si_3N_4 en microélectronique.

- les masques de diffusion pour usage à haute température ($>1000^\circ\text{C}$);
- les couches diélectriques isolantes entre métaux (MNM, *Metal-Nitride-Metal*, ou MIM, *Metal-Insulator-Metal*), avec une base de silicium (MNS, *Metal-Nitride-Silicon*), ou avec une couche additionnelle d'oxyde (MNOS, *Metal-Nitride-Oxide-Silicon*) pour former des condensateurs;³⁰⁻³²
- les diélectriques de grille pour les TFT (*Thin Film Transistors*) à base de silicium amorphe (a-Si:H) utilisés dans les écrans LCD (*Liquid Crystal Display*);³³
- les dispositifs MONOS et SONOS (*Metal/Silicon Oxide Nitride Oxide Silicon*) ou les nanopoints (*nanodots*) de Si_3N_4 pour les futures générations de mémoires flash.³⁴⁻³⁷

Un autre domaine dans lequel le nitrure de silicium trouve de nombreuses applications — avec des techniques de fabrication qui découlent directement de celles utilisées en microélectronique (lithographie, gravure, etc.) — est celui des systèmes micro-électromécaniques (MEMS, *Micro-Electro-Mechanical Systems*). Parmi les dispositifs les plus courants, on le trouve :

- sous forme de membrane dans les émetteurs ou récepteurs d'ultrasons, les capteurs de pression, les microphones et autres senseurs;³⁹⁻⁴³
- comme microlevier pour les pointes utilisées dans la microscopie à force atomique;⁴⁴
- ou encore comme broche pour l'alignement de fibres optiques.⁴⁵

En optique, le Si_3N_4 est souvent utilisé comme matériau à indice de réfraction élevé ($n = 2.02$ à 550 nm), et on le rencontre dans différentes sortes de filtres optiques interférentiels, de la simple couche antireflet au filtre Fabry-Perot multicouche, jusqu'aux dispositifs les plus complexes comme les filtres ajustables à multiples cavités.⁴⁶ Avec le développement de la photonique, il existe également un réel besoin pour des guides d'onde intégrés avec de petits rayons de courbure ($< 100\ \mu\text{m}$). H. T. Philipp *et al.* ont montré que des couches de SiN_x riches en silicium déposées entre deux couches de silice permettent de réaliser de tels guides d'onde avec de faibles pertes optiques.⁴⁷ Le $\text{SiN}_x\text{:H}$ riche en silicium ($x < 1.33$) est également très utilisé comme couche antireflet dans les cellules solaires : outre une diminution de près de 20 % de la réflexion, les couches de $\text{SiN}_x\text{:H}$ protègent les cellules solaires contre l'humidité et les rayures (encapsulation), et passivent les défauts du silicium par la diffusion de l'hydrogène présent dans les couches.⁴⁸

Le tableau 1.3 permet de dresser un bilan global de l'implication du nitrure de

Tableau 1.2 – Applications du nitrure de silicium en microélectronique et pour les cellules solaires (nombres de pages dans *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*).^{15, 38}

- Masks, including lithographic projection masks (7) and monolithic masks and patterns (31)	- Integrated circuit technology (12)
- Insulating films (5)	- Field effect transistors (FET) based integrated circuits (6)
- Gettering (3)	- Bipolar device based integrated circuits (4)
- Protection and passivation of devices and improving radiation resistance (19)	- Random access memories (RAMs) (3)
- Encapsulation (13)	- Read-only memories (ROMs) (4)
- Recrystallization (7)	- Compound semiconductor field effect transistors (13)
- Manufacture of contacts (7) and interconnections (13)	- Light-emitting diodes (LEDs), lasers, and displays (7)
- Isolating devices and device components (14)	- Photoelectric devices (14)
- Resistor fabrication (2)	- Compound semiconductor integrated circuits (1)
- Dielectrics and masks in capacitors (6)	- Integrated optics (2)
- Mask and dielectric in field effect transistors (18) and in MNOS memory devices (10)	- Epitaxy and superlattices (11)
- Substrates, masks, and dielectrics in thin-film devices on insulators (12)	- High T_c superconductors and superconducting device technology (2)
- Charge-coupled devices (CCDs) (3)	- Chemical sensors (8)
- Schottky diodes (2)	- Physical sensors (4)
- Bipolar devices (diodes, transistors, thyristors),	- Magnetic devices (4)
	- Other applications (5)
	- Solar cells (42)

Tableau 1.3 – Applications du nitrure de silicium répertoriés dans les *Chemical Abstracts* pour les années 2000–2001 (volumes 132–134).¹⁵

Matériau massif	Publications	Brevets	Total
Composites céramiques	24	45	69
Céramiques	11	33	44
Application d'usure et de friction	10	24	34
Cermets	9	21	30
Revêtements protecteurs	3	27	30
Abrasifs	0	29	29
Catalystes	8	20	28
Réfractaires/Métallurgie	3	23	26
Outils de coupe	8	14	22
Composants de moteurs	6	11	17
Roulements	4	10	14
Sous-total	86	257	343
Couches minces	Publications	Brevets	Total
Dispositifs électroniques	136	956	1092
Dispositifs photoniques	116	195	311
Senseurs (non-photoniques)	75	64	139
Écrans	11	72	83
Dispositifs magnétiques/magnéto-optiques	16	35	51
Cellules solaires	16	23	39
Revêtements optiques	4	23	27
Sous-total	374	1368	1742
Autres	46	77	123
Grand total	506	1702	2208

silicium dans les technologies d'aujourd'hui, en montrant le nombre de publications et brevets publiés dans les *Chemical Abstracts* par domaine d'activité en 2000-2001. Ce tableau rend compte de la grande diversité d'application du Si_3N_4 , avec sa représentation dans près d'une vingtaine de secteurs de haute technologie, mettant en évidence son caractère polyvalent. De plus, le nombre élevé de brevets atteste aussi des innovations liées à ce matériau, avec une croissance qui ne s'est pas démentie depuis les années 60. La prépondérance des domaines microélectronique et photonique sur les autres secteurs est bien visible, avec plus de la moitié du nombre total de publications et brevets.

1.2 Le nitrure de silicium fabriqué dans notre laboratoire

Dans notre groupe de recherche (LARFIS, Laboratoire des Revêtements Fonctionnels et Ingénierie des Surfaces), les travaux effectués sur les couches minces de nitrure de silicium depuis les 20 dernières années suivent deux axes principaux : d'une part leur utilisation comme couche protectrice sur les matériaux polymériques, et d'autre part leur emploi comme couche optique. Dans le premier cas, il s'agit de revêtir un plastique d'une fine couche de Si_3N_4 (< 500 nm) qui, du fait de sa stabilité chimique et de ses propriétés mécaniques (dureté, résistance à l'usure), va empêcher la dégradation du polymère par érosion, rayure, etc.⁴⁹⁻⁵⁶ Par exemple, il a été montré qu'une couche de Si_3N_4 déposée sur un film de Kapton® (utilisé sur les satellites pour l'isolation thermique) protège celui-ci des rayons cosmiques et de l'oxygène atomique présents dans l'espace.⁵⁷⁻⁵⁹ Aussi, l'encapsulation des plastiques par une couche ultrafine (< 5 nm) de Si_3N_4 agit comme barrière de perméation contre la vapeur d'eau,⁶⁰ avec des applications dans le domaine de l'emballage alimentaire (conservation des produits périssables),⁶¹ ainsi que pour la protection des nouveaux écrans plats en plastique flexible. Du côté des couches optiques, le Si_3N_4 a été largement employé dans notre laboratoire comme matériau à indice de réfraction élevé pour la réalisation de divers dispositifs optiques : revêtements antireflets, guides d'onde, filtres multicouches et *rugate* — c'est-à-dire avec une variation continue de l'indice de réfraction le long de l'épaisseur du filtre.⁶²⁻⁶⁵ Les applications visées se situent entre autres dans les secteurs de l'automobile (phares, par-brises), des lentilles ophtalmiques, etc. Notons aussi que dans le cas des revêtements sur plastiques, les couches minces remplissent souvent plusieurs fonctionnalités, comme dans le cas des verres de lunette : revêtements antirayure, antireflet, antibuée, etc.

Les dépôts de nitrure de silicium mentionnés ci-dessus ont été réalisés par PECVD, procédé largement implanté dans le secteur de la microélectronique,²⁹ mais qui est resté, encore récemment, peu employé pour la préparation de couches optiques, principalement du fait de sa complexité, de la difficulté de contrôler les paramètres pendant le dépôt, et du coût de l'équipement relativement élevé. Cette technique de dépôt présente cependant certaines caractéristiques uniques qui la rendent attrayante : (i) le dépôt des couches à des températures beaucoup plus basses ($< 100^\circ\text{C}$) que celles propres au CVD ($\approx 800^\circ\text{C}$), réduisant ainsi considérablement le budget thermique lors de la fabrication de dispositifs sensibles (transistors, dépôts sur substrats poly-

mériques); (ii) le revêtement d'objets de forme complexe de façon uniforme; (iii) des taux de dépôts élevés comparativement aux techniques PVD (*Physical Vapor Deposition*); (iv) la fabrication de revêtements avec des propriétés mécaniques supérieures (adhérence, résistance à l'usure), en particulier sur les substrats polymériques, à cause de la formation d'une interphase entre le substrat et la couche.^{51-54,66}

Un autre avantage majeur du PECVD est la possibilité de faire varier les propriétés des couches — comme les constantes optiques, la composition chimique, la concentration de dopants — en modifiant la composition du mélange gazeux, et donc la nature des espèces chimiques dans le plasma. Ainsi, en ajustant les débits de SiCl_4 , NH_3 et N_2O d'une part, et SiCl_4 , TiCl_4 et O_2 d'autre part, D. Poitras et S. Larouche ont pu fabriquer des filtres optiques multicouches et rugate composés de mélanges $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ ou $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$.^{62-65,67-69}

1.3 Définition et objectifs du projet

Un aspect original des procédés PECVD utilisés au LARFIS est l'emploi de deux sources d'excitation du plasma, l'une micro-onde (MW, *Microwave*, 2.45 GHz) et l'autre radiofréquentielle (RF, *Radiofrequency*, 13.56 MHz). Comme nous le verrons au chapitre 2, les plasmas générés par les sources MW et RF présentent des caractéristiques physiques très différentes, avec notamment une variation importante de la densité des espèces réactives, du flux et de l'énergie des ions arrivant à la surface des couches pendant le dépôt. Il s'ensuit que les propriétés finales du matériau peuvent être profondément modifiées selon qu'on utilise un plasma de type MW, RF ou MW/RF. À titre d'exemple, L. Martinu *et al.* ont observé que l'utilisation de conditions énergétiques moyennes, avec une énergie des ions de ≈ 70 eV et un flux d'ion élevé, permettent d'obtenir un nitrure de silicium dense et stable chimiquement.⁷⁰⁻⁷² D. Poitras *et al.* ont aussi montré que l'indice de réfraction de couches de Si_3N_4 peut être ajusté entre 1.9 et 1.65 dans un plasma double-fréquence MW/RF simplement en modifiant le bombardement ionique à la surface des couches pendant le dépôt.⁶³ D'un point de vue optique, cette approche est particulièrement intéressante car elle ouvre la voie à un nouveau type de dépôt par PECVD, dans lequel on contrôle les paramètres du plasma plutôt que la composition du mélange gazeux pour faire varier les constantes optiques des couches.

Dans cette thèse, on se propose d'approfondir ce sujet en étudiant de façon systématique l'influence de divers paramètres (type de plasma, puissance, voltage,

pulsation) sur les propriétés des couches de nitrure de silicium, dans le but d'élaborer des méthodes de dépôt originales, avec à la clé la réalisation de nouvelles applications optiques. Les quatre principaux objectifs du projet sont :

- le contrôle et la compréhension des interactions plasma-surface et des mécanismes de croissance des couches minces de $\text{SiN}_x\text{:H}$, principalement par l'ajustement de l'énergie des ions et de la chimie du plasma pendant le dépôt, permettant ainsi de modifier la microstructure ou la stoechiométrie des couches ;
- l'analyse des propriétés physico-chimiques des revêtements déposés, en particulier l'aspect microstructural (morphologie des couches poreuses, volume de porosité ouverte ou fermée, taille moyenne des pores, rugosité de surface), ainsi que la caractérisation de leurs propriétés optiques ;
- l'évaluation de la capacité des couches à être incorporées dans des dispositifs optiques complexes et, le cas échéant, leur rectification après le dépôt. Ceci comprend entre autres l'ingénierie de surface par plasma RF des couches poreuses, permettant le contrôle des interfaces entre les couches poreuses et denses dans les filtres optiques multicouches ;
- l'application des couches de nitrure de silicium à la réalisation de nouveaux dispositifs optiques. On essaiera en particulier de tirer parti de la porosité des couches pour concevoir un capteur de gaz tout-optique.

1.4 Organisation de la thèse

Dans le chapitre 2, on revoit la matière nécessaire à la compréhension du corps de la thèse, en se concentrant sur certains aspects spécifiques : les bases théoriques du procédé PECVD ; l'influence du bombardement ionique sur les mécanismes de croissance des couches minces ; les caractéristiques physico-chimiques des couches minces de nitrure de silicium, en particulier leur microstructure, la présence d'impuretés (hydrogène) et la stoechiométrie des couches.

Le chapitre 3 présente la méthodologie utilisée pour le dépôt et la caractérisation des couches minces. Les caractéristiques du système PECVD, les conditions de dépôt, et les paramètres du plasma résultants sont décrits. On revoit les différents modèles optiques employés pour la caractérisation par ellipsométrie, technique que l'on décrit brièvement en montrant les spécificités de chaque instrument. Une section est aussi consacrée à la caractérisation des matériaux poreux.

Les chapitres 4, 5 et 6 présentent les résultats obtenus au cours du projet sous la forme de trois articles publiés dans des revues avec comité de lecture, selon un format standard à l'École Polytechnique de Montréal. Le premier article (chapitre 4) est centré sur l'ajustement de la stœchiométrie des couches de $\text{SiN}_x\text{:H}$ (rapport N/Si) par le contrôle de la pulsation du signal RF. Parmi les divers avantages de cette approche, le fait que le plasma est pulsé entraîne une température de dépôt plus basse, permettant ainsi la fabrication de filtres optiques complexes sur des substrats polymériques. Les propriétés photoluminescentes des couches de $\text{SiN}_x\text{:H}$ riches en silicium sont aussi être mises à profit pour la réalisation de superréseaux, pouvant éventuellement aboutir à la fabrication de diodes électroluminescentes.

Le second article (chapitre 5) traite des couches de $\text{SiN}_x\text{:H}$ inhomogènes, c'est-à-dire avec un gradient d'indice de réfraction à travers l'épaisseur. Ces couches sont déposées par plasma MW/RF avec des variations continues du potentiel d'autopolarisation (voir section 2.1.1), ce qui permet d'ajuster leur microstructure à volonté, et donc d'obtenir des gradients de densité. Par cette méthode, on montre la fabrication de filtres optiques rugate ou multicouches *monomatériaux*, c'est-à-dire uniquement composés de $\text{SiN}_x\text{:H}$. Dans le cas des filtres multicouches, la propagation de la porosité d'une couche à l'autre rend difficile l'obtention d'interfaces abruptes, et diminue donc la performance de ces filtres.

Le troisième article (chapitre 6) présente une approche pour résoudre ce problème, à savoir le traitement systématique de la surface des couches poreuses par un plasma RF d'azote ou d'argon dans le but d'aplanir la surface et donc de créer des transitions abruptes entre les couches poreuses et denses. Une caractérisation multitechnique des couches est proposée pour déterminer les différents processus se produisant lors des traitements par plasma.

Le chapitre 7) montre la possibilité d'utiliser les couches poreuses comme senseurs de gaz. Après avoir déterminé les caractéristiques de la porosité par ellipsométrie, un dispositif original est conçu, composé d'un filtre optique poreux illuminé par une diode laser qui réagit en présence de différentes vapeurs.

Enfin, le dernier chapitre de la thèse (chapitre 8) tire les conclusions du projet et présente les futurs travaux envisagés. La figure 1.1 montre l'organisation générale de la thèse et résume le sujet des différents chapitres. Finalement, le tableau 1.4 présente la liste des travaux publiés par l'auteur au cours de la thèse.

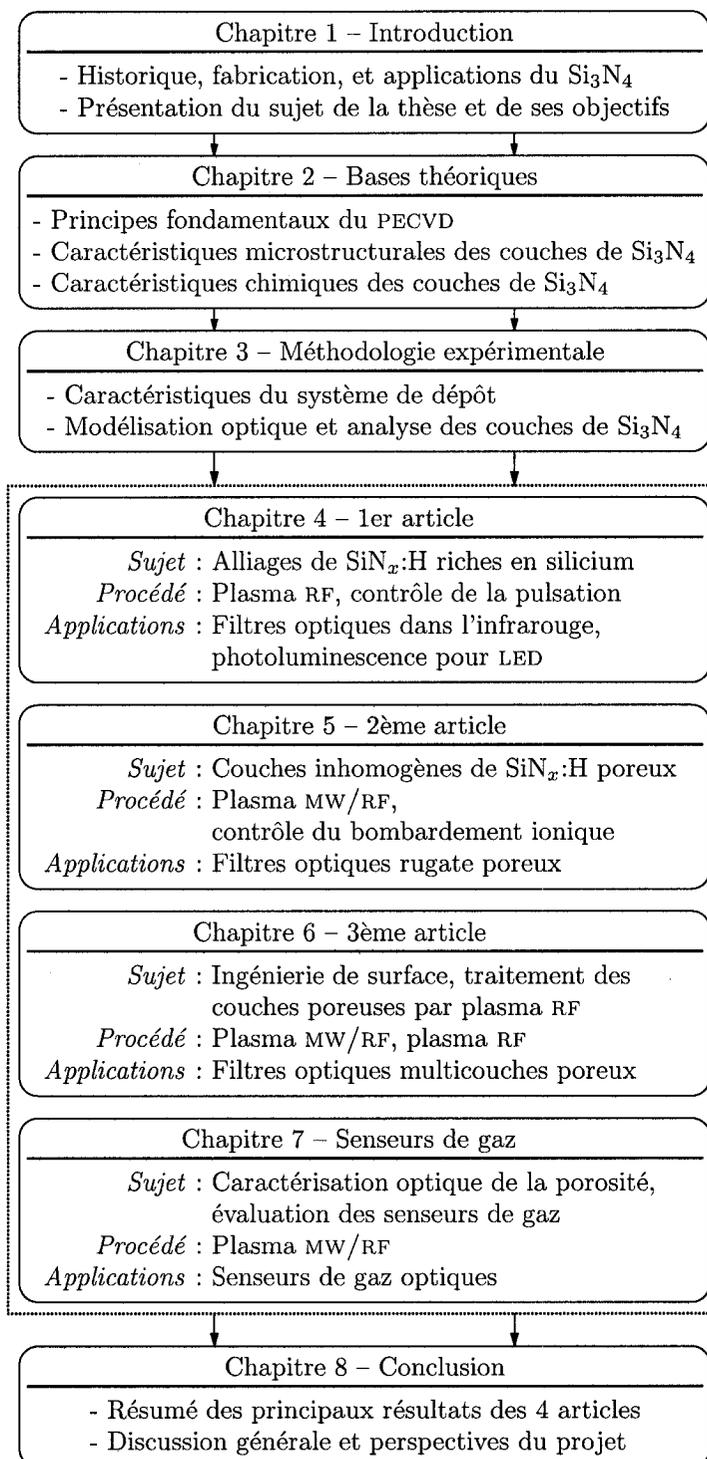


Figure 1.1 – Organigramme de la thèse.

Tableau 1.4 – Liste des publications de l’auteur.

Articles avec comité de lecture

- 1.† R. VERNHES, O. ZABEIDA, J. E. KLEMBERG-SAPIEHA et L. MARTINU, « Single-material inhomogeneous optical filters based on microstructural gradients in plasma-deposited silicon nitride », *Appl. Opt.*, vol. 43, p. 97–103, 2004.
2. A. AMASSIAN, R. VERNHES, J. E. KLEMBERG-SAPIEHA, P. DESJARDINS et L. MARTINU, « Interface engineering during plasma-enhanced chemical vapor deposition of porous/dense SiN_x optical multilayers », *Thin Solid Films*, vol. 469–470, p. 47–53, 2004.
- 3.† R. VERNHES, A. AMASSIAN, J. E. KLEMBERG-SAPIEHA et L. MARTINU, « RF plasma treatment of porous SiN_x:H films for the fabrication of porous-dense multilayer optical filters with minimized interfaces », *J. Appl. Phys.*, vol. 99, p. 114315-1-12, 2006.
- 4.† R. VERNHES, O. ZABEIDA, J. E. KLEMBERG-SAPIEHA et L. MARTINU, « Pulsed RF PECVD of a-SiN_x:H alloys: film properties, growth mechanism and applications », *J. Appl. Phys.*, vol. 100, p. 063308-1-10, 2006.
5. M. CREATORE, S. M. RIETER, Y. BARRELL, M. C. M. VAN DE SANDEN, R. VERNHES et L. MARTINU, « Optical and chemical characterization of expanding thermal plasma-deposited carbon-containing silicon dioxide films », en préparation pour *Thin Solid Films*.
6. R. VERNHES, J. E. KLEMBERG-SAPIEHA et L. MARTINU, « Fabrication and testing of nanoporous Si₃N₄ optical filters for gas sensing applications », prêt à être soumis dans *Microporous and Mesoporous Materials*.

Compte rendus de conférence

1. A. AMASSIAN, S. LAROUCHE, R. VERNHES, J. E. KLEMBERG-SAPIEHA, P. DESJARDINS et L. MARTINU, « Analysis and control of optical film growth by *in situ* real-time spectroscopic ellipsometry », dans *Proc. OptoCanada, SPIE Meeting on Optoelectronics, Photonics and Imaging*, p. 493–495, SPIE, 2002.
2. A. AMASSIAN, R. VERNHES, J. E. KLEMBERG-SAPIEHA, P. DESJARDINS et L. MARTINU, « Study of the growth and interface engineering of dense/porous SiN_x optical coatings by real-time spectroscopic ellipsometry », dans *Proc. of the Optical Interference Coatings (OIC) Topical Meeting, OSA Technical Digest Ser.*, MF3-1-3, OSA, 2004.
3. R. VERNHES, A. AMASSIAN, J. E. KLEMBERG-SAPIEHA et L. MARTINU, « Fabrication of Fabry-Perot filters using porous-dense silicon nitride stacks with optimized interfaces », dans *Proc. of the Optical Interference Coatings (OIC) Topical Meeting, OSA Technical Digest Ser.*, ThD4-1-3, OSA, 2004.
4. A. AMASSIAN, R. VERNHES, J. E. KLEMBERG-SAPIEHA, P. DESJARDINS et L. MARTINU, « Interface engineering of porous/dense multilayers of SiN_{1.3}: In situ real-time spectroscopic ellipsometry study », dans *Proc. of the 43th Ann. Tech. Conf. of the SVC*, p. 389–394, SVC, 2004.
5. L. MARTINU, A. AMASSIAN, J.-M. LAMARRE, S. LAROUCHE, J. P. MASSE et R. VERNHES, « Plasma-based inhomogeneous dielectric film systems for optics and photonics: Spectroscopic ellipsometry studies », dans *Proc. of the 207th Meeting of the Electrochemical Society*, p. 388, Electrochemical Society Inc., 2005.
6. D. E. MORTON, I. STEVENSON, J. E. KLEMBERG-SAPIEHA, B. BALOUKAS, R. VERNHES, R. SNYDERS, S. J. FINKE and J. E. YEHODA, « Diamond-like carbon depositions and characterization », dans *Proc. of the 45th Ann. Tech. Conf. of the SVC*, à l’impression, 2006.

†Articles présentés intégralement dans la thèse.

CHAPITRE 2

DÉPÔT ET CARACTÉRISTIQUES DU NITRURE DE SILICIUM

Nous revoyons dans ce chapitre les bases théoriques nécessaires à la compréhension des résultats expérimentaux présentés ultérieurement. Dans une première partie, les notions de base relatives aux dépôts par PECVD sont présentées, avec une étude des paramètres clés qui vont déterminer les propriétés des couches déposées. Dans la deuxième partie, on traite des propriétés microstructurales des couches minces, ainsi que de la structure du réseau atomique du nitrure de silicium. Enfin, la troisième partie est consacrée aux mécanismes de croissance ainsi qu'aux caractéristiques chimiques du nitrure de silicium, en particulier l'effet de l'hydrogène et de la stœchiométrie sur les propriétés optiques des couches.

2.1 Le dépôt par plasma

Dans le procédé PECVD, les espèces chimiquement réactives participant à la croissance des couches sont formées dans le *plasma* — un gaz quasiment neutre contenant des particules chargées (ions et électrons). Les plasmas peuvent être classifiés selon la densité et l'énergie des particules chargées qui les composent. Ainsi, le plasma généré par PECVD est dit *plasma froid*, car bien que les électrons gagnent une énergie de ≈ 1 eV (1000°C), les ions restent à température ambiante et sont minoritaires par rapport aux particules neutres (taux d'ionisation inférieur à 10^{-3}).[†]

Diverses méthodes peuvent être employées pour créer de tels plasmas, qui déterminent largement leurs caractéristiques physiques.⁷³ Dans le domaine des sciences et technologies, la méthode la plus commune consiste à appliquer un champ électromagnétique à un gaz neutre, en courant continu (*Direct Current*, DC) ou à haute fréquence (*High Frequency*, HF), ceci provoquant les phénomènes d'ionisation, d'excitation, de dissociation et de recombinaison des espèces chimiques propres au plasma. C'est l'approche que nous avons choisie dans la présente thèse, avec cependant la particularité que deux sources HF sont installées en parallèle sur le système de dépôt,

[†]Un *plasma chaud* possède au contraire un taux d'ionisation élevé ($> 10^{-3}$), avec un équilibre thermique entre les ions et les électrons. Les étoiles sont constituées de plasma chaud gazeux, principalement à partir d'hydrogène ionisé. La température au cœur de notre soleil atteint environ 15 millions de degrés (≈ 10 keV).

l'une de type radiofréquence (RF, *Radiofrequency*, 13.56 MHz), l'autre micro-onde (MW, *Microwave*, 2.45 GHz).[†] Comme nous le verrons dans les prochaines sections, l'utilisation de deux sources avec deux fréquences distinctes permet d'ajuster les caractéristiques du plasma, et donc de mieux contrôler les propriétés des couches déposées. On trouvera plus d'information sur les procédés plasmas dans les références [74], [75], [73] et [76].

2.1.1 Plasmas radiofréquentiel et micro-onde

Les plasmas de type RF capacitif, comme ceux produits dans notre système de dépôt, sont générés par le claquage du gaz entre deux électrodes, l'une connectée au potentiel RF (V_{RF}), et l'autre à potentiel flottant ou à la masse. Après le claquage, le plasma se stabilise, et des zones sombres et lumineuses apparaissent qui sont caractéristiques des distributions spatiales en ions et en électrons. On appelle le premier type de zone *gaine* car elle entoure les surfaces en contact avec le plasma (parois du réacteur, électrodes, etc.) d'une enveloppe sombre, tandis que l'autre région est lumineuse et constitue le volume délimité par les gaines (voir fig. 2.1). D'un point de vue physique, les gaines sont des régions où les densités électronique (n_e) et ionique (n_i) sont plus faibles par rapport au reste du plasma, du fait de la diffusion des particules vers les surfaces où elles se perdent. Cependant, parce que la mobilité des électrons est plus grande que celle des ions, la diffusion des électrons est plus importante, et les surfaces se chargent négativement, alors que le plasma dans le volume se charge positivement ($V_P \approx 20$ V, potentiel plasma). À l'équilibre, les gaines se comportent comme des barrières de potentiel pour les électrons confinés dans le plasma, et des puits de potentiel pour les ions accélérés vers les surfaces.

L'une des caractéristiques essentielles des plasmas RF, comparativement aux plasmas DC, est que le courant net passant d'une électrode à l'autre est en moyenne nul sur une période. Il s'ensuit que l'on peut déposer des matériaux diélectriques comme le nitrure de silicium sur les électrodes sans affecter le plasma, chose impossible avec un plasma DC. Il en découle également qu'un potentiel d'autopolarisation négatif peut se développer sur l'électrode RF (V_B), qui s'ajoute à V_{RF} (voir fig. 2.2), et dépend directement du rapport des surfaces entre les deux électrodes. En effet, en considérant que l'électrode RF est la plus petite des deux — ce qui est le cas pour notre système

[†]Ces deux fréquences sont agréées par l'Union Internationale des Télécommunications (UIT) pour un usage industriel, scientifique ou médical (ISM).

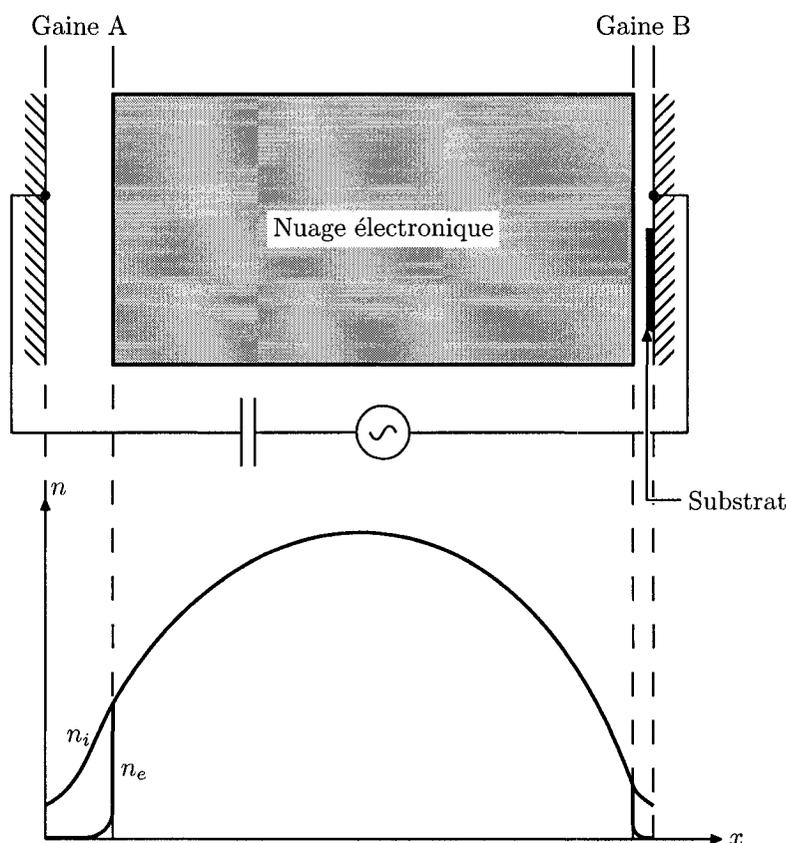


Figure 2.1 – Description schématique de la diode RF avec les distributions spatiales des densités d’ions (n_i) et d’électrons (n_e).⁷⁴

—, la densité de courant (J) sera plus grande sur celle-ci (courant égal de part et d’autre), qui va donc se charger négativement. Notons qu’en plus du facteur géométrique, une autre condition pour générer V_B est la présence d’une capacitance dans le circuit électrique après l’électrode RF, pour empêcher la perte de la charge.

Étant donné la configuration de notre système PECVD, où les substrats sont placés sur l’électrode RF, le contrôle de V_B a une grande importance sur les propriétés des couches déposées. En effet, il permet d’ajuster l’accélération des ions positifs à travers la gaine, et donc leur énergie lorsqu’ils atteignent la surface. Ceci est lié au fait que, contrairement aux électrons, les ions ne sont pas assez mobiles pour suivre V_{RF} , et ne voient que le potentiel moyen V_B . Sur un cycle RF, le courant des ions (J_i) est donc constant, alors que le courant électronique (J_e) ne s’établit que durant une fraction du cycle, lorsque V_{RF} et V_P se rejoignent et que la largeur de la gaine devient nulle (fig. 2.2).

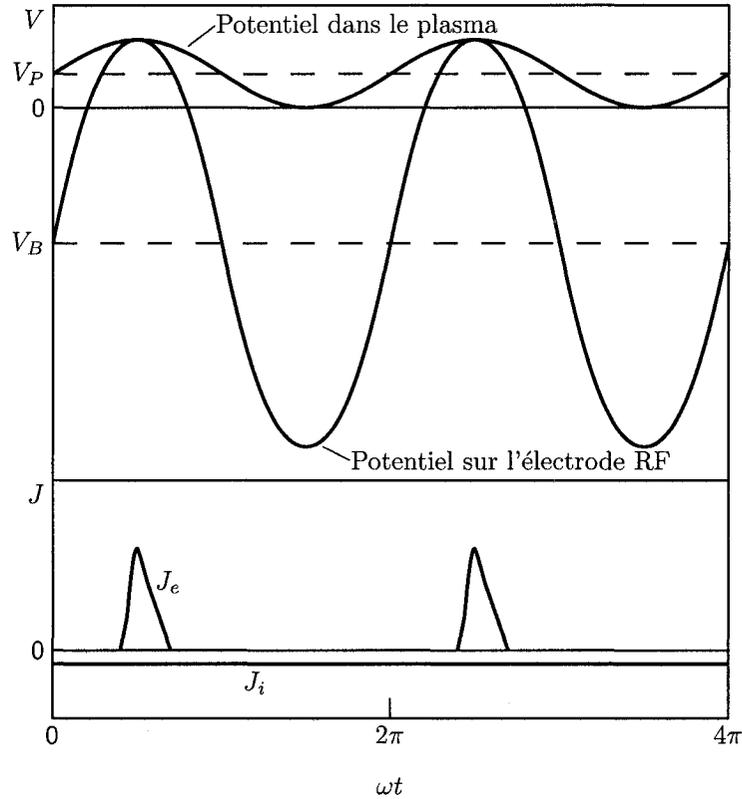


Figure 2.2 – Description schématique de la variation temporelle des potentiels dans le plasma et sur l'électrode RF, ainsi que des courants d'ions (J_i) et d'électrons (J_e).⁷⁴

Une autre distinction importante entre les plasmas RF et DC est le fait que dans le cas RF, le potentiel dans le volume du plasma reste pratiquement constant. Ceci confirme d'une part que le courant net qui passe d'une électrode à l'autre est nul, et signifie aussi que le champ électrique RF est écranté par les électrons et ne peut se propager au delà des gaines (effet de peau). Le plasma a donc un comportement similaire à celui d'un métal (gaz d'électrons libres), auquel on peut associer une fréquence plasma

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m_e}}, \quad (2.1)$$

où e , m_e et n_e sont respectivement la charge, la masse et la densité des électrons dans le plasma. La fréquence plasma représente la fréquence de résonance du nuage électronique dans le plasma. Pour une densité de plasma typique de 10^9 électrons par cm^3 , on obtient une fréquence plasma d'environ 300 MHz, ce qui est supérieur à la

fréquence du champ RF (13.56 MHz) et explique donc pourquoi celui-ci est écranté. Une autre conséquence à noter est que l'absorption de la puissance RF est limitée au niveau des gaines, qui oscillent au même rythme que le potentiel appliqué.

Lorsqu'on augmente la fréquence du champ électrique jusqu'à la zone MW (2.45 GHz), l'effet de peau dans les conducteurs devient plus important, avec deux conséquences cruciales :

- d'une part, il n'est plus possible de faire circuler le courant électrique dans un métal et on ne peut donc pas créer un plasma MW en appliquant une différence de potentiel entre deux électrodes. Pour y remédier, une des approches consiste à utiliser un guide d'onde dans lequel on pratique des ouvertures, les ondes pouvant alors se propager dans le réacteur ;
- d'autre part, parce que la fréquence du champ électrique est plus grande que la fréquence plasma (≈ 300 MHz), il n'y a plus d'écrantage du champ électromagnétique par la gaine, et la puissance est couplée au plasma par les accélérations et collisions successives des électrons soumis au champ électrique dans le volume du plasma. Bien qu'une gaine soit toujours présente sur la surface où est placée le substrat, il n'y a pas de potentiel appliqué et donc pas de potentiel d'autopolarisation sur le substrat ; l'accélération des ions à travers la gaine est par conséquent moindre que dans le cas d'un plasma RF.

Une autre caractéristique des plasmas MW est leur plus grande densité électronique (n_e) comparativement aux plasmas RF, pour une puissance appliquée équivalente. Pour mettre en évidence cette différence, considérons l'accélération d'un électron dans un champ électrique $\vec{\mathbb{E}}$ et soumis à des collisions

$$m_e \frac{d\vec{v}}{dt} = -e\vec{\mathbb{E}} - \nu_c \vec{v} \quad (2.2)$$

où \vec{v} est la vitesse de l'électron et ν_c est la fréquence des collisions. Pour un champ électrique alternatif, on a

$$\vec{\mathbb{E}} = \vec{\mathbb{E}}_0 \exp(i\omega t), \quad (2.3)$$

et la solution de l'équation 2.2 est

$$\vec{v} = -\frac{e\vec{\mathbb{E}}}{m_e(i\omega + \nu_c)}. \quad (2.4)$$

La puissance absorbée par l'électron (θ_a) est alors calculée en prenant la moyenne du

travail effectué par celui-ci durant une période

$$\theta_a = \overline{-e\vec{E}(t) \cdot \vec{v}(t)} = -e \operatorname{Re} \left(\frac{\vec{E}^* \cdot \vec{v}}{2} \right), \quad (2.5)$$

et on obtient finalement

$$\theta_a = \frac{e^2}{m_e} \frac{\nu_c}{\nu_c^2 + \omega^2} \frac{\vec{E}_0^2}{2}. \quad (2.6)$$

On constate tout d'abord que le transfert d'énergie du champ électromagnétique à l'électron se fait par l'intermédiaire des collisions, le travail et la puissance étant nuls sur une période si $\nu_c = 0$. On voit également que le transfert d'énergie maximal (maximum de θ_a) est obtenu quand la fréquence d'excitation est égale à la fréquence de collision ($\omega = \nu_c$). On observe aussi que plus la fréquence est élevée, plus la puissance absorbée est petite. Ainsi, si l'on suppose que la puissance totale absorbée (P_a) nécessaire pour maintenir le plasma allumé est similaire dans les modes RF et MW, et sachant que $P_a = n_e \theta_a$, il s'ensuit que n_e est plus grand dans un plasma MW que dans un plasma RF. Du point de vue de la croissance des couches, il en résulte que le flux des espèces réactives à la surface du substrat est plus important, avec un taux de dépôt généralement plus élevé.

Les électrons dans les plasmas RF et MW présentent une distribution en énergie (EEDF, *Electron Energy Distribution Function*) — dérivant de la distribution Maxwellienne —, ce qui permet la création d'une multitude d'espèces chimiquement réactives par collisions inélastiques avec les molécules du gaz. Parce que l'énergie moyenne des électrons est d'environ 1 eV, la majorité des collisions électrons/neutres résulte dans l'excitation des molécules et donc la formation de métastables. Les électrons moins nombreux qui possèdent une énergie plus élevée dissocient les molécules et créent des radicaux. Enfin, une faible proportion des électrons situés dans la queue de la distribution a assez d'énergie pour ioniser les atomes. Le plasma est donc composé d'électrons, de neutres, de métastables, de radicaux et d'ions qui interagissent les uns avec les autres. La nature et la proportion de ces espèces est le facteur principal qui détermine la composition chimique des films déposés. Le tableau 2.1 montre quelques types de collisions inélastiques observées dans un plasma.

Tableau 2.1 – Quelques types de collisions inélastiques dans un plasma.⁷⁷

Type de réaction	Exemple
Ionisation/Recombinaison	$e^- + \text{Ar} \leftrightarrow \text{Ar}^+ + 2e^-$
Excitation	$e^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^* + e^-$
Dissociation	$e^- + \text{CF}_4 \rightarrow e^- + \text{CF}_3^* + \text{F}^*$
Ionisation dissociative	$e^- + \text{CF}_4 \rightarrow 2e^- + \text{CF}_3^+ + \text{F}^*$
Attachement d'un électron	$e^- + \text{SF}_6 \rightarrow \text{SF}_6^-$
Attachement dissociatif	$e^- + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}^+ + \text{N}^- + e^-$
Recombinaison à trois corps	$e^- + \text{A}^+ + \text{B} \rightarrow \text{A} + \text{B}$
Recombinaison radiative	$e^- + \text{A}^+ \rightarrow \text{A} + h\nu$
Transfert de charge symétrique	$\text{A} + \text{A}^+ \rightarrow \text{A}^+ + \text{A}$
Transfert de charge asymétrique	$\text{A} + \text{B}^+ \rightarrow \text{A}^+ + \text{B}$
Métastable-Neutre	$\text{A}^* + \text{B} \rightarrow \text{B}^+ \text{A} + e^-$
Ionisation Métastable-Métastable	$\text{A}^* + \text{A}^* \rightarrow \text{A} + \text{A}^+ + e^-$

2.1.2 Fonctions de distribution des ions en énergie

Outre la nature des espèces chimiques dans le plasma, l'énergie de ces espèces lorsqu'elles arrivent à la surface de la couche détermine les phénomènes physico-chimiques intervenant durant la croissance de la couche mince. Comme on l'a vu plus haut, les ions dans le plasma restent à température ambiante, mais sont accélérés lorsqu'ils traversent la gaine vers les électrodes. Cet effet de bombardement ionique est particulièrement important dans la configuration de notre système de dépôt (voir section 3.1.1), où les électrodes sont asymétriques avec les substrats placés sur l'électrode RF (chargée à un potentiel moyen V_B), les ions pouvant alors atteindre une énergie de plusieurs centaines d'électron-volts.

À leur arrivée à la surface de l'électrode, les ions présentent une distribution en énergie (IEDF, *Ion Energy Distribution Function*), principalement déterminée par deux phénomènes physiques : d'une part les collisions ions/neutres dans la gaine avec transfert de charge et perte d'énergie ; d'autre part, la phase du signal RF à laquelle les ions entrent dans la gaine, dans le cas où le temps de transit des ions dans la gaine est moins que quelques cycles RF.^{78,79} Ainsi, le deuxième phénomène implique qu'un ion gagnera le maximum d'énergie s'il entre dans la gaine quand le potentiel sur l'électrode est à son minimum.

Les caractéristiques des IEDF dans les plasmas RF, MW et MW/RF ont été étudiées en profondeur dans notre groupe de recherche et ont fait l'objet spécifique d'une thèse de doctorat.⁸⁰ Quelques-uns des principaux résultats de ce travail sont présentés ici,

d'une part parce qu'ils mettent en évidence la différence de nature des plasmas RF et MW, et d'autre part parce qu'ils servent de base aux paramètres du plasma définis à la section 2.1.3.

La figure 2.3 présente les fonctions de distribution en énergie des ions dans un plasma RF d'azote, telles que mesurées dans le réacteur utilisé pour ce projet.⁷⁸ Les ions N_2^+ sont majoritairement affectés par les collisions avec les neutres N_2 du fait de leur symétrie, d'où la présence de nombreux pics dans la distribution en énergie, ainsi qu'une énergie moyenne plus basse que celle des ions N^+ . Ceux-ci interagissent peu avec les neutres, mais leur énergie dépend largement de la phase du signal RF à leur entrée dans la gaine, ce qui donne une distribution en forme de selle à haute énergie. Le champ électrique appliqué à travers la gaine, le rapport entre l'épaisseur de la gaine et le parcours moyen des particules, et le nombre de cycles RF nécessaires à un ion pour traverser la gaine sont les principaux facteurs qui déterminent la forme et la largeur des distributions en énergie. Ces paramètres sont eux-mêmes contrôlés par la puissance RF appliquée (P_{RF}), ainsi que la pression et la nature du gaz. Notons que l'angle d'incidence des ions présente également une distribution du fait des collisions avec les neutres, les ions arrivant à incidence oblique ayant en moyenne une énergie moins élevée que ceux à incidence normale.

Dans une décharge MW, les ions ne gagnent qu'environ 10 eV au maximum lorsqu'ils traversent la gaine ($V_B = 0$ V et $V_P \approx 10$ V). De plus, parce que la densité de plasma est beaucoup plus grande que dans le mode RF, l'épaisseur de la gaine est plus petite et le nombre de collisions ions/neutres s'en trouve considérablement réduit. Il s'ensuit que la distribution des ions en énergie est plus étroite et plus régulière que pour les décharges RF, ainsi qu'on le voit à la figure 2.4. Notons que lors de l'expérience, le plasma MW était pulsé à 1 kHz avec un facteur d'utilisation (D_C , *Duty Cycle*) de 30%. On définit ici le facteur d'utilisation par

$$D_C = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}}, \quad (2.7)$$

où t_{on} et t_{off} sont les temps pendant lesquels le plasma est respectivement allumé et éteint. L'effet de la pulsation sur la fonction de distribution des ions est clairement visible (figure 2.4), avec la présence de deux pics correspondant aux ions arrivant durant les t_{on} et t_{off} de la période. Pour notre système de dépôt où la fréquence est seulement de 60 Hz (voir section 3.1.1), il est probable que le rapport entre le nombre

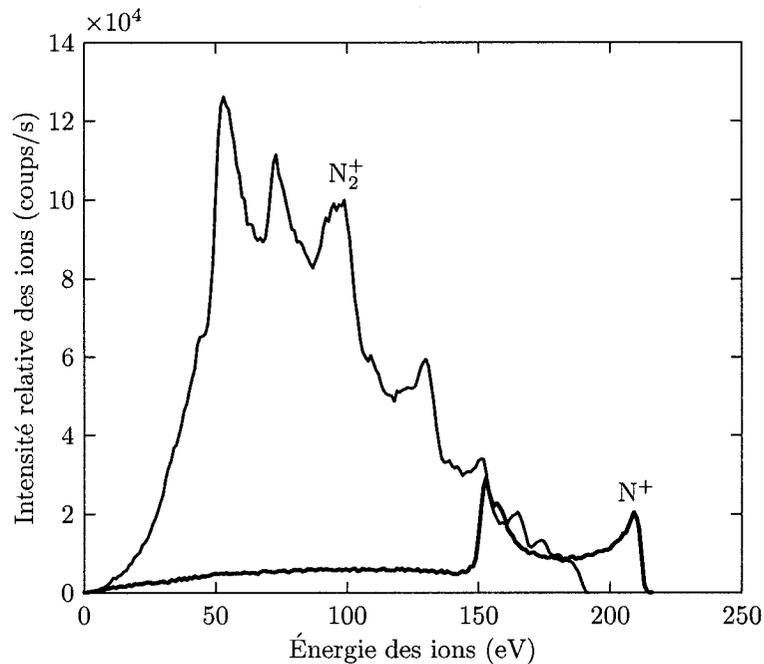


Figure 2.3 – Distribution des ions en énergie dans un plasma RF d'azote à une pression de 40 mTorr et $V_B = -150$ V.⁷⁸

d'ions arrivant durant les t_{on} et t_{off} soit plus petit.

La figure 2.5 présente la distribution des ions en énergie obtenue dans un plasma double fréquence MW/RF. On voit que celle-ci correspond grossièrement à la superposition des distributions obtenues en mode MW seul et RF seul, ce qui est logique puisque le plasma suit en alternance les modes MW et RF. La distribution en forme de selle sur le pic MW est due au fait qu'il reste un faible potentiel d'autopolarisation ($V_B \approx 10$ V) sur l'électrode RF pendant le plasma MW. On remarque également que le nombre d'ions (l'aire des distributions) arrivant durant le plasma MW et le plasma RF est similaire, ce qui est surprenant étant donné la plus grande densité électronique dans les plasmas MW. Il est possible que ceci soit dû à l'inhomogénéité du plasma, le détecteur étant relativement éloigné de la source MW. Il se peut aussi que la sensibilité du détecteur soit plus faible aux basses énergies.

2.1.3 Paramètres du plasma et effets du bombardement ionique

Les fonctions de distribution des ions en énergie présentées à la section 2.1.2 permettent de mesurer directement l'énergie maximale des ions (E_i^{max}) et leur énergie

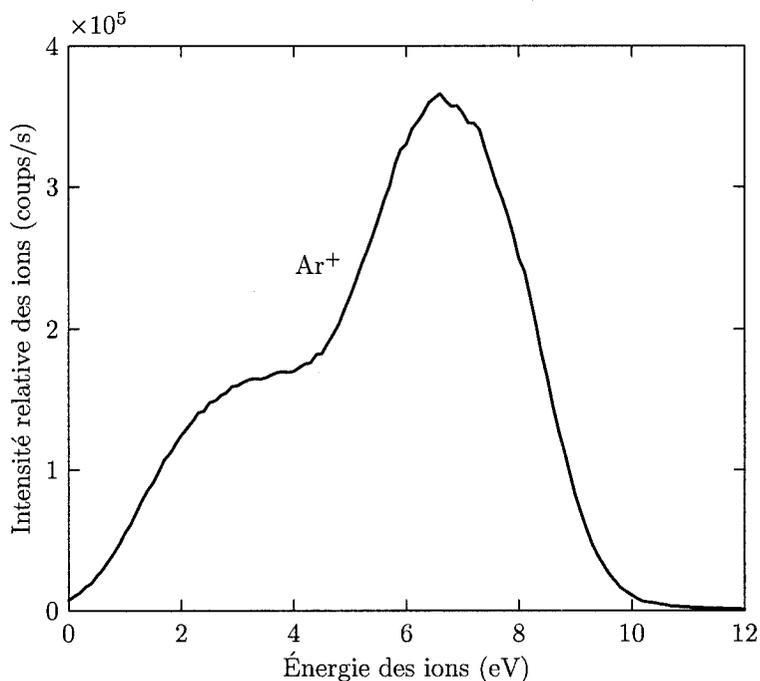


Figure 2.4 – Distributions des ions en énergie moyennée dans le temps dans un plasma MW d'argon à une pression de 100 mTorr et $P_{MW} = 200$ W pulsé à 1 kHz avec un facteur d'utilisation de 30%.⁸¹

moyenne (\overline{E}_i), qui ont un impact majeur sur les propriétés microstructurales et chimiques des couches déposées. Plus spécifiquement, E_i^{\max} définit les types de phénomènes intervenant à la surface durant le bombardement ionique, une plus grande énergie maximale donnant lieu à un plus grand nombre de processus possibles. Le paramètre \overline{E}_i quant-à lui détermine l'énergie moyenne fournie à la surface, influant plus particulièrement sur les processus de diffusion et les réactions chimiques à la surface.

Un autre paramètre critique est le rapport du flux d'ions par le flux d'espèces neutres déposées (ϕ_i/ϕ_n), qui indique l'impact réel du bombardement ionique ; en effet, des ions à haute énergie mais en nombre négligeable par rapport aux autres espèces réactives n'auront que peu d'effet sur la surface. Enfin, P. Ziemann, E. Kay *et al.* ont introduit un autre paramètre, l'énergie par particule déposée (\overline{E}_p), qui permet de combiner \overline{E}_i et ϕ_i/ϕ_n et donc de relier les propriétés des couches à un seul paramètre

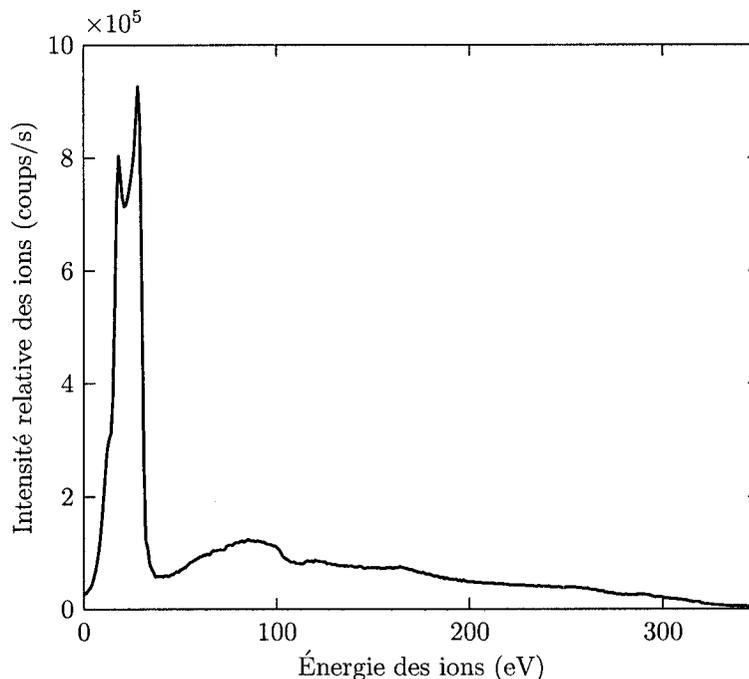


Figure 2.5 – Distributions des ions en énergie dans un plasma MW/RF d'argon à une pression de 100 mTorr, $V_B = -320$ V et $P_{MW} = 300$ W pulsé à 1 kHz avec un facteur d'utilisation de 50%.⁸¹

« universel ». ⁸²⁻⁸⁴ $\overline{E_p}$ est défini de manière générale par

$$\overline{E_p} = \frac{\overline{E_i}\phi_i + \overline{E_n}\phi_n}{\phi_i + \phi_n} \propto \frac{V_B J_i}{r_D}. \quad (2.8)$$

où $\overline{E_n}$ est l'énergie moyenne des particules neutres et r_D est le taux de dépôt. Notons cependant que cette approche est trop simpliste pour s'appliquer à tous les cas de figure.⁸⁵ Une estimation quantitative de ces divers paramètres en fonction des conditions de dépôt est fournie à la section 3.1.2.

La figure 2.6 donne une image détaillée des différents phénomènes se produisant à la surface du fait du bombardement ionique, tels que l'augmentation de la mobilité ($E_i^{\max} < 1$ eV) et de la désorption ($E_i^{\max} < 10$ eV) des espèces adsorbées en surface, ainsi que la promotion des réactions chimiques. Sous la surface, on observe des collisions et déplacements d'atomes en cascade ($E_i^{\max} > 10$ eV) accompagnés d'une conversion de l'énergie cinétique des particules en chaleur, et l'implantation des ions les plus énergétiques (10^1 eV $< E_i^{\max} < 10^3$ eV).⁸⁶

Dans le cas des matériaux cristallins, les particules implantées peuvent être ca-

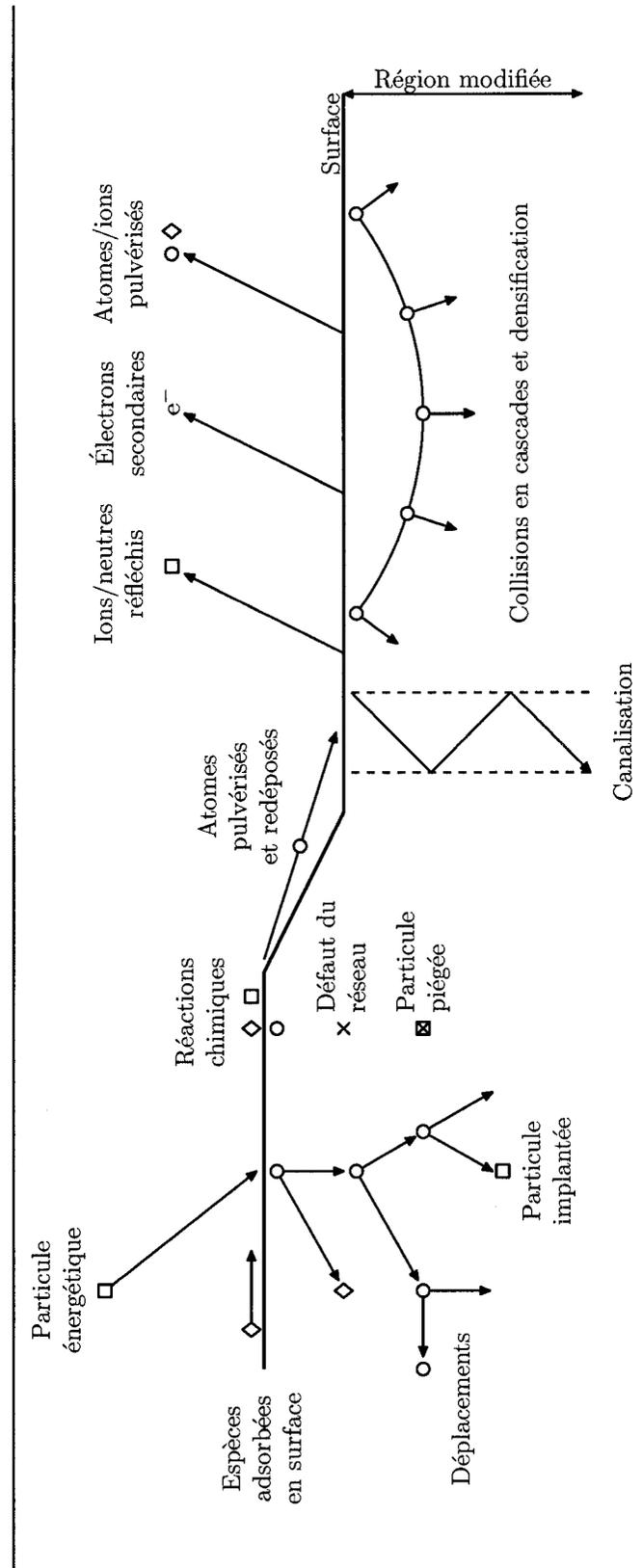


Figure 2.6 – Description schématique des effets produits par une particule énergétique à la surface d'un film pendant la croissance.⁸⁶

nalisées le long des plans atomiques, se trouver piégées dans des défauts du réseau, ou créer d'autres défauts (pièges à électrons). Les particules éjectées de la surface sont soit des ions ou atomes neutres (phénomène de pulvérisation), soit des électrons secondaires, ces derniers jouant un rôle important dans les processus chimiques se produisant à la surface du film. La pulvérisation entraîne également une modification de la morphologie de la surface (augmentation de la rugosité pour les matériaux cristallins, gravure préférentielle selon une orientation cristallographique), ainsi qu'un changement de la stœchiométrie dans le cas où certains atomes sont pulvérisés préférentiellement par rapport aux autres. D'autres processus peuvent intervenir, tel que la *subplantation* d'ions sous la surface des substrats, phénomène étudié en détail dans notre groupe de recherche.^{87,88}

Le bombardement ionique avant et pendant les premières étapes de croissance favorise aussi l'adhésion des revêtements sur les substrats, du fait de l'action combinée de plusieurs phénomènes : (*i*) élimination de la couche de contaminants en surface ; (*ii*) augmentation ou diminution de la rugosité et modification de la chimie de surface par re-pulvérisation ; (*iii*) modification de l'énergie de surface ; (*iv*) accroissement de la densité des sites de nucléation (défauts, espèces implantées) ; (*v*) augmentation de la mobilité des atomes et des réactions chimiques en surface, favorisant ainsi une structure plus dense. Il faut souligner ici que dans le cas d'un fort bombardement ionique, l'amélioration apportée à l'adhésion peut être contrebalancée par une augmentation des contraintes mécaniques résiduelles, menant possiblement à la formation de fissures dans les couches, et ultimement à leur délamination.⁸⁹

Finalement, comme nous le verrons plus en détail à la prochaine section, un bombardement ionique élevé joue un rôle primordial dans la détermination de la microstructure des couches minces, menant généralement à des structures plus denses avec de meilleures propriétés mécaniques et électriques et une amélioration de la résistance à la gravure chimique.

2.2 Caractéristiques microstructurales

2.2.1 Modèle de structure par zones des couches minces

On trouve dans la littérature plusieurs modèles successifs cherchant à établir un lien entre les paramètres de dépôt et la microstructure des couches minces. B. A. Movchan et A. V. Demchishin ont été parmi les premiers en 1969 à mettre en évidence une telle

dépendance en montrant que la microstructure de couches de métaux et d'oxydes déposés par évaporation est directement reliée à la température du substrat.⁹⁰ Ils ont également observé l'apparition de trois types de microstructure caractéristiques en fonction de la température, d'où l'appellation « modèle de structure par zones » (SZM, *structure zone model*). La figure 2.7a illustre la relation entre les zones de structure et la température réduite T/T_m (où T est la température du substrat et T_m est le point de fusion du matériau considéré). Pour $T/T_m < 0.25-0.3$, on observe une première zone (zone 1) avec des couches constituées de microcristaux effilés aux sommets arrondis, et des espaces vides entre les cristaux. Parce que la mobilité des espèces adsorbées en surface est faible dans la zone 1, la microstructure est essentiellement déterminée par les effets d'ombrage entre les grains pendant l'évaporation, conduisant à l'inclusion de porosité dans les couches. La seconde zone (zone 2) se situe à $0.25-0.3 < T/T_m < 0.45$ et donne lieu à une microstructure plus dense, avec de larges grains colonnaires et une surface lisse. La température est alors assez élevée pour permettre la diffusion des atomes en surface. Dans la troisième zone (zone 3), à $T/T_m > 0.45$, les diffusions en surface et en volume sont possibles, et la microstructure présente des grains en forme de polyèdres avec une surface également lisse.

Le SZM est modifié par J. A. Thornton en 1974 pour décrire les couches déposées par pulvérisation, où les espèces arrivant à la surface ont une énergie plus élevée et sont moins directionnelles que dans les dépôts par évaporation.⁹³ J. A. Thornton ajoute au modèle une dépendance envers la pression d'argon utilisée pendant la pulvérisation et introduit une nouvelle zone de transition (zone T) entre les zones 1 et 2 (voir figure 2.7b). La microstructure de la zone T est constituée de grains fibreux compactés les uns aux autres, avec une porosité moindre que dans la zone 1, et une surface relativement lisse formée de dômes. À basse pression d'argon, cette zone s'étend entre $T/T_m \approx 0.1$ et 0.3 et est progressivement remplacée par la zone 2 entre $T/T_m \approx 0.3$ et 0.5 , quand le déplacement des joints de grains et la recristallisation deviennent appréciables. À une pression d'argon plus élevée, les atomes d'argon adsorbent en surface et diminuent la mobilité des atomes pulvérisés ; ceci conduit à une zone T réduite et décalée vers les plus grandes valeurs de T/T_m , tandis que la zone 1 est plus étendue. À $T/T_m > 0.5$, les zones 2 et 3 apparaissent successivement et présentent des microstructures similaires à celles décrites précédemment ; la pression d'argon n'a alors plus d'influence sur la microstructure.

Dix ans plus tard, R. Messier *et al.* révisent à nouveau le SZM et montrent que

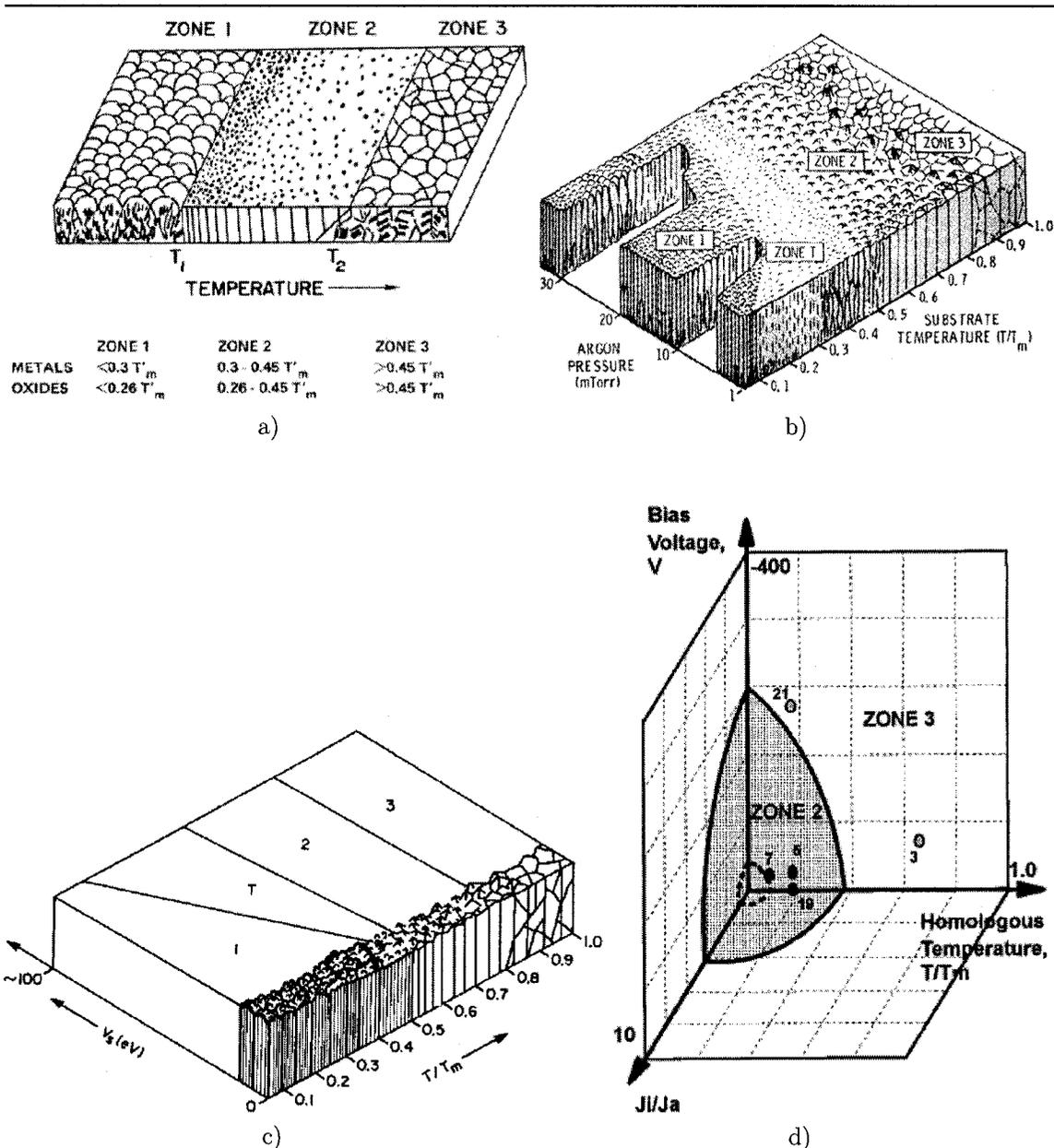


Figure 2.7 – Différents modèles de structure par zones : a) effet de la température du substrat sur la microstructure de couches métalliques et d'oxydes déposées par évaporation (d'après B. A. Movchan et A. V. Demchishin);⁹⁰ b) effet additionnel de la pression d'argon pour les couches déposées par pulvérisation (d'après J. A. Thornton);⁹¹ c) effet additionnel du bombardement ionique sur la microstructure des couches (d'après R. Messier *et al.*);⁹² d) effet combiné de la température, du bombardement ionique, et du flux des ions (d'après P. J. Kelly et R. D. Arnell).⁸⁵

dans des conditions de faible mobilité de surface (zones 1 et T), le bombardement ionique sur le substrat et la nature des espèces gazeuses employées peuvent avoir un impact considérable sur la microstructure des films.⁹² La figure 2.7c présente la relation entre les différentes zones, le bombardement ionique et la température (la zone T étant considérée dans ce modèle comme un cas particulier de la zone 1). On constate effectivement qu'en augmentant le potentiel sur le substrat (V_S), et donc le bombardement ionique, la zone T se trouve élargie aux dépens de la zone 1, les zones 2 et 3 n'étant pas affectées. On peut en conclure que le bombardement ionique accroît la mobilité des atomes en surface, et a donc un effet similaire à une augmentation de température dans les zones 1 et T, avec pour conséquence une plus grande densité du matériau; cependant, parce qu'il n'a pas d'influence sur la diffusion des atomes en volume, il n'a pas non plus d'effet sur la croissance des cristaux dans les zones 2 et 3. Un résultat important dans ce travail est l'observation de structures similaires à différentes échelles de grandeur (nanocolonnes, microcolonnes et macrocolonnes) dans une seule couche, avec des pores de différentes tailles, donnant ainsi une morphologie globale de type fractale.[†] Ceci est corroboré par une étude récente présentant la morphologie de surface de couches de nitrure de silicium mesurée par microscopie à force atomique et qui montre que, bien que la rugosité de surface augmente constamment avec l'épaisseur des couches, la morphologie peut être décrite par trois paramètres d'échelle qui demeurent constants.⁹⁵

En 1990, Musil *et al.*, suivant les travaux de P. Ziemann et E. Kay, proposent de combiner l'énergie (E_i) et le flux (ϕ_i) des ions, ainsi que le flux (ϕ_n) des particules neutres dans un seul paramètre, $\overline{E_p}$, représentant l'énergie moyenne par particule déposée et directement relié à la microstructure des couches (voir section 2.1.3).⁸²⁻⁸⁴ Ils montrent ainsi que les zones 1, T et 2 dans des couches de TiN déposées par pulvérisation sont entièrement déterminées par les valeurs de $\overline{E_p}$ et T/T_m . On ne peut cependant pas appliquer cette approche de manière générale à tous les matériaux, plusieurs auteurs ayant montré que déposer à E_i élevé et ϕ_i/ϕ_n bas ne produit pas la même microstructure et les mêmes propriétés qu'à E_i bas et ϕ_i/ϕ_n élevé, même si $\overline{E_p}$ reste constant.⁹⁶ C'est pourquoi, P. J. Kelly et R. D. Arnell proposent plutôt un modèle où T/T_m , V_B (relié à E_i) et ϕ_i/ϕ_n sont placés sur trois axes distincts, tel que montré à la figure 2.7d.⁸⁵ La limite entre les zones 2 et 3 est indiquée, mais pas celle

[†]Le terme « fractale », inventé par B. Mandelbrot en 1974, est en fait employé dans un article ultérieur de R. Messier, publié en 1985.⁹⁴

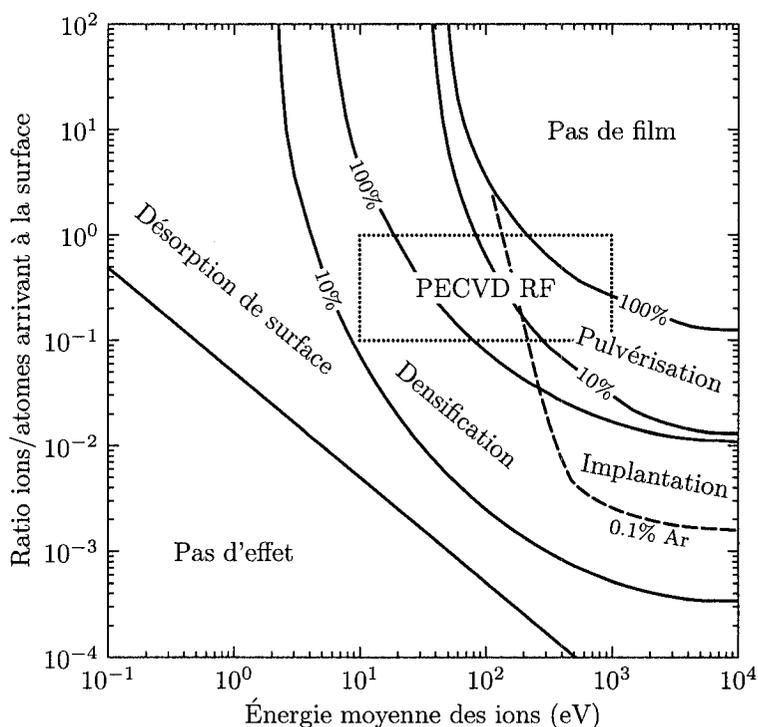


Figure 2.8 – Schéma des divers processus intervenant lors du bombardement ionique d'une surface.^{97,98} Les pourcentages indiquent le degré de densification et pulvérisation des couches. La ligne discontinue donne les valeurs de flux et d'énergie correspondant à l'implantation de 0.1% d'argon dans les couches. La fenêtre en pointillés montre les conditions de flux et d'énergie typiques dans un plasma RF.

entre les zones 1 et 2, le système de dépôt ne permettant pas d'opérer en dessous de la frontière dessinée en tirets.

De tous les modèles présentés ci-dessus, celui de P. J. Kelly et R. D. Arnell est sans doute le plus adapté aux dépôts de nitrure de silicium par PECVD MW/RF car il prend en compte à la fois les variations d'énergie et de flux des espèces arrivant à la surface, dont nous avons souligné l'importance à la section 2.1.1. Il est intéressant de noter que les auteurs des différents modèles présentent généralement la zone 1 comme peu intéressante pour la majorité des applications (surtout en microélectronique), préconisant plutôt l'utilisation des zones T et 2. C'est au contraire la zone qui présente le plus d'attrait dans ce projet, où l'on tire parti de la porosité pour réaliser des couches « actives » dont les propriétés optiques changent avec les conditions du milieu (voir chapitre 7).

La figure 2.8 présente de manière quantitative les divers phénomènes pouvant

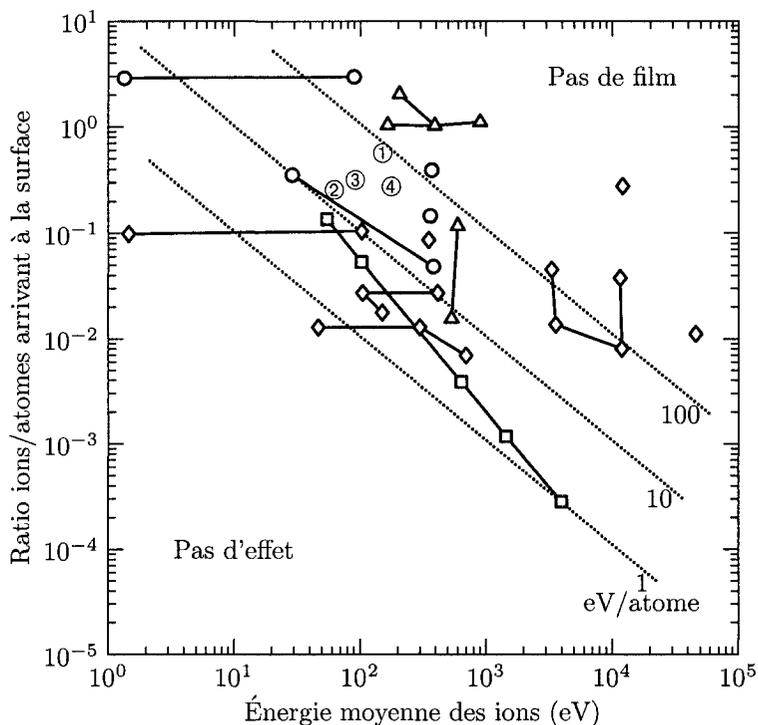


Figure 2.9 – Conditions optimales de flux et d'énergie des ions pour déposer divers matériaux et induire des modifications microstructurales pendant la croissance, en particulier la densification; ① : $\text{Si}_3\text{N}_4\text{:H}$; ② : $\text{SiO}_2\text{:H}$; ③ : a-C:H ; ④ TiO_2 obtenus dans des plasmas MW/RF.⁶⁶ Les autres points sont obtenus pour divers matériaux déposés par PVD : (○) SiO_2 ; (△) autres diélectriques; (◇) semi-conducteurs; (□) métaux.⁹⁹ Les lignes en pointillés représentent les conditions pour lesquelles E_p est constante. Les groupes de symboles reliés par un trait plein proviennent d'une même source.

influencer la microstructure de couches métalliques déposées par pulvérisation, en fonction du bombardement ionique et du flux des particules énergétiques. On voit clairement sur ce graphique que \bar{E}_i et ϕ_i/ϕ_n jouent un rôle complémentaire. On constate aussi que dans la gamme de flux et d'énergie propres au PECVD ($10^1 \text{ eV} < \bar{E}_i < 10^3 \text{ eV}$, $0.1 < \phi_i/\phi_n < 1$), les effets de densification, de pulvérisation et d'implantation sont les plus importants. La figure 2.9 montre que ces conditions sont propices à la formation de couches denses et de bonne qualité, tant pour les métaux que les diélectriques ou semi-conducteurs. Ceci est particulièrement valable pour le nitrure de silicium fabriqué dans notre groupe de recherche.⁶³

2.2.2 Structure du réseau atomique du nitrure de silicium

Dans la section 2.2.1, nous avons vu que la microstructure des couches minces peut être divisée en trois zones distinctes (plus la zone T) suivant les conditions de dépôt. Dans le cas des couches minces de nitrure de silicium déposées par PECVD et employées pour des applications microélectroniques ou optiques, la température du substrat est généralement trop basse ($T \leq 300^\circ\text{C}$) pour atteindre la zone 3 et former des microcristaux. Dans cette perspective, il semblerait que l'étude des phases cristallines du Si_3N_4 — en particulier leur structure atomique à l'échelle nanométrique —, ne présente que peu d'intérêt pour notre projet, et que l'on puisse se contenter d'observer les variations microstructurales à plus grande échelle (10 nm à 1 μm).

Cependant, d'autres aspects sont à prendre en compte, qui justifient le choix d'une telle analyse :

- d'une part, les propriétés (optiques, électriques, mécaniques, etc.) des couches minces de nitrure de silicium sont essentiellement déterminées par la structure locale du réseau atomique, qui est très similaire pour le Si_3N_4 cristallin et amorphe ;
- d'autre part, lorsque les couches contiennent des impuretés (comme l'hydrogène pour les revêtements déposés par PECVD), ou lorsqu'on fait délibérément varier la stœchiométrie des couches de $\text{SiN}_x\text{:H}$ (voir chapitre 4), la nature du réseau atomique est modifiée par l'apparition de nouveaux groupements chimiques, entraînant des variations importantes des propriétés physiques du matériau ;
- enfin, le nitrure de silicium sous forme massive, qui représente en terme de volume l'immense majorité du Si_3N_4 fabriqué dans le monde, présente une structure cristalline. Il est donc intéressant de présenter brièvement ses caractéristiques microstructurales.

Tout d'abord, rappelons que le lien Si–N est formé par le recouvrement des orbitales hybrides sp^3 du silicium (Si : $3s^2 3p^2$) et sp^2 de l'azote (N : $2s^2 2p^3$), ce qui donne une liaison approximativement 70% covalente et 30% ionique. Dans le nitrure de silicium stœchiométrique (Si_3N_4), chaque atome d'azote est lié à trois atomes de silicium, et chaque atome de silicium est lié à quatre atomes d'azote. L'unité de base du réseau atomique du Si_3N_4 est alors un tétraèdre constitué de quatre atomes d'azote à ses sommets et un atome de silicium en son centre (Fig. 2.10a). Du fait des orbitales sp^2 , chaque atome d'azote et ses trois atomes de silicium voisins font partie d'un même plan, formant un triangle équilatéral avec l'atome d'azote au centre. On peut donc

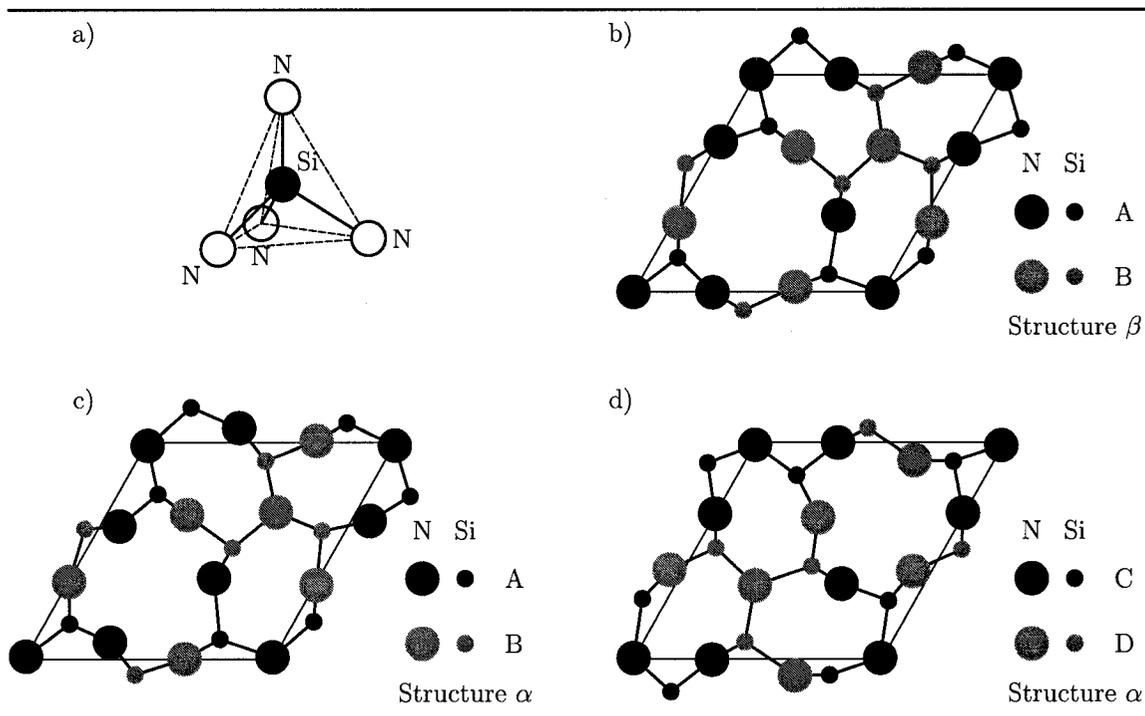


Figure 2.10 – Structure atomique des phases β et α : a) tétraèdre de base; b) couches AB de la phase β ; c) et d) couches AB et CD de la phase α .¹⁰⁰

voir le réseau atomique du Si_3N_4 comme une succession de tétraèdres interconnectés, chaque atome d'azote étant partagé par trois tétraèdres, indépendamment du fait que le matériau soit cristallin ou amorphe. Nous verrons à la section 2.3.3 que les couches de $\text{SiN}_x\text{:H}$ à stoechiométrie variable peuvent être décrites par des tétraèdres dont on a remplacé un ou plusieurs atomes d'azote par des atomes de silicium. Cette approche permet en particulier de modéliser la fonction diélectrique de ces couches, tel que présenté à la section 3.2.1.3.

Dans les années 1950, deux phases cristallines distinctes ont pu être observées dans le nitrure de silicium massif : une phase α de symétrie trigonale apparaissant vers 1200°C , et une phase β de symétrie hexagonale pour des températures supérieures à 1400°C .¹⁰⁰ Dans la phase β , la structure atomique est constituée d'un empilement de couches atomiques avec la séquence $\dots\text{ABAB}\dots$ (voir figure 2.10). Le groupe d'espace est de type P6_3 et le rapport c/a est égal à 0.3826 dans la cellule unitaire. Dans la phase α , la séquence est $\dots\text{ABCDABCD}\dots$, le groupe d'espace P31c , et $c/a = 0.715$. On voit à la figure 2.10 que les couches AB de la phase α ressemblent à celles de la phase β , avec quelques distorsions, tandis que les couches CD sont essentiellement

une image miroir de AB.

En fait, la phase α ne peut être construite par l'assemblage de tétraèdres réguliers et rigides. Les tétraèdres doivent être déformés et inclinés les uns par rapport aux autres, et les groupes plans $\text{Si}(-\text{N})_3$ faits légèrement pyramidaux pour pouvoir former la structure. Ceci conduit également à des variations importantes en ce qui concerne les dimensions mesurées de cellule unitaire et la densité des échantillons caractérisés, d'une référence à une autre. Ainsi, on trouve a compris entre 0.7748 et 0.7818 nm, c compris entre 0.5615 et 0.5628 nm, et la densité d comprise entre 3.15 et 3.192 g/cm³. La longueur moyenne du lien Si-N est de 0.1738 nm. Il a aussi été montré qu'une augmentation de la concentration d'oxygène dans la phase α sous forme de contamination conduit à un volume de la cellule unitaire plus restreint. La formation d'agrégats de lacunes dans le réseau cristallin est souvent observée dans la phase α et permet de relaxer les déformations de la structure atomique. La distorsion est moindre dans le cas de la phase β , et on trouve a compris entre 0.7595 et 0.7608 nm, c compris entre 0.29023 et 0.2911 nm, et d compris entre 3.194 et 3.214 g/cm³. La longueur moyenne du lien Si-N est alors de 0.173 nm.

Jusqu'en 1990, la nature exacte de la phase α a été un objet de débat. En particulier, il n'était pas clair si elle pouvait apparaître sans la présence d'oxygène, conduisant même certains à soutenir la thèse d'un oxynitride. Aussi, le fait que l'on puisse passer de la phase α à la phase β à 1400°C, alors que la transition de β à α n'a jamais été observée pose la question de la stabilité de ces phases. Il semble en fait que la phase β soit la structure la plus stable quelle que soit la température, et que l'apparition de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ou $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ne dépende que du procédé de fabrication. Ainsi, la formation de la phase α est favorisée par la présence d'oxygène et d'espèces gazeuses telles que Si ou SiO en phase vapeur. Cela explique pourquoi les procédés CVD à haute température produisent essentiellement du $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. La phase β est par contre favorisée en présence de Si liquide, et les procédés par frittage de poudre produisent ce type de structure. Il ressort de ces observations que la formation d'une phase ou d'une autre est déterminée par des facteurs cinétiques plutôt que thermodynamiques.

Notons qu'en 1999, une troisième phase γ de symétrie cubique a été découverte en chauffant un échantillon de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ à 1900°C à une pression de 15 GPa.¹⁰¹ Son groupe d'espace est $Fd\bar{3}m$, avec un paramètre de maille $a = 0.77$ nm et une densité égale à 3.75 g/cm³.¹⁰² On rapporte une dureté de 43 GPa pour ce matériau.¹⁰³

Comme mentionné ci-dessus, la plupart des propriétés physiques et chimiques

des matériaux cristallins ou amorphes (réseau périodique ou apériodique) sont déterminées par l'arrangement local du réseau atomique (premier au quatrième voisin).¹⁰⁴ Il est donc utile d'étudier la structure du réseau en terme de topologie, c'est-à-dire la façon dont les unités structurales (les *polytopes*[†]) sont interconnectées les unes aux autres en trois dimensions. La connectivité structurale peut être définie par deux nombres \mathcal{V} et \mathcal{C} , qui représentent respectivement le nombre de sommets des polytopes ($\mathcal{V} = 4$ pour les tétraèdres) et le nombre de polytopes partageant chaque sommet ($\mathcal{C} = 3$ pour le Si_3N_4). La liberté structurale l à chaque sommet des polytopes est alors définie par

$$l = d - h = d - \mathcal{C}[\delta - \delta(\delta + 1)/2\mathcal{V}] \quad (2.9)$$

où d est le nombre de degrés de liberté, h est le nombre de contraintes, δ est la dimensionnalité du réseau. Dans le cas présent, $d = 3$, $\delta = 3$ et on obtient donc $l = -1.5$ pour le Si_3N_4 . Selon L. W. Hobbs, la propension qu'a un réseau ordonné de se transformer en réseau désordonné avec le même couple \mathcal{V} , \mathcal{C} , par exemple sous l'effet d'un bombardement ionique, est gouvernée par le facteur l .¹⁰⁵ Les matériaux avec $l < 0$ sont sur-contraints, et il est donc peu probable qu'ils forment des structures désordonnées topologiquement après irradiation ionique, toutes les contraintes ne pouvant être supprimées par un seul déplacement atomique. Les cristaux sous-contraints ($l > 0$) sont facilement transformés en réseaux apériodiques mais, du fait de leur grande liberté structurale, ils peuvent ensuite recristalliser aisément. Les structures avec $l \approx 0$ sont les plus susceptibles d'être altérées par le bombardement ionique. On peut en déduire que Si ($l < 1$) et SiO_2 ($l = 0$) peuvent être facilement amorphisés, et le Si_3N_4 ($l = -1.5$) plus difficilement. Ceci est corroboré par les résultats expérimentaux qui donnent une énergie d'amorphisation de 11 eV/atome pour le Si, 7 eV/atome pour le SiO_2 , et 700 eV/atome pour le Si_3N_4 .^{105,106} Ceci explique aussi que le SiO_2 forme aisément une phase vitreuse, tandis que le Si_3N_4 forme préférentiellement une phase cristalline.

On peut tirer plusieurs informations intéressantes de ces études en essayant de les transposer à notre système PECVD. Par exemple, puisque l'énergie maximale des ions dans un plasma RF, avec les conditions standards de dépôt, est inférieure à 700 eV ($E_i^{\max} \approx 460$ eV, voir section 3.1.2), on peut supposer que les atomes de N liés à 3 atomes de Si ou les atomes de Si liés à quatre atomes de N (comme dans le Si_3N_4

[†]Un *polytope* est un objet mathématique qui décrit une région finie formée d'hyperplans dans un espace à n dimensions.

cristallin) ne seront pas affectés par le bombardement ionique après leur incorporation dans le réseau atomique. Par contre, la présence d'hydrogène dans les couches (liens N–H et Si–H, voir section 2.3.2), en relaxant le réseau et en augmentant l , favorise le déplacement des atomes (diminution de l'énergie de déplacement des atomes) et la restructuration du réseau. Il est donc probable que les atomes de Si et N avec un ou plusieurs liens avec H seront aisément déplacés ou éjectés par les ions, permettant entre autres la densification de la microstructure. Ceci est également conforme avec les données de la littérature, qui montrent que, sous l'effet du bombardement ionique, les groupements NH (1 lien N–H, 2 liens N–Si) sont préférentiellement éliminés des couches, comparativement aux groupes SiH (1 lien Si–H, 3 liens Si–N).¹⁰⁷ Ces résultats sont aussi intéressants pour la compréhension des phénomènes intervenant lors des traitements de surface des couches poreuses de $\text{SiN}_x\text{:H}$ par plasma RF, sujet présenté au chapitre 6.

2.3 Caractéristiques chimiques du nitrure de silicium

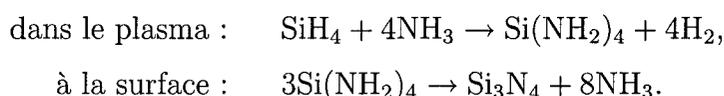
2.3.1 Mécanismes de croissance

La formation des couches minces par PECVD est un processus complexe qui se divise en quatre étapes :²⁹ (*i*) la création d'espèces chimiques réactives (radicaux, ions) dans le plasma par collision des électrons chauds avec les molécules; (*ii*) le transport de ces espèces vers le substrat, en même temps que la formation de nouveaux radicaux et ions par collision des espèces excitées entre elles; (*iii*) l'adsorption des radicaux et l'implantation des ions, respectivement sur et sous la surface de la couche; (*iv*) la diffusion des radicaux en surface, leur incorporation dans le réseau atomique de la couche par divers réactions chimiques, ou éventuellement leur désorption de la surface.¹⁰⁸ À cela, on peut ajouter les processus de nucléation, coalescence et croissance des couches (voir par exemple les modèles de Volmer-Weber, Frank-van der Merwe ou Stranski-Krastanov), qui déterminent les propriétés du matériau final.^{77,96,109}

Les propriétés du matériau déposé sont donc déterminées par les phénomènes physico-chimiques se produisant lors de ces différentes étapes, phénomènes qui dépendent eux-mêmes d'autres paramètres tels que la géométrie du réacteur, le type d'excitation du plasma (fréquence, pulsation, puissance, etc.), le mélange gazeux et la pression utilisés, les conditions à la surface du substrat (température, espèces chimiques et microstructure à la surface), etc. La complexité de cette situation explique

la raison pour laquelle, bien que l'on trouve dans la littérature une multitude de travaux sur la relation entre les paramètres de dépôt et les propriétés des couches de Si_3N_4 , il n'existe que peu d'études menées sur la chimie dans la phase gazeuse, les réactions chimiques à la surface et leur lien avec la composition chimique finale des films. De plus, les résultats obtenus dans un système de dépôt sont parfois difficilement transposables à un autre système lorsque leur configuration n'est pas identique.

Au début des années 1990, D. L. Smith a été l'un des premiers à avoir proposé des mécanismes de croissance pour les couches de nitrure de silicium déposées par plasma.¹¹⁰⁻¹¹² Il a mesuré par spectroscopie de masse les espèces chimiques présentes dans des plasmas $\text{SiH}_4\text{-NH}_3$ et $\text{SiH}_4\text{-N}_2$ (les plus communément utilisés) et a ainsi pu déterminer quels sont les principaux précurseurs intervenant dans chaque type de décharge. Dans le cas des plasmas $\text{SiH}_4\text{-NH}_3$, il a observé la formation d'aminosilanes $\text{Si}(\text{NH}_2)_3^*$ et $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$ et en a déduit que la croissance des couches est réalisée par adsorption de ces espèces à la surface avec des faibles coefficients de collage, suivie par leur condensation chimique pour former le Si_3N_4 ; les principales réactions chimiques sont donc



Il reste en fait toujours une certaine proportion d'hydrogène dans les couches (≈ 20 à 30 % at., diminuant à des températures de substrat plus élevées) et on obtient donc un composé $\text{SiN}_x\text{:H}$, qui est généralement considéré stoechiométrique si $x \approx 1.33$. M. T. K. Soh *et al.* ont récemment proposé deux scénarios possibles de croissance en surface selon la température du substrat en se basant sur des mesures spectroscopiques en transmission dans l'infrarouge (FTIR).¹¹³ À basse température, ils suggèrent que la densité de sites d'azote disponibles pour l'adsorption des groupes aminosilanes est élevée, résultant dans la formation de ponts silazanes et une concentration importante de groupes NH dans les couches (voir figure 2.11a); de plus, la proximité des groupes aminosilanes les uns par rapport aux autres implique également que certains d'entre eux ne trouvent pas de compagnon pour former un pont, ce qui explique la proportion élevée de groupes NH_2 observés dans les couches. À haute température, la densité de sites d'adsorption est plus faible et les groupes aminosilanes adsorbent en surface par étage (voir figure 2.11b); ceci favorise la condensation par nitruration, avec une énergie

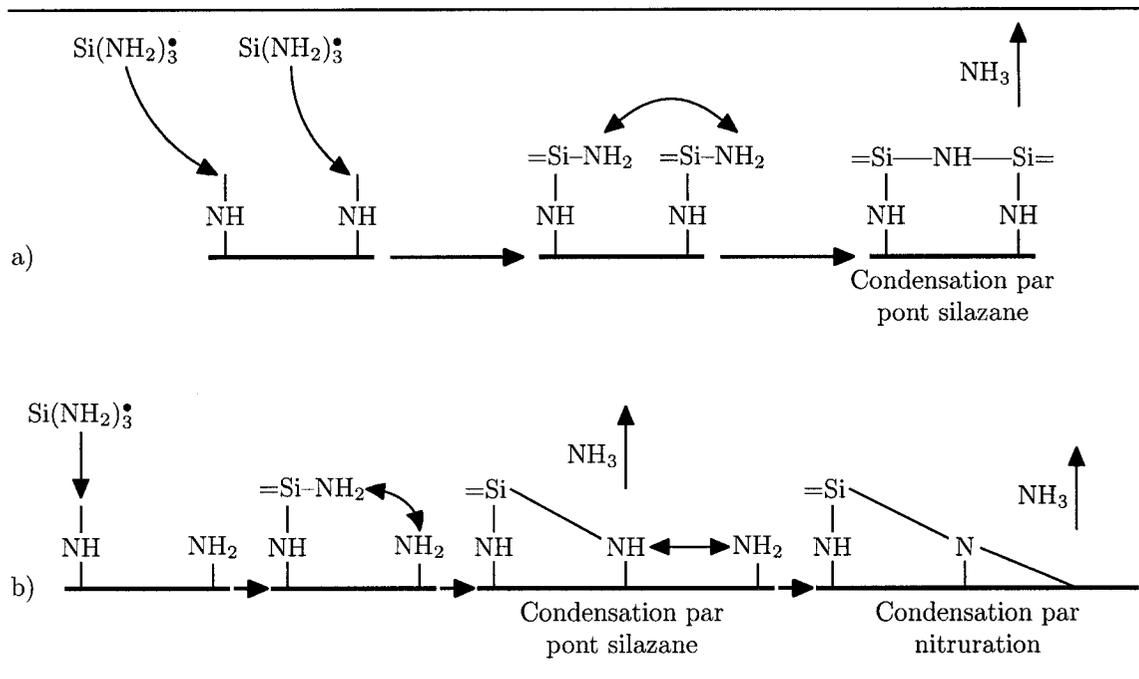


Figure 2.11 – Mécanisme de croissance du nitrure de silicium dans un plasma $\text{SiH}_4\text{-NH}_3$: a) à basse température avec une grande densité de site d'adsorption des groupes aminosilanes; b) à haute température avec une faible densité de sites menant à une adsorption étagée.¹¹³

d'activation plus élevée, menant finalement à une proportion moindre de groupes NH et NH_2 , tel qu'observé expérimentalement.

Dans le cas des plasmas $\text{SiH}_4\text{-N}_2$ (tels que ceux employés dans le présent projet), D. L. Smith ne détecte par spectroscopie de masse aucun radical de type Si-N. Il en conclut d'une part que SiH_m^\bullet ($m < 4$) et N^\bullet sont les principaux précurseurs et d'autre part que ces précurseurs ne réagissent pas entre eux dans la phase gazeuse, mais seulement à la surface des couches. La section des couches, observée par microscopie électronique à balayage, montre une morphologie plus hétérogène que dans le cas des couches déposées par plasmas $\text{SiH}_4\text{-NH}_3$, et la microstructure correspond à la zone 1 du SZM. Il en déduit que les espèces déposées par plasma $\text{SiH}_4\text{-N}_2$ ont des coefficients de collage plus élevés et une mobilité de surface réduite, menant à une plus grande porosité des couches. Notons que dans son étude, les substrats sont placés sur l'électrode à la masse et l'effet du bombardement ionique est donc négligeable; on se trouve donc avec des caractéristiques similaires à notre plasma MW, qui produit lui aussi des structures poreuses (voir chapitre 5). La possibilité de déposer des

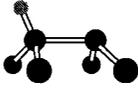
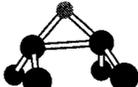
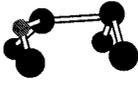
couches plus poreuses est un des éléments qui justifient l'emploi de l'azote plutôt que l'ammoniac comme gaz réactif dans notre projet.

Ces dernières années, W. M. M. Kessels *et al.* ont publié plusieurs articles sur le diagnostic des plasmas et la dynamique de croissance dans un système RPECVD, à partir de mélanges $\text{SiH}_4\text{-N}_2\text{-Ar-H}_2$.^{21,114} Bien que la configuration soit sensiblement différente de celle de notre propre système, on peut supposer que certaines caractéristiques chimiques demeurent identiques dans les deux cas. En se basant sur des mesures de spectroscopie de masse, ainsi qu'une technique d'absorption optique spécifique (*Cavity Ring Down Spectroscopy*, CRDS), W. M. M. Kessels observe que SiH_3^\bullet et N^\bullet sont les principaux radicaux intervenant dans la croissance des couches, en accord avec les conclusions de D. L. Smith, tandis que les radicaux SiH^\bullet et Si^\bullet sont minoritaires. Il ne néglige pas pour autant l'effet de N_2^* , qui d'après les travaux de B. F. Hanyaloglu et E. S. Aydil,¹¹⁵ est l'espèce réactive prédominante pour la nitruration des groupes SiH_m à la surface. W. M. M. Kessels fait aussi une estimation des coefficients de collage des radicaux à la surface, avec $\sigma_{\text{N}^\bullet}$ variant entre 0.007 et 0.04 en fonction de la composition chimique à la surface du film, et $\sigma_{\text{SiH}_3^\bullet} \approx 0.15$. Il observe également que le flux d'incorporation du silicium à la surface des couches augmente légèrement avec la température du substrat, alors que le flux d'azote reste constant. Notons que du fait de la configuration spécifique de ce système de dépôt RPECVD, les radicaux d'azote sont plus énergétiques que dans les systèmes PECVD standards, ce qui explique en partie que la température du substrat n'a que peu d'influence sur la concentration d'azote dans les couches.

Parce que les coefficients de collage et les flux d'incorporation des radicaux SiH_3^\bullet à la surface de $\text{a-SiN}_x\text{:H}$ et de a-Si:H sont très similaires, W. M. M. Kessels conclut que la nature de la surface est semblable dans les deux cas, et donc qu'une fine couche de a-Si:H se trouve à la surface du $\text{a-SiN}_x\text{:H}$ pendant la croissance. Ceci est confirmé par B. F. Hanyaloglu et E. S. Aydil qui détectent par ellipsométrie infrarouge *in situ* la présence d'une couche de a-Si:H d'épaisseur ≈ 13 nm à la surface de leurs revêtements de nitrure de silicium. Ceci conduit W. M. M. Kessels à proposer que la nitruration se produit par insertion des radicaux d'azote sous la surface tout en laissant la surface riche en silicium intacte.

Cette idée est corroborée par les travaux de Y. Widjaja *et al.* qui étudient les différents mécanismes d'incorporation d'azote atomique dans une surface de $\text{Si}(100)$ reconstruite.¹¹⁶ Après adsorption à la surface, trois structures stables sont envisagées :

Tableau 2.2 – Enthalpies de réaction et barrières d’activation pour un atome d’azote lié chimiquement à la surface du silicium.¹¹⁶

Structures	Enthalpie de réaction (kcal mol ⁻¹)	Barrière d’activation (kcal mol ⁻¹)	Si : ● N : ●
N adsorbé à la surface	-60	-	
N inséré dans le dimère Si-Si	-105	29	
N inséré dans la chaîne Si-Si	-92	11	
N inséré sous la surface	-95	35	

a) l’insertion de N dans le dimère Si-Si formant un pont à la surface ; b) l’insertion de N dans la chaîne Si-Si formant un pont sous la surface ; c) l’insertion de N avec trois liaisons sous la surface. Les enthalpies de formation et les barrières d’activation sont reportées au tableau 2.2. La structure avec N inséré dans le dimère Si-Si est la plus favorable du point de vue de l’énergie de formation. Cependant, parce que la barrière d’activation est moins élevée dans le cas de l’insertion de N dans la chaîne Si-Si, les auteurs suggèrent que cette structure est dominante. La faible énergie d’activation de ce mécanisme est en accord avec l’observation faite ci-dessus que le flux d’incorporation de N à la surface ne dépend pas de la température du substrat. La troisième structure, bien qu’observée dans les couches, semble moins probable du fait de sa barrière d’activation élevée.

Une autre étude présentée par S. Yoshida *et al.* compare l’insertion d’un atome d’azote sur deux surfaces, l’une composée d’atomes de Si avec des liens pendants, l’autre de groupes SiH (plus proche du cas PECVD).¹¹⁷ Ils observent que, dans le cas de la surface de Si, l’énergie d’adsorption de l’azote est de 7 eV, trois fois plus élevée que pour la surface de SiH. Il en résulte que la barrière énergétique pour que les atomes de N pénètrent sous la surface est plus grande pour la surface de Si (4 eV) que pour la surface de SiH (0.5 eV). Les atomes de N vont donc préférentiellement

rester en surface dans le premier cas, tandis qu'ils seront incorporés sous la surface dans le deuxième cas. On peut conclure de ces résultats que la présence d'hydrogène à la surface des couches joue un rôle prépondérant sur les mécanismes de croissance. La prochaine section renforce cette idée en montrant que les propriétés finales des couches sont aussi profondément affectées par la présence de l'hydrogène.

2.3.2 L'hydrogène dans les couches de $\text{SiN}_x\text{:H}$

L'incorporation de l'hydrogène dans les couches de nitrure de silicium dépend de plusieurs paramètres : (i) la nature et les flux des gaz réactifs (NH_3 ou N_2 et SiH_4); (ii) la puissance appliquée au plasma; (iii) la température du substrat; (iv) le bombardement ionique.

C. Juang *et al.* et d'autres auteurs ont montré que l'emploi de NH_3 plutôt que N_2 entraîne une plus grande proportion d'hydrogène dans les films, principalement sous forme de groupes N–H.^{118,119} Ceci peut être relié aux observations de Z. Lu *et al.*, qui ont remplacé l'hydrogène par du deutérium dans l'ammoniac, et ont ainsi démontré que les groupes N–D dans les couches proviennent essentiellement de ND_3 .¹²⁰ Dans un autre article, Z. Lu *et al.* ont mesuré la dépendance de la concentration d'hydrogène [H] dans leurs revêtements en fonction du rapport des flux NH_3/SiH_4 ,¹²¹ ils ont observé qu'en augmentant NH_3/SiH_4 , [H] diminue jusqu'à un point critique, puis commence à croître à nouveau. Un comportement similaire a été constaté par B. F. Hanyaloglu et E. S. Aydil,¹¹⁵ cette fois en fonction de la puissance.

De manière générale, ce phénomène peut s'expliquer par une diminution de la concentration des groupes Si–H dans les couches, suivie d'une augmentation de la proportion des groupes N–H, ces variations étant reliées à une modification des mécanismes de croissance cités à la section 2.3.1. Suivant ce modèle, quand les ratios N_2/SiH_4 et NH_3/SiH_4 sont faibles, ou dans des conditions de faible énergie, la quantité de précurseurs azotés et/ou l'énergie à la surface sont insuffisantes pour nitrurer efficacement le a-Si:H présent à la surface de la couche, ce qui donne une concentration importante de groupes Si–H dans les films avec un enrichissement en silicium.¹¹⁵ Au contraire, lorsque les flux de N_2 et NH_3 sont élevés et les conditions de dépôt plus énergétiques, la surface est complètement nitrurée et les groupes Si–H disparaissent, donnant des films plus proches de la stœchiométrie. Dans le cas des plasmas $\text{N}_2\text{-SiH}_4$, l'hydrogène vient passiver les liens pendants de l'azote,¹¹⁰ ce qui augmente la concentration de groupes N–H et mène éventuellement à des films riches en azote; pour les

plasmas $\text{NH}_3\text{-SiH}_4$, la proportion de N-H est encore accentuée puisque ces groupes sont déjà présents dans les précurseurs aminosilanes.

Notons que dans le cas où une puissance élevée est appliquée à un plasma $\text{NH}_3\text{-N}_2\text{-SiH}_4$, Y. Kuo remarque une diminution du taux de dépôt, attribuée à une augmentation de la proportion d'hydrogène dans la phase gazeuse, menant à un effet de gravure de la couche.¹²² Ceci est confirmé par R. E. Rocheleau *et al.* qui constatent que l'ajout d'une faible proportion d'hydrogène dans le mélange gazeux conduit à la gravure préférentielle des groupes N-H par rapport à Si-H à la surface, avec une composition des films plus riche en silicium.¹²³ Avec un plasma $\text{N}_2\text{-SiH}_4$, le taux de dépôt demeure constant en fonction de la puissance, probablement à cause de la plus faible quantité d'hydrogène dans la phase gazeuse.¹¹⁸

En ce qui concerne l'effet de la température, Z. Lu *et al.* ont évalué la concentration d'hydrogène dans leurs films en fonction de la température du substrat et ont observé une diminution globale de [H] pour une température croissante, diminution confirmée par d'autres auteurs ainsi que par les expériences de recuits effectués après dépôt.^{112, 115, 121, 124, 125} Cependant, alors que toutes les études sont d'accord sur la disparition progressive des groupes Si-H avec une augmentation de la température, la tendance pour les groupes N-H est moins claire. Ainsi, Z. Lu *et al.* observent une décroissance générale des deux types de groupes à haute température, tandis que V. J. Kapoor *et al.* et B. F. Hanyaloglu voient une légère augmentation des groupes N-H, et T. M. Klein *et al.* constatent une augmentation du rapport $[\text{N-H}]/[\text{Si-H}]$.^{119, 124}

La relation entre le bombardement ionique et la proportion d'hydrogène dans les couches est plus complexe, car plusieurs phénomènes interviennent lors de la croissance : d'une part, la pulvérisation par les ions des groupes faiblement liés à la surface, tels que Si-H et N-H, entraînant une diminution de la proportion d'hydrogène lié pour des bias élevés ;¹²² d'autre part, l'implantation des ions contenant de l'hydrogène sous la surface, qui a pour effet d'augmenter la proportion d'hydrogène non-lié. L. Martinu *et al.* ont ainsi montré que la concentration totale d'hydrogène est plus grande dans les couches de $\text{SiN}_x\text{:H}$ déposées en mode RF que MW, et qu'elle augmente avec le bias.⁷⁰ Une autre étude intéressante, proposée par J. N. Chiang *et al.*, cite Chiang montre l'effet du bombardement ionique sur la chimie des couches en considérant deux cas de figure : l'un où les substrats placés sur l'électrode RF sont directement exposés au plasma ; l'autre où une grille à la masse est insérée au dessus du substrat, filtrant ainsi les ions qui arrivent à la surface, particulièrement les groupes SiH_2 qui ont un

coefficient de collage plus élevé (≈ 0.1) que celui des groupes SiH_3 (0.04). Ils observent que les couches de $\text{SiN}_x\text{:H}$ déposées avec la grille présentent plus de groupes N–H et moins de groupes Si–H que les couches exposées au plasma, ce qui suggère que le bombardement ionique grave préférentiellement les groupes N–H, comme mentionné précédemment.

La présence d'hydrogène dans les couches a une profonde influence sur leurs caractéristiques et propriétés. Ainsi, d'un point de vue microstructural, E. C. Paloura *et al.* ont montré que la longueur des liens Si–N dans une couche de $\text{SiN}_x\text{:H}$ (30 % d'hydrogène sous forme de liens N–H) est 2-3 % plus courte que celle du Si_3N_4 standard.¹²⁶

En ce qui concerne la structure de bande, S. Y. Lin a calculé que les groupes Si–H et N–H n'introduisent pas de défauts dans la bande interdite (E_g , *band gap*) du nitrure de silicium stœchiométrique.^{127,128} J. Robertson a par ailleurs déterminé que pour les couches de $\text{SiN}_x\text{:H}$ riches en silicium ($x \leq 1$), la présence de Si–H décale la bande de valence vers les basses énergies, tandis que pour les couches de $\text{SiN}_x\text{:H}$ riches en azote ($x \geq 1.33$), les groupes N–H décalent la bande de conduction vers les hautes énergies;¹²⁹ dans ces deux cas, la présence d'hydrogène dans les couches a donc pour effet d'élargir E_g . En revanche, les travaux de J. Petalas *et al.* ont montré expérimentalement qu'une augmentation de la proportion de liens Si–H dans des films de $\text{SiN}_x\text{:H}$ proches de la stœchiométrie provoque une diminution de E_g , par la création d'états légèrement au dessus du sommet de la bande de valence.¹³⁰

D'un point de vue optique, J.-W. Lee *et al.* ont comparé les concentrations de liens chimiques dans différentes couches avec leur indice de réfraction (n), et ont ainsi pu calculer les coefficients de réfraction molaires (R_L , voir section 3.2.1.3 pour de plus amples détails) associés aux différents liens.¹³¹ Leurs résultats confirment les conclusions de J. Robertson et J. Petalas, à savoir que dans une couche de $\text{SiN}_x\text{:H}$ riche en silicium avec un grand nombre de liens Si–Si ($R_{\text{Si-Si}} = 4.51$), la présence de liens Si–H ($R_{\text{Si-H}} = 2.12$) se traduit par un abaissement global de n dans les couches, indirectement relié à l'augmentation de E_g ; dans une couche de $\text{SiN}_x\text{:H}$ riche en azote avec un grand nombre de liens Si–N ($R_{\text{Si-N}} = 1.87$), l'ajout de liens N–H ($R_{\text{N-H}} = 1.31$) a pour effet de diminuer n et donc d'élargir E_g , alors qu'une augmentation de liens Si–H accroît n et élargit E_g . Il s'ensuit qu'un recuit à une température supérieure à 300°C, en diminuant la proportion des groupes Si–H, entraîne une diminution de n pour des films avec $n \leq 2.1$ et une augmentation de n pour les films riches en silicium

($n \geq 2.1$).¹²⁵ Un recuit à plus haute température provoque aussi la disparition des groupes N–H ainsi qu’une diminution de la porosité, menant à une élévation générale de n .

L’influence de l’hydrogène sur les propriétés électriques des couches est également importante. D. L. Smith a montré qu’en déposant avec NH_3 plutôt que N_2 , et donc en augmentant la proportion de liens N–H dans les couches, la densité de pièges à électrons (N_T , *electron trap density*) s’en trouve diminuée, ce qu’il explique par une meilleure coordination du réseau et une plus grande passivation des liens pendants du silicium.¹¹⁰ Par ailleurs V. J. Kapoor et R. S. Bailey observent qu’une augmentation de la concentration de liens Si–H accroît N_T , ce qui s’explique par l’introduction d’états légèrement au dessus de la bande de valence.¹²⁴

Au niveau des propriétés mécaniques des couches, l’incorporation d’hydrogène sous forme N–H et Si–H conduit respectivement à une augmentation et une diminution des contraintes en compression dans les couches.¹³² D’autre part, du fait du remplacement des liens Si–N par les liaisons Si–H et N–H plus faibles, la présence d’hydrogène amoindrit les valeurs de dureté et le module d’Young des films. Ceci peut aussi être corrélé à une diminution de la résistance des couches à la gravure chimique.¹³³

Les résultats décrits ci-dessus semblent indiquer qu’un lien existe entre la manière dont l’hydrogène est lié (Si–H ou N–H) et les concentrations de silicium et d’azote dans les couches, autrement dit le rapport $[\text{N}]/[\text{Si}]$. D’après E. Bustarret *et al.*, cette relation peut être mise en évidence par les trois équations suivantes, qui expriment les concentrations atomiques en fonction des concentrations de liens chimiques, en tenant compte des coordinations de chaque élément :¹³⁴

$$[\text{H}] = [\text{Si-H}] + [\text{N-H}] \quad (2.10)$$

$$3[\text{N}] = [\text{Si-N}] + [\text{N-H}] \quad (2.11)$$

$$4[\text{N}] = [\text{Si-N}] + [\text{Si-H}] + 2[\text{Si-Si}]. \quad (2.12)$$

Ces équations supposent d’une part que tous les éléments de la couche font partie du réseau (il n’y a pas de molécules H_2 , N_2 , etc. piégées dans des porosités), et d’autre part que le nombre de liens N–N ou de liens pendants est négligeable. En se basant sur les équations 2.10, 2.11 et 2.12 et en supposant que $[\text{Si-Si}] = 0$, on peut tracer le diagramme de la figure 2.12 qui montre visuellement les relations entre les rapports

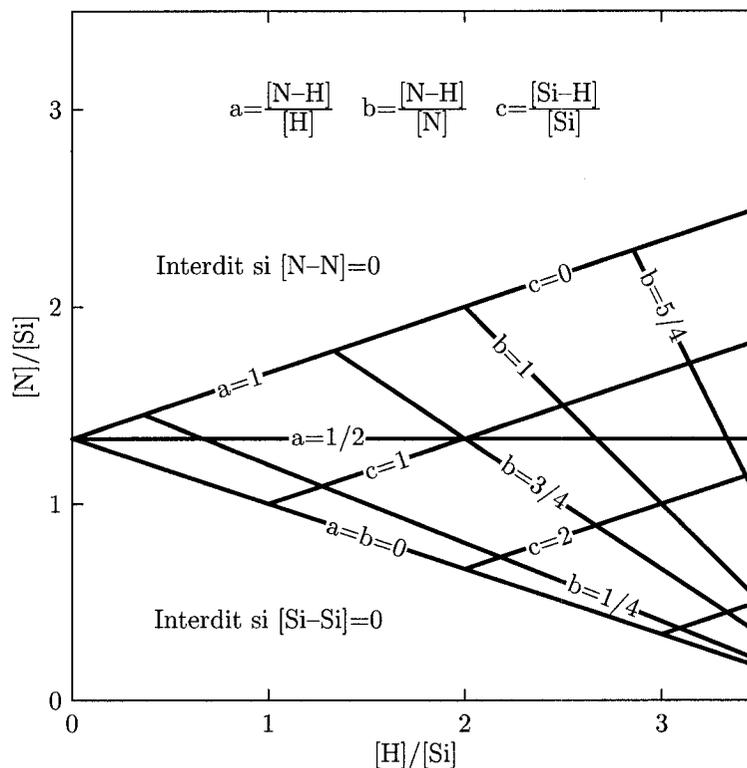


Figure 2.12 – Influence de la concentration d'hydrogène sur le rapport $[N]/[Si]$ dans le nitrure de silicium.¹³⁴

$[N]/[Si]$, $[H]/[Si]$, ainsi que $[N-H]/[H]$ (a), $[N-H]/[N]$ (b) et $[Si-H]/[Si]$ (c). On observe que si tout l'hydrogène est lié au silicium ($a = b = 0$), la composition est riche en silicium ($[N]/[Si] < 1.33$), tandis que si l'hydrogène est entièrement lié à l'azote ($a = 1$, $c = 0$), la composition est riche en azote. Si la moitié de l'hydrogène est lié au silicium et l'autre moitié à l'azote ($a = 1/2$), le rapport $[N]/[Si]$ est identique à celui du Si_3N_4 stœchiométrique non-hydrogéné. Ceci peut mener à des confusions lorsqu'on utilise des techniques de caractérisation chimique ne détectant pas l'hydrogène, telle que la spectroscopie des photoélectrons à rayons X (XPS), qui montrent une composition des couches apparemment stœchiométrique ($[N]/[Si] \approx 1.33$), alors qu'une large proportion d'hydrogène est en fait présente. Enfin, la figure 2.12 indique que certaines parties du plan ne peuvent être atteintes que par la formation de groupes particuliers : SiH_2 et SiH_3 pour respectivement $c > 1$ et $c > 2$; NH_2 pour $b > 1$.

2.3.3 Alliages de nitrure de silicium

On revoit brièvement dans cette section la préparation et les propriétés des composés $\text{SiN}_x\text{:H}$, c'est-à-dire des couches de nitrure de silicium avec une proportion d'azote x variable. Ce sujet sera traité plus en détail au chapitre 4. Notons qu'on reprend ici le terme « alliage » employé dans la littérature pour désigner des couches de $\text{SiN}_x\text{:H}$ à stœchiométrie variable.

Nous avons mentionné à la section précédente que la présence d'hydrogène dans les couches est directement corrélée au rapport des concentrations $[\text{N}]/[\text{Si}]$. Il s'ensuit que les paramètres de dépôt qui influent sur l'incorporation de l'hydrogène sont les mêmes que ceux qui déterminent le rapport $[\text{N}]/[\text{Si}]$ dans les films, à savoir les rapports des flux NH_3/SiH_4 ou N_2/SiH_4 , la puissance appliquée au plasma et la température du substrat.[†]

D'une façon générale, une augmentation de ces trois facteurs conduit à une plus grande nitruration de la surface et donc une plus grande valeur de $[\text{N}]/[\text{Si}]$, soit en accroissant la proportion de radicaux azotés dans la phase gazeuse, soit en favorisant les réactions chimiques en surface.^{110,119} L'effet de la puissance est sans doute plus critique dans le cas des mélanges $\text{N}_2\text{-SiH}_4$ plutôt que $\text{NH}_3\text{-SiH}_4$, car la différence des énergies de liaison entre N-N (9.8 eV) et Si-H (3.9 eV) est plus importante que celle entre N-H (4.7 eV) et Si-H .³³ Ainsi, d'après D. L. Smith, 1 W dans un plasma RF est suffisant pour dissocier la moitié du SiH_4 en SiH_n^\bullet dans son réacteur, alors qu'il faut une puissance critique de 7 W (NH_3) et 30 W (N_2) pour obtenir assez de radicaux azotés pour finalement déposer du $\text{SiN}_x\text{:H}$ « stœchiométrique » avec un rapport $[\text{N}]/[\text{Si}]$ proche de 1.3.¹¹⁰

Ces modifications chimiques engendrent des changements importants au niveau des propriétés physiques. Pour mieux comprendre l'évolution des propriétés optiques observées au chapitre 4, décrivons brièvement les modifications qui interviennent au niveau de la structure de bande des alliages de $\text{SiN}_x\text{:H}$, relativement à la concentration d'azote dans les couches. Dans le silicium amorphe (a-Si:H), le bord supérieur de la bande de valence est déterminé par les états 3p du silicium (voir figure 2.13). Quand des liens Si-N sont ajoutés dans le réseau, les états $2p_z$ et $2p_{xy}$ de l'azote apparaissent, situés en dessous des états 3p du silicium, et abaissent le pic de densité d'états aux

[†]Nous verrons aussi aux chapitres 4 et 5 que le rapport $[\text{N}]/[\text{Si}]$ dans les alliages de $\text{SiN}_x\text{:H}$ peut être modifié par l'ajustement du bombardement ionique, ou la variation du facteur d'utilisation D_C dans un plasma RF pulsé.

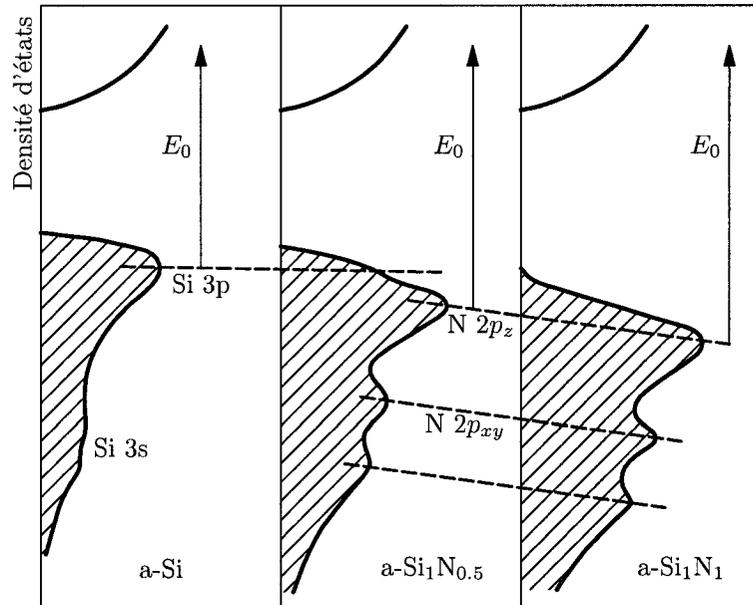


Figure 2.13 – Représentation schématique de la densité d'états et des transitions électroniques interbandes dans les alliages de $\text{SiN}_x\text{:H}$.¹³⁵

plus basses énergies.¹³⁵ Ceci conduit à une augmentation de l'énergie de transition (E_0) entre la bande de valence et la bande de conduction, et donc à un élargissement de E_g et un abaissement de n et k , tels que présentés à la figure 2.14.

Une approche courante pour modéliser les alliages de $\text{SiN}_x\text{:H}$ consiste à supposer que le matériau est composé d'une solution solide de silicium, azote et hydrogène avec des liaisons Si-Si, Si-N, Si-H et N-H distribuées de manière aléatoire (RBM, *Random Bonding Model*), formant divers type de tétraèdres.¹³⁶⁻¹³⁸ En fixant le rapport $[\text{N}]/[\text{Si}]$ dans l'alliage, on peut déterminer quels types de tétraèdres sont statistiquement les plus probables, et en déduire certaines propriétés physiques, comme les constantes optiques.

Ainsi, supposons un alliage de $\text{Si}_{1-x}\text{N}_x$ non-hydrogéné avec des fractions atomiques de silicium $f(\text{Si}) = 1 - x$ et d'azote $f(\text{N}) = x$. Il existe cinq types de tétraèdres possibles pour cet alliage : $\text{Si-Si}_{4-i}\text{N}_i$ ($i = 0-4$). La fraction des atomes de silicium reliés à un autre atome de silicium est

$$f_1(\text{Si}) = f(\text{Si}) - \frac{3f(\text{N})}{4} = 1 - \frac{7x}{4}, \quad (2.13)$$

c'est-à-dire la fraction totale d'atome de silicium moins ceux qui sont liés à un atome

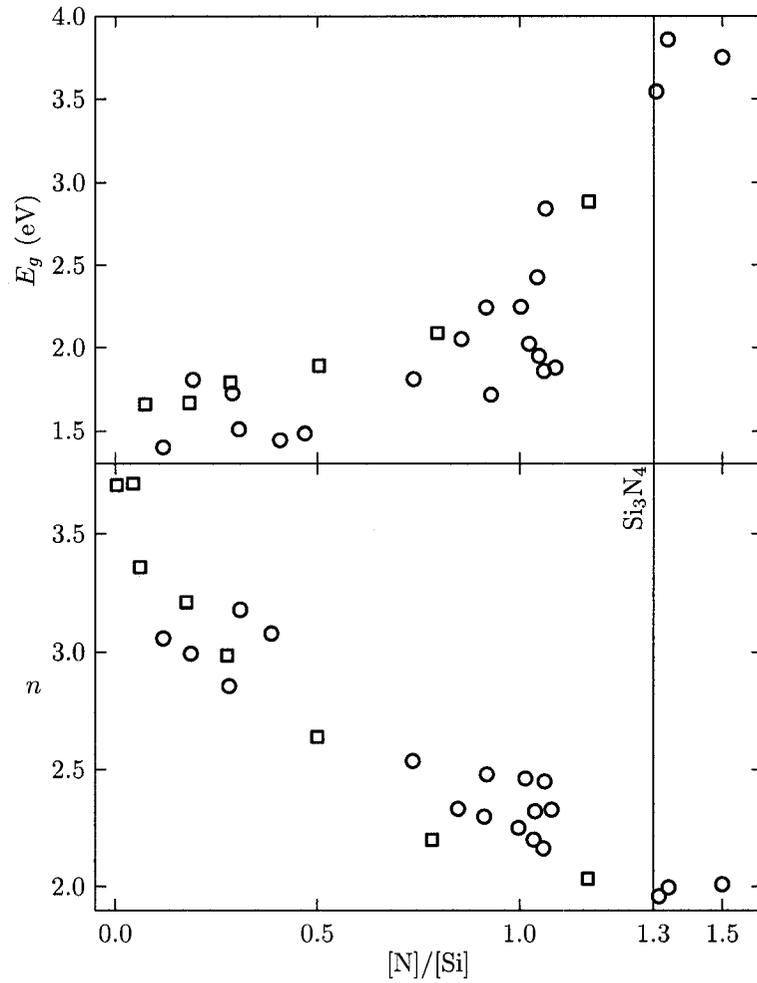


Figure 2.14 – Influence du rapport $[N]/[Si]$ sur la bande interdite optique et l'indice de réfraction dans les alliages de $SiN_x:H$ déposés par : (○) pulvérisation; (□) PECVD.¹³⁵

d'azote. Par ailleurs, la fraction des atomes d'azote reliés à un atome de silicium est $f_1(N) = f(N) = x$ car on suppose qu'il n'y pas de lien N-N dans le matériau. Les probabilités d'avoir des liens Si-Si et Si-N sont respectivement

$$f_2(\text{Si-Si}) = \frac{f_1(\text{Si})}{f(\text{Si})} = \frac{4f_1(\text{Si})}{4f_1(\text{Si}) + 3f_1(\text{N})} = \frac{4 - 7x}{4(1 - x)}, \quad (2.14)$$

et

$$f_2(\text{Si-N}) = \frac{3f_1(\text{N})}{4f(\text{Si})} = \frac{3f_1(\text{N})}{4f_1(\text{Si}) + 3f_1(\text{N})} = \frac{3x}{4(1 - x)}. \quad (2.15)$$

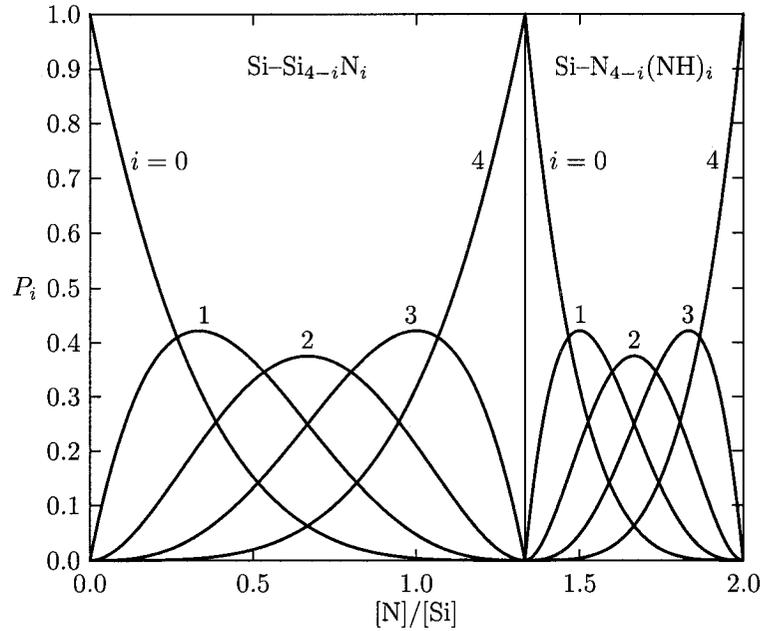


Figure 2.15 – Probabilités de trouver différents tétraèdres dans les alliages de $\text{SiN}_x\text{:H}$ en fonction du rapport $[\text{N}]/[\text{Si}]$ d'après le modèle RBM.¹¹⁰

Finalement, la probabilité d'avoir un tétraèdre $\text{Si-Si}_{4-i}\text{N}_i$ dans l'alliage est

$$P_i = \frac{4! f_2(\text{Si-Si})^{4-i} f_2(\text{Si-N})^i}{(4-i)! i!}. \quad (2.16)$$

Notons que dans le cas contraire où on a une séparation de phase complète (PSM, *Phase Separation Model*) — c'est-à-dire que les liens ne sont pas distribués de façon aléatoire dans le matériau —, seuls les tétraèdres Si-Si_4 et Si-N_4 existent avec des probabilités respectives $f_2(\text{Si-Si})$ et $f_2(\text{Si-N})$.

On peut calculer de manière similaire les probabilités pour des alliages de $\text{SiN}_x\text{:H}$, avec des liens soit Si-H , soit N-H . La figure 2.15 montre les probabilités obtenues avec le modèle RBM pour les tétraèdres $\text{Si-Si}_{4-i}\text{N}_i$ et $\text{Si-N}_{4-i}(\text{N-H})_i$ ($i = 0-4$). On voit en particulier que plus le rapport $[\text{N}]/[\text{Si}]$ est proche de 1.33, plus la probabilité d'obtenir un tétraèdre Si-N_4 est grande, tandis que pour $[\text{N}]/[\text{Si}]$ proche de 0, les tétraèdres Si-Si_4 sont les plus probables. En associant une fonction diélectrique à chacun des tétraèdres présentés à la figure 2.15, on peut calculer la fonction diélectrique résultante de l'alliage de $\text{SiN}_x\text{:H}$ pour un rapport $[\text{N}]/[\text{Si}]$ donné. Plus de détails seront fournis à la section 3.2.1.3, qui traite des propriétés optiques des alliages de $\text{SiN}_x\text{:H}$.

CHAPITRE 3

MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

Nous présentons dans ce chapitre les outils et méthodes propres à cette étude. La première section décrit les caractéristiques du système de dépôt et les conditions de dépôt utilisées, tandis que les seconde et troisième sections sont consacrées aux modèles optiques et à la caractérisation des couches minces par ellipsométrie, principale technique employée durant le projet. La dernière section décrit l'étude des matériaux poreux par l'analyse de leurs isothermes d'adsorption, approche qui sera utilisée au chapitre 7 pour la caractérisation des couches poreuses par ellipsométrie.

3.1 Caractéristiques du système de dépôt

3.1.1 Montage expérimental

La figure 3.1 montre de façon schématique les différents composants du système de dépôt PECVD utilisé durant ce projet. La principale caractéristique du montage est la présence de deux sources d'excitation du plasma, l'une micro-onde (Hüttinger, 2.45 GHz, pulsé à 60 Hz avec $D_C = 10\%$), l'autre radiofréquentielle (Advanced Energy RX600, 13.56 MHz), qui permettent, en ajustant les puissances de chaque générateur, de passer de manière continue du mode RF pur au mode MW/RF double-fréquence, puis au mode MW pur. Un générateur de fonction (Hewlett Packard 3314A) couplé au générateur RF permet de pulser le signal RF ($5 \leq D_C \leq 95\%$, $10^{-3} \leq \text{fréquence} \leq 10^3$ Hz). L'impédance du circuit électrique est ajustée à celle du plasma de telle sorte que le maximum de puissance RF soit transmise à celui-ci. Ceci est réalisé au moyen d'une boîte d'accord (*matching unit*) essentiellement composée d'un condensateur et d'une bobine à capacité et inductance variables.

L'électrode RF, spécialement conçue au cours de ce projet, peut être chargée de quatre porte-substrats simultanément. Les porte-substrats sont insérés à l'intérieur de l'électrode au moyen d'un sas, évitant ainsi la contamination par les vapeurs d'eau et d'oxygène tout en diminuant considérablement le temps de pompage. L'électrode RF rotative permet de masquer les échantillons durant un plasma (préchauffage ou nettoyage de la chambre), ou bien de déposer successivement quatre échantillons sans éteindre le plasma. Le sas et l'électrode RF ont été conçus pour augmenter le

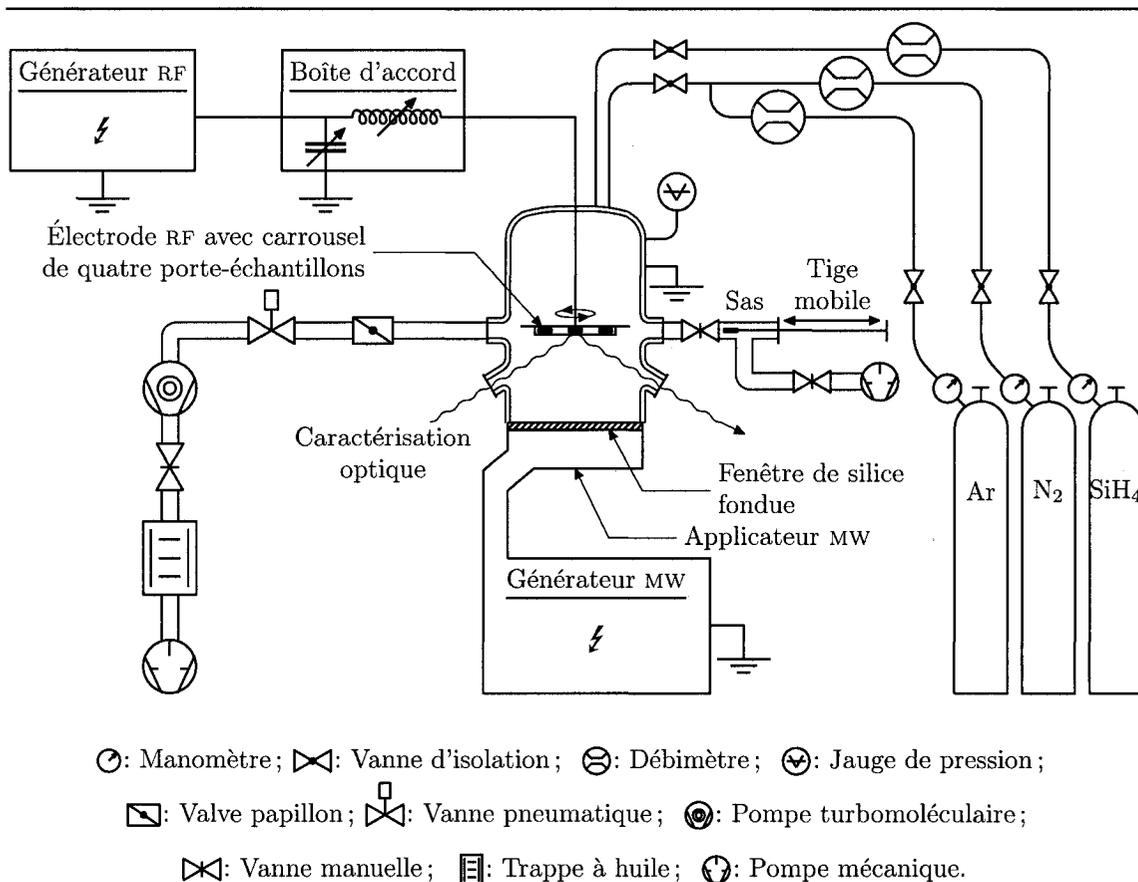


Figure 3.1 – Schéma du système de dépôt

rendement et améliorer la reproductibilité du système. Cependant, l'uniformité des couches pâtit de la petite taille des porte-substrats (2.5×3.75 cm) et du fait que ceux-ci ne sont pas placés au centre de l'électrode RF.

La puissance MW est transmise vers le réacteur au moyen d'un applicateur composé d'un guide d'onde percé de plusieurs fentes.^{139,140} Une fenêtre de silice fondue permet aux ondes de se propager dans le réacteur tout en scellant hermétiquement la chambre à vide.

Les générateurs MW/RF et le générateur de fonction sont contrôlés par ordinateur à l'aide d'une interface LabVIEW développée durant le projet. Ceci permet par exemple le dépôt de revêtements multicouches ou à gradient d'indice complexes de façon automatisée.

Deux flanges à angle (64° par rapport à la normale), alignées avec le substrat

placé sur l'électrode RF, ont été conçues pour permettre la caractérisation des dépôts en temps réel par ellipsométrie *in situ*.

Le reste du système est composé des arrivées de gaz ($\text{SiH}_4/\text{N}_2/\text{Ar}$, grade UHP), chacune reliée à un débitmètre (Sierra Instruments, Inc.), ainsi que du système de pompage : pompe turbomoléculaire (Leybold, 120 l/s) et pompe mécanique (Alcatel, 40 m³/h). Une jauge de type capacitif Baratron couplée à une valve papillon permet de contrôler la pression de base (jusqu'à 1 mTorr) et la pression d'opération. La pression de base a également été évaluée de manière plus précise à 10^{-6} Torr avec une jauge ionique. La contamination résiduelle est essentiellement constituée de vapeur d'eau, plus difficile à pomper que l'azote et l'oxygène.

3.1.2 Conditions de dépôt et paramètres du plasma

Plusieurs tests préliminaires ont été nécessaires pour déterminer les conditions optimales de dépôt permettant d'obtenir des couches avec la plus large gamme de propriétés optiques. Le tableau 3.1 résume les paramètres utilisés au cours du projet. Le choix du mélange gazeux, avec en particulier la sélection de l'azote plutôt que l'ammoniac comme gaz oxydant, est l'un des facteurs de réussite de ce projet. En effet, tous les expériences ont montré que l'emploi de l'ammoniac mène à des couches dont les propriétés chimiques, microstructurales et optiques sont pratiquement indépendantes des paramètres plasma ($n \approx 1.85$). Ceci est dû à la plus grande facilité à briser les liens N–H par rapport aux liens N–N, ainsi que la plus grande proportion d'hydrogène dans le plasma. De plus, les pressions partielles d'azote et de silane ($\text{N}_2/\text{SiH}_4 = 4.5$) ont été choisies de telle sorte que les films soient proches de la stœchiométrie ($\text{N}/\text{Si} \approx 1.3$) lorsque déposés dans des conditions « standards » (P_{RF} ou $P_{\text{MW}} \geq 50$ W).

En utilisant les fonctions de distribution des ions en énergie présentées à la section 2.1.2 combinées aux conditions de dépôt du tableau 3.1, on peut estimer les paramètres du plasma E_i^{max} , \overline{E}_i , ϕ_i/ϕ_n et \overline{E}_p définis à la section 2.1.3. On néglige ici l'impact de la composition du mélange gazeux (ajout du silane) sur les caractéristiques du plasma. Le résultat des calculs est montré au tableau 3.2 et les explications sont données ci-dessous.

Dans un plasma RF ou MW/RF, E_i^{max} est sans doute le paramètre le plus facile à déterminer et il n'est généralement pas nécessaire de connaître l'IEDF pour le calculer.

Tableau 3.1 – Conditions utilisées lors des dépôts de couches de nitrure de silicium.

	SiH ₄	N ₂	Ar
Débit (sccm [†])	5	20	0–10
Pressions partielles (mTorr)	5	22.5	0–10
	Base	Totale	Opération
Pressions diverses [‡] (mTorr)	10 ⁻³	25–35	40–100
	P_{RF} (W)	$ V_B $ (V)	P_{MW} (W)
Générateurs RF/MW	0–300	0–800	0–100

[†]sccm : standard cubic centimeter per second ; centimètre cube par seconde dans des conditions de température et de pression standards.

[‡]La pression de base correspond à la pression minimale dans le réacteur et dépend du taux de fuite et de la performance des pompes ; la pression totale est celle mesurée lorsque le mélange gazeux est admis dans le réacteur ; la pression d'opération est la pression que l'on fixe lors des dépôts grâce à la valve papillon.

En effet, il peut être simplement déduit de la relation

$$E_i^{\max} = e|V_P - V_B|, \quad (3.1)$$

la valeur de V_B étant mesurée sur l'électrode RF, et V_P pouvant être négligé pour V_B élevé. On peut s'assurer de l'exactitude de cette approche en se reportant aux figures 2.3 et 2.5, et en observant que $E_i^{\max} \approx 1.4e|V_B|$ pour $|V_B| = 150$ V et $E_i^{\max} \approx e|V_B|$ pour $|V_B| = 320$ V. Dans un plasma MW, $V_B = 0$ et donc $E_i^{\max} = e|V_P|$, ce qui mène à $E_i^{\max} \approx 10$ eV d'après la figure 2.4.

Dans un plasma RF, L. Martinu *et al.* ont montré qu'on peut faire l'approximation $\overline{E}_i \approx 0.4E_i^{\max}$, tel qu'observé à la figure 2.3.⁷⁰ Pour un plasma MW, on trouve $\overline{E}_i \approx 7$ eV d'après la figure 2.4. Le cas du plasma MW/RF pulsé est plus délicat, du fait de l'alternance des modes MW et RF. Ainsi, si on considère la figure 2.5, on observe que la présence du pic MW en dessous de 40 eV va décaler \overline{E}_i vers les plus basse énergies. Cependant, parce que dans notre cas $D_C = 10\%$ pour le pulse MW, alors qu'il est de 50% à la figure 2.5, on peut supposer que le nombre d'ions est 5 fois plus petit, et donc que la fonction de distribution moyennée sur un cycle sera peu affectée par le pulse MW. Pour cette raison, on choisit de garder $\overline{E}_i \approx 0.4E_i^{\max}$ pour un plasma MW/RF avec $D_C = 10\%$ et $|V_B| = 400$ V.

Le flux des ions (ϕ_i) arrivant à la surface est quant à lui déterminé par la mesure

Tableau 3.2 – Énergie et flux des particules estimés dans des plasmas RF et MW/RF avec une pression de 80 mTorr, $V_B = -400$ V, et $P_{MW} = 300$ W.^{70, 78, 142}

Paramètre	Plasma RF continu	Plasma RF pulsé à 60 Hz	Plasma MW pulsé à 60 Hz	Plasma MW/RF pulsé à 60 Hz
p (mTorr)	80	80	80	80
$ V_B $ à t_{on} (V)	400	400	0	400
D_C	100%	50%	10%	MW=10%, RF=90%
E_i^{\max} (eV)	460	460	10	460
\overline{E}_i (eV)	180	180	7	180
$\overline{\phi}_i/\overline{\phi}_n$	0.6	0.6	0.6	0.6
\overline{E}_p (eV)	135	65	3	120

de la densité de courant ionique sur l'électrode (J_i).¹⁴¹ On peut alors calculer ϕ_i/ϕ_n , ϕ_n étant déduit grâce au taux de dépôt (r_D). Le rapport ϕ_i/ϕ_n n'a pas été directement mesuré dans les plasmas RF pulsé, MW pulsé et MW/RF; c'est pourquoi on ne peut que l'approximer par la valeur obtenue dans le mode RF continu et fournie par L. Martinu *et al.*⁷⁰

Enfin, \overline{E}_p peut être calculé à partir de l'équation 2.8. La valeur de $\overline{E}_n\phi_n$ n'est généralement pas connue car il est difficile de mesurer E_n expérimentalement. Néanmoins, à cause des collisions ions/neutres dans la gaine, les neutres et les radicaux peuvent gagner une énergie importante qu'il faut considérer. Ainsi, Moreno-Marín *et al.* ont montré par des simulations que l'énergie totale apportée par les neutres est similaire à celle des ions pour une pression de ≈ 60 mTorr, et supérieure pour des pressions plus élevées.¹⁴² Pour les plasmas RF, RF pulsé et MW/RF pulsé, on a donc fait l'approximation $\overline{E}_i\phi_i \approx \overline{E}_n\phi_n$ dans l'équation 2.8. Dans le cas du plasma RF pulsé à 60 Hz avec $D_C = 50\%$, on suppose qu'un nombre égal de radicaux se déposent pendant t_{on} et t_{off} (voir chapitre 4), et on divise donc \overline{E}_p par 2. Pour le plasma MW, la densité de plasma est plus élevée, ce qui donne une largeur de la gaine plus petite avec un nombre de collisions ions/neutres plus faible, et on suppose donc que l'énergie apportée par les neutres est négligeable ($\overline{E}_n\phi_n \approx 0$). Enfin, pour le plasma MW/RF, on suppose que l'énergie apportée durant la partie MW du cycle (1/10ème de la période) est négligeable devant celle correspondant à la partie RF, et on prend donc \overline{E}_p égale à 9/10 de la valeur obtenue pour le cas du plasma RF continu.

La variété des valeurs de \overline{E}_p montrées aux tableau 3.2 démontre la faisabilité

du projet, c'est à dire la possibilité de contrôler les propriétés des couches minces déposées simplement en ajustant les paramètres du plasma. Ainsi, du fait du contraste des valeurs de E_i et $\overline{E_p}$ obtenues dans les modes RF et MW, on pourra modifier radicalement la microstructure des films déposés. Les applications d'une telle approche sont décrites dans les chapitres 5, 6 et 7. Une autre constatation est la similarité des paramètres dans les modes RF et MW/RF pulsé à $|V_B| = 400$ V, ce qui signifie que l'emploi du plasma MW n'aura que peu d'effet sur la microstructure de ces couches. Cela implique aussi qu'en faisant varier de manière continue les puissances MW et RF, on peut passer successivement du mode RF seul au mode MW/RF pulsé, puis au mode MW seul, avec les énergies E_i et $\overline{E_p}$ correspondantes, et donc obtenir une couche mince avec une microstructure inhomogène le long de l'épaisseur (ceci est l'objet du chapitre 5). Notons enfin qu'en faisant varier le facteur d'utilisation dans le mode RF seul, on peut modifier considérablement la chimie du plasma et donc la composition chimique des films, ce qui est traité au chapitre 4.

3.2 Caractérisation des couches minces

3.2.1 Modélisation optique des couches dans le uv-vis-nir

Cette section introduit les différents modèles optiques utilisés pour décrire les couches analysées par ellipsométrie, technique de caractérisation présentée à la section 3.2.2. Parce que la nature et les propriétés optiques des couches changent profondément selon qu'on opère en mode RF continu ou pulsé, MW, ou encore en mode MW/RF double fréquence, on emploie des modèles spécifiques pour chaque cas, c'est-à-dire pour les couches denses proches de la stœchiométrie, les couches poreuses, et les alliages de $\text{SiN}_x\text{:H}$.

3.2.1.1 Modèles pour les matériaux diélectriques simples

Dans le domaine UV-VIS-NIR, le comportement optique des matériaux diélectriques est déterminé par les transitions électroniques entre la bande de valence et la bande de conduction (transitions interbandes). Ainsi, comme on l'a vu à la section précédente, la valeur de E_g est directement reliée à n et k dans le nitrure de silicium.

L'oscillateur de Lorentz est le modèle classique qui décrit les propriétés optiques des diélectriques.¹⁴³ Il étudie le mouvement d'un électron relié à un noyau de masse

infinie sous l'action d'un champ électrique local $\vec{\mathbb{E}}_{\text{loc}}$. On a alors

$$m_e \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} + m_e \Gamma \frac{d\vec{r}}{dt} + m_e \omega_0^2 \vec{r} = -e \vec{\mathbb{E}}_{\text{loc}}, \quad (3.2)$$

où le terme $m_e \Gamma d\vec{r}/dt$ représente l'atténuation du mouvement (pertes par radiation) et le terme $m_e \omega_0^2 \vec{r}$ décrit la force exercée par le noyau sur l'électron. Pour un champ électrique de la forme $\exp(-i\omega t)$, on obtient la solution

$$\vec{r} = \frac{-e \vec{\mathbb{E}}_{\text{loc}} / m_e}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} \quad (3.3)$$

avec un dipôle induit

$$\vec{p} = \frac{e^2 \vec{\mathbb{E}}_{\text{loc}}}{m_e} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega}. \quad (3.4)$$

Comme $\vec{p} = \alpha \vec{\mathbb{E}}_{\text{loc}}$, on peut tirer la polarisabilité de l'équation 3.4. D'autre part, on a la définition

$$\vec{\mathbb{D}} = \epsilon \vec{\mathbb{E}} = \vec{\mathbb{E}} + \vec{\mathbb{P}} = \vec{\mathbb{E}} + N \vec{p} \quad (3.5)$$

où $\vec{\mathbb{D}}$ est le déplacement, $\vec{\mathbb{P}}$ est la polarisation macroscopique et N est le nombre d'atomes par unité de volume. Il s'ensuit que

$$\epsilon = 1 + N\alpha, \quad (3.6)$$

et on peut finalement exprimer les parties réelle ϵ_1 et imaginaire ϵ_2 de la fonction diélectrique en fonction de α . En passant de la notation en fréquence à celle en énergie ($E = \hbar\omega$), on obtient un oscillateur de la forme

$$\epsilon_1(E) = n^2 - k^2 = 1 + \frac{AE_0(E_0^2 - E^2)}{(E^2 - E_0^2)^2 + \Gamma^2 E^2}, \quad (3.7)$$

$$\epsilon_2(E) = 2nk = \frac{AE_0 \Gamma E}{(E^2 - E_0^2)^2 + \Gamma^2 E^2}. \quad (3.8)$$

où A , Γ et E_0 correspondent, respectivement, à l'amplitude, la largeur et l'énergie de résonance de l'oscillateur. La figure 3.2 montre ϵ_1 et ϵ_2 en fonction de E .

Parce que l'ellipsométrie ne couvre en général pas toute la gamme d'énergie ($\approx 0.73\text{--}5.04$ eV dans notre cas), on peut simplifier la situation en utilisant les relations de dispersion empiriques de Cauchy et d'Urbach, qui modélisent n et k dans la partie

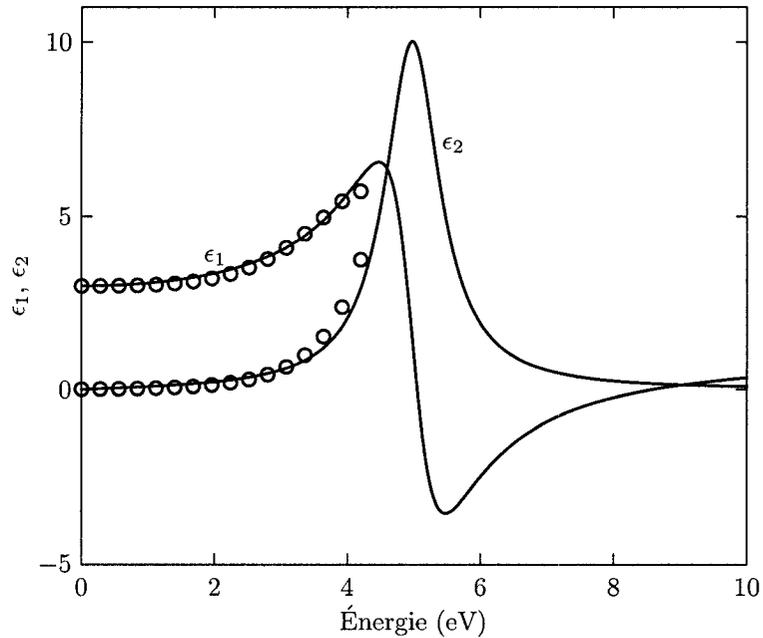


Figure 3.2 – Fonctions diélectriques d’après les modèles de Lorentz (—) et Cauchy-Urbach (○).

du spectre où l’absorption est faible ($E < 4$ eV dans le cas de la figure 3.2). La relation de Cauchy est

$$n(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4}, \quad (3.9)$$

où A_n , B_n et C_n sont des constantes et λ est la longueur d’onde de la lumière. La relation d’Urbach, qui modélise la queue de l’absorption, est donnée par

$$k(\lambda) = A_k \exp\left[B_k\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{C_k}\right)\right], \quad (3.10)$$

où A_k , B_k et C_k sont des constantes. Les équations 3.9 et 3.10 ont été utilisées pour modéliser les couches de $\text{SiN}_x\text{:H}$ denses proches de la stœchiométrie (voir chapitres 5, 6 et 7).

3.2.1.2 Modèles pour les matériaux composites

Plusieurs modèles optiques peuvent être employés lors de l’analyse des couches poreuses par ellipsométrie. Le premier est simplement le modèle de Cauchy décrit précédemment, qui donne directement l’indice de réfraction du matériau. Par ailleurs, parce que les couches poreuses sont faiblement anisotropes, on peut aussi utiliser deux

relations de Cauchy pour modéliser les indices de réfraction ordinaires (n_{ord}) et extraordinaires (n_{ext}), et ainsi diminuer l'erreur sur l'optimisation tout en obtenant des informations sur la microstructure des couches.

Une autre approche consiste à utiliser l'approximation des milieux effectifs (EMA, *Effective Medium Approximation*) décrit en détail par D. E. Aspnes et qui fournit la proportion de porosité dans le matériau.¹⁴⁴ Dans ce modèle, la couche est supposée être un matériau composite constitué de plusieurs phases distinctes et donnant lieu à un indice de réfraction effectif (n_{eff}). Dans le cas des couches poreuses, les phases sont le vide ($n = 1$) et le SiN_x:H dense ($n = 1.9$), et n_{eff} doit donc être compris entre 1 et 1.9. Le modèle EMA prend pour base la relation de Clausius-Mossotti (ou Lorentz-Lorenz)

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha, \quad (3.11)$$

où α est la polarisabilité d'un dipôle et N le nombre de dipôles par unité de volume, et la généralise à plusieurs phases a et b

$$\frac{\epsilon_{\text{eff}} - 1}{\epsilon_{\text{eff}} + 2} = \frac{4\pi}{3} (N_a\alpha_a + N_b\alpha_b) = f_a \frac{\epsilon_a - 1}{\epsilon_a + 2} + f_b \frac{\epsilon_b - 1}{\epsilon_b + 2}, \quad (3.12)$$

où f_a et f_b sont les fractions volumiques de a et b dans le matériau. Dans l'équation 3.12, les phases a et b sont supposées être distribuées de façon uniforme dans une matrice d'air sous forme de globules sphériques. La taille de ces globules est inférieure à la longueur d'onde de la lumière et suffisamment grande pour qu'une permittivité puisse leur être associée. En réalité, la matrice n'est généralement pas constituée d'air et l'équation 3.12 devient

$$\frac{\epsilon_{\text{eff}} - \epsilon_m}{\epsilon_{\text{eff}} + 2\epsilon_m} = f_a \frac{\epsilon_a - \epsilon_m}{\epsilon_a + 2\epsilon_m} + f_b \frac{\epsilon_b - \epsilon_m}{\epsilon_b + 2\epsilon_m}, \quad (3.13)$$

où ϵ_m est la permittivité associée à la matrice. De plus, si $f_a \gg f_b$, la phase a joue le rôle de la matrice et on a $\epsilon_a = \epsilon_m$. On obtient ainsi l'équation de Maxwell-Garnett

$$\frac{\epsilon_{\text{eff}} - \epsilon_a}{\epsilon_{\text{eff}} + 2\epsilon_a} = f_b \frac{\epsilon_b - \epsilon_a}{\epsilon_b + 2\epsilon_a}. \quad (3.14)$$

Finalement, il est aussi possible que $f_a \approx f_b$ et il est alors difficile de dire quel phase est la matrice. Dans ce cas, ϵ_{eff} peut être assimilé à ϵ_m et on a l'équation de Bruggeman

(BEMA)

$$f_a \frac{\epsilon_{\text{eff}} - \epsilon_a}{\epsilon_{\text{eff}} + 2\epsilon_a} + f_b \frac{\epsilon_{\text{eff}} - \epsilon_b}{\epsilon_{\text{eff}} + 2\epsilon_b} = 0. \quad (3.15)$$

C'est l'équation qui est utilisée par la suite pour l'analyse des couches poreuses (voir chapitres 6 et 7) car la proportion de vide ($\approx 30\%$) est du même ordre de grandeur que celle de la matrice. On remplace donc f_a par f_v (la fraction volumique de vide), f_b par $(1 - f_v)$ et ϵ_a par 1. ϵ_b quant à elle doit être remplacée par la permittivité du $\text{SiN}_x\text{:H}$ massif, et on emploie pour ce faire la permittivité obtenue dans nos couches les plus denses ($n \approx 1.9$). Notons qu'on pourrait aussi utiliser la permittivité du Si_3N_4 standard ($n = 2.02$), mais on risque alors de surestimer la proportion de vide en négligeant l'effet des liens N-H (voir section 2.3.2).

3.2.1.3 Modèles pour les alliages de nitrure de silicium

La situation est différente dans le cas des alliages de $\text{SiN}_x\text{:H}$ parce que le matériau n'est pas composé de plusieurs phases distinctes, mais plutôt d'une solution solide de silicium et d'azote. Ainsi, l'utilisation du modèle des milieux effectifs avec un mélange de Si_3N_4 , de a-Si:H et de vide ne donne pas des résultats satisfaisants.

Une première approche consiste alors à supposer que chaque lien chimique dans le matériau présente un indice de réfraction qui lui est propre. En se basant sur l'équation de Lorentz-Lorenz, J.-W. Lee *et al.* proposent de relier n_{eff} aux concentrations de liaisons chimiques par la relation

$$\begin{aligned} \frac{n_{\text{eff}}^2 - 1}{n_{\text{eff}}^2 + 2} &= R_L V_L \\ &= R_{\text{Si-Si}} \frac{[\text{Si-Si}]}{N_A} + R_{\text{Si-N}} \frac{[\text{Si-N}]}{N_A} + R_{\text{Si-H}} \frac{[\text{Si-H}]}{N_A} + R_{\text{N-H}} \frac{[\text{N-H}]}{N_A}, \end{aligned} \quad (3.16)$$

où R_L est le coefficient de réfraction molaire pour chaque type de liaison, V_L est le volume molaire associé et N_A est le nombre d'Avogadro.¹³¹ Comme mentionné à la section 2.3.2, cette méthode permet d'expliquer qualitativement les variations de n_{eff} dans les alliages de $\text{SiN}_x\text{:H}$, en accord avec les calculs de structure de bande. Il ne donne par contre aucune information sur la dispersion de n et k , et n'explique donc pas les variations de forme et d'amplitude des spectres de ϵ_1 et ϵ_2 observées au chapitre 4 pour différents alliages.

Une deuxième approche, proposée par D. E. Aspnes et J. B. Theeten,¹⁴⁵ et dé-

veloppée ensuite plus en détail par Z. Yin et F. W. Smith ainsi que J. Petalas et S. Logothetidis,¹³⁶⁻¹³⁸ considère les tétraèdres plutôt que les liens chimiques comme unité optique de base, avec comme justification le fait qu'un atome d'azote électronégatif attaché au silicium va attirer la charge de celui-ci et donc modifier la nature des liens voisins. L'idée est donc premièrement de calculer la fonction diélectrique propre à chacun des tétraèdres possibles (ϵ_i), puis d'utiliser l'équation de Bruggeman avec différentes fractions volumiques pour chaque tétraèdre afin d'obtenir la fonction diélectrique effective qui correspond le mieux aux valeurs expérimentales. Comme les ϵ_i ne sont pas mesurables directement pour les tétraèdres intermédiaires (Si-Si_{4-i}N_i, $i = 1-3$), D. E. Aspnes et J. B. Theeten proposent de les obtenir à partir de ϵ_{a-Si} suivant la relation

$$\epsilon(E) = 1 + c_1[\epsilon_{a-Si}(c_2 E) - 1], \quad (3.17)$$

où c_1 et c_2 sont des paramètres calculés de façon semi-empirique pour chaque tétraèdre. Cette équation est elle-même empirique et provient du fait que les fonctions diélectriques du Si₃N₄ et du a-Si:H ont une forme similaire et peuvent se superposer si l'on change leur échelle en amplitude (c_1) et en énergie (c_2) (*Scaling approach*).

Nous avons vu à la section 2.3.3 que le modèle RBM permet de calculer la probabilité de trouver un certain type de tétraèdre dans un alliage de SiN_x:H en fonction de x . On peut donc à présent combiner ces probabilités avec les fonctions diélectriques des tétraèdres dans l'équation de Bruggeman pour trouver ϵ_{eff} de l'alliage. Ainsi, on a

$$\sum_{i=0}^4 f_i \frac{\epsilon_i - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_i + 2\epsilon_{\text{eff}}} = 0 \quad \text{avec} \quad f_i = \frac{P_i V_i}{\sum_{i=0}^4 P_i V_i}, \quad (3.18)$$

où V_i est le volume de chaque tétraèdre. La figure 3.3 présente les valeurs du maximum de ϵ_2 en fonction du rapport [N]/[Si] pour les modèles RBM et PSM (voir section 2.3.3), comparées aux mesures expérimentales fournies par J. Petalas et S. Logothetidis. On observe que celles-ci sont plus proches du RBM, ce qui justifie l'idée que les liens sont distribués de façon aléatoire dans l'alliage et qu'il n'y pas de séparation de phase pour les alliages proches de la stoechiométrie ([N]/[Si] > 1). On peut aussi optimiser les valeurs de ϵ_{eff} en faisant varier les paramètres f_i pour qu'elles correspondent aux spectres expérimentaux, l'objectif étant de déterminer la proportion de chaque tétraèdre dans l'alliage, tel que démontré par plusieurs groupes de recherche.¹³⁶⁻¹³⁸

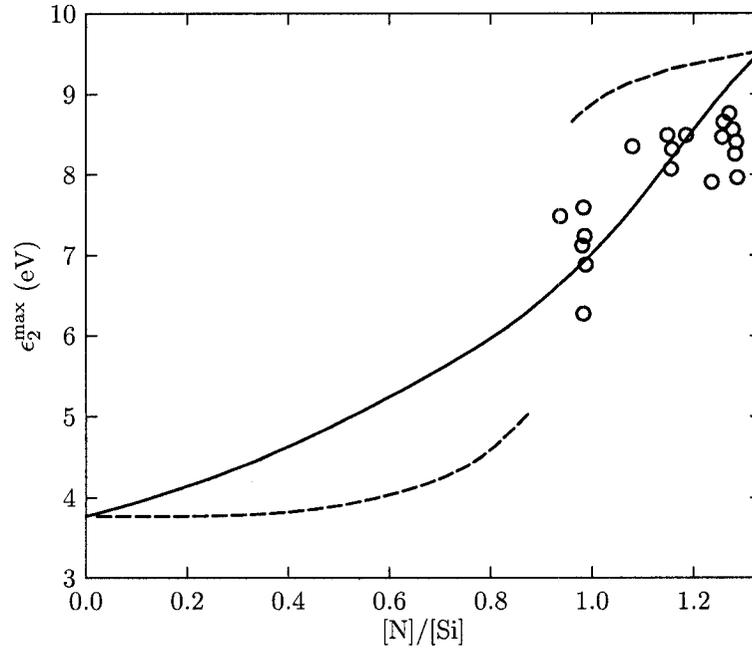


Figure 3.3 – Évolution du maximum de ϵ_2 en fonction du rapport $[N]/[Si]$ d'après le modèle RBM (—), le modèle PSM (---), et les valeurs expérimentales (○).¹³⁸

Un autre objectif lors de l'analyse des spectres ellipsométriques est de trouver un modèle simple qui permette de reproduire de façon fiable les propriétés optiques des couches sur tout le spectre de longueur d'onde (ou d'énergie), et donc de trouver l'épaisseur, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption de celles-ci. Nous avons vu que la relation de dispersion de Cauchy peut remplir ce rôle dans le cas des couches de $SiN_x:H$ proches de la stœchiométrie, mais ce modèle n'est plus valable pour les couches fortement absorbantes. Nous proposons ici une brève revue historique des relations de dispersion permettant de modéliser les couches de $SiN_x:H$.

Une première approche consiste à utiliser la relation de Tauc pour modéliser l'absorption près du bord de la bande d'absorption. Ainsi, on a

$$\text{pour } \alpha > \alpha_c \quad k(E) = A_1(E - E_g)^m/E^2 \quad \text{avec } m = 2 \text{ ou } 3, \quad (3.19)$$

$$\text{pour } \alpha \leq \alpha_c \quad k(E) = A_2 \exp[(E - E_0)/\Gamma]/E, \quad (3.20)$$

où α_c ($10^3 < \alpha_c < 10^5 \text{ cm}^{-1}$) est une absorption critique, E_g est la bande interdite optique et A_1 et A_2 sont des constantes. On peut aussi modéliser n par la relation de

Sellmeier

$$n^2(\lambda) = c_1 + \frac{c_2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}, \quad (3.21)$$

où c_1 , c_2 et λ_0 sont des paramètres d'optimisation.

Un deuxième ensemble d'équations, proposé par A. R. Forouhi et I. Bloomer en 1986, permet de modéliser la dispersion de n et k avec seulement cinq paramètres :¹⁴⁶

$$k(E) = \frac{A(E - E_g)^2}{E^2 - BE + C}, \quad (3.22)$$

$$\text{et } n(E) = n(\infty) + \frac{B_0 E + C_0}{E^2 - BE + C} \quad (3.23)$$

où A , B , C et E_g sont les paramètres d'optimisation. La relation de Kramers-Kronig

$$\epsilon_1 = \epsilon_1(\infty) + \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_{E_g}^{\infty} \frac{\xi \epsilon_2(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi \quad (3.24)$$

est utilisée pour obtenir analytiquement n à partir de k . B_0 et C_0 sont donc des constantes dépendantes de A , B , C et E_g tandis que $n(\infty)$ est l'indice de réfraction à une fréquence infinie ($n(\infty) \geq 1$). \mathcal{P} est la valeur principale de l'intégrale de Cauchy.

En 1988, D. Campi et C. Coriasso présentent une relation permettant de calculer ϵ_2 à partir de quatre paramètres :^{147,148}

$$\begin{aligned} \text{pour } E > E_g \quad \epsilon_2(E) &= \frac{E_p^2}{E} \frac{\Gamma(E - E_g)^2}{[E_0^2 - (E - E_g)^2]^2 + \Gamma^2(E - E_g)^2}, \\ \text{pour } E \leq E_g \quad \epsilon_2(E) &= 0, \end{aligned} \quad (3.25)$$

où E_p est l'énergie correspondant à la fréquence plasma, E_g est la bande interdite optique et E_0 et Γ sont deux autres paramètres qui peuvent être calculés à partir de la structure de bande du matériau. L'avantage de cette approche est d'une part qu'elle établit un lien entre les propriétés électroniques du matériau (densité d'états) et ses propriétés optiques, et d'autre part que chaque paramètre a une signification physique précise. Ici encore, la relation de Kramers-Kronig permet de calculer ϵ_1 .

G. E. Jellison et F. A. Modine ont développé en 1998 un autre modèle qui repose également sur quatre paramètres.^{149,150} C'est celui qui est utilisé par la suite (voir chapitre 4) car il modélise très bien la fonction diélectrique des alliages de $\text{SiN}_x\text{:H}$. Selon cette approche, ϵ_2 est décrit par la multiplication d'un oscillateur de Lorentz et

de l'expression de Tauc, d'où son nom d'oscillateur de Tauc-Lorentz, et on a

$$\begin{aligned} \text{pour } E > E_g \quad \epsilon_2(E) &= \frac{AE_0\Gamma(E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + \Gamma^2 E^2} \frac{1}{E} \\ \text{pour } E \leq E_g \quad \epsilon_2(E) &= 0, \end{aligned} \quad (3.26)$$

où A et Γ sont respectivement les termes d'amplitude et de largeur de l'oscillateur, E_0 est l'énergie de transition à son maximum, et E_g est le gap optique. La relation de Kramers-Kronig est de nouveau employée pour calculer ϵ_1 .

3.2.2 Caractérisation par ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique de caractérisation optique non-intrusive permettant, entre autres, de déterminer l'épaisseur et les propriétés optiques (n/k ou ϵ_1/ϵ_2) de couches minces. Le principe de cette technique repose sur l'observation du changement de l'état de polarisation d'un faisceau lumineux après réflexion sur la surface de l'échantillon. L'équation fondamentale de l'ellipsométrie est

$$\rho = \frac{\tilde{R}_p}{\tilde{R}_s} = \tan(\Psi)e^{i\Delta}, \quad (3.27)$$

où \tilde{R}_p et \tilde{R}_s sont les coefficients de Fresnel complexes correspondant au système couche(s)/substrat, et Ψ et Δ sont les paramètres mesurés par l'ellipsomètre, reliés respectivement à l'amplitude et à la phase de \tilde{R}_p et \tilde{R}_s . Après construction d'un modèle optique approprié — substrat, nombre de couches, épaisseur et constantes optiques pour chaque couche —, on peut comparer les valeurs de Ψ et Δ fournies par le modèle aux valeurs expérimentales et, par un processus itératif d'optimisation, déterminer les caractéristiques des couches. La mesure de la phase (Δ) est particulièrement sensible à l'épaisseur des couches et permet de détecter des variations de l'ordre de l'angström. L'indice de réfraction peut être obtenu de manière absolue avec une précision de l'ordre de 10^{-3} et de manière relative avec une précision $\leq 10^{-4}$.

La mesure des états de polarisation par ellipsométrie présente plusieurs avantages comparativement aux techniques de réflexion/transmission classiques, qui ne mesurent que l'intensité lumineuse : les mesures sont plus précises et reproductibles, même à de faibles niveaux de lumière ; aucun échantillon de référence n'est nécessaire ; et les mesures ne sont pas sensibles aux effets de diffusion ainsi qu'aux fluctuations

de la lampe ou de l'environnement. De plus, parce que l'on mesure deux paramètres (Ψ , Δ) à chaque longueur d'onde au lieu d'un seul (intensité), l'ellipsométrie permet de tirer plus d'informations des échantillons : rugosité de surface ou interfaciale, inhomogénéité en profondeur, non-uniformité latérale, composition chimique (modèle des milieux effectifs), etc. On peut également évaluer de façon quantitative l'anisotropie des couches en mesurant le rapport des polarisations croisées (Ψ_{ps} , Ψ_{sp} , Δ_{ps} , Δ_{sp}), en plus de Ψ et Δ .

L'ellipsométrie à une seule longueur d'onde et à un seul angle est fréquemment employée dans l'industrie, principalement pour le contrôle de qualité. L'information tirée de la mesure est alors suffisante pour connaître, par exemple, l'épaisseur d'une couche de SiO_2 d'indice de réfraction connu déposée sur une gaufre de silicium. La situation est différente dans un projet de recherche, lorsqu'on n'a que peu d'indices sur les propriétés des couches, ou que les revêtements déposés sont complexes (système multicouche, inhomogénéité, anisotropie, etc.). Il est alors indispensable de s'appuyer sur des mesures spectroscopiques et à plusieurs angles d'incidence (VASE, *Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry*), telles que celles réalisées dans notre laboratoire. Outre l'accès à une plus grande quantité d'informations, on peut alors sélectionner la région spectrale ou l'angle d'incidence qui optimisent la sensibilité à un paramètre en particulier.

Trois ellipsomètres ont été utilisés au cours de ce projet :

- un ellipsomètre (VASE, J. A. Woollam Co., Inc.) à analyseur rotatif (RAE, *Rotating Analyser Ellipsometry*) avec une plage de longueur d'onde de 280-1600 nm ;
- un ellipsomètre (M2000, J. A. Woollam Co., Inc.) à compensateur rotatif (RCE, *Rotating Compensator Ellipsometry*) pouvant être installé *in situ* et permettant donc le contrôle de la croissance des couches en temps réel (RTSE, *Real Time Spectroscopic Ellipsometry*). Cet appareil opère sur une plage de longueur d'onde de 245-1650 nm et avec un angle d'incidence fixe de 64° lorsque l'ellipsomètre est monté sur la chambre de dépôt ;
- un ellipsomètre à compensateur rotatif (IR-VASE, J. A. Woollam Co., Inc.) fonctionnant dans le lointain infrarouge : 2-30 μm .

Bien qu'une étude détaillée de l'ellipsométrie dépasse le cadre de ce chapitre, une brève description de son principe est fournie ici. Le lecteur pourra consulter les manuels de référence pour une analyse plus complète.^{151,152} La configuration de chacun

des instruments cités ci-dessus est montrée de façon schématique à la figure 3.4. L'ellipsomètre VASE est essentiellement constitué d'une source de lumière, d'un Polariseur, d'un Compensateur (optionnel), du Système à caractériser, d'un Analyseur rotatif et d'un détecteur de lumière (configuration PCSA, fig. 3.4a). La lumière est générée par une lampe à arc, puis envoyée au monochromateur qui permet de sélectionner une longueur d'onde. Après passage par le polariseur et le compensateur — aussi appelé « retardeur » parce qu'il est constitué d'une lame biréfringente quart d'onde —, on obtient une onde polarisée d'abord linéairement puis de façon elliptique. Après réflexion sur la surface, la lumière subit un changement de sa polarisation qui reste cependant en général elliptique. L'analyseur rotatif tourne à vitesse constante ($\approx 10\text{-}60$ Hz) et renvoie sur le détecteur un signal dont l'intensité varie de manière sinusoïdale avec le temps. La transformée de Fourier de ce signal donne deux coefficients directement reliés à Ψ et Δ .

Pour les ellipsomètres de type RAE, la sensibilité sur la mesure est maximale lorsque la lumière arrivant sur l'analyseur est polarisée circulairement. L'insertion du compensateur sur le chemin optique permet de modifier la polarisation initiale de telle sorte que cette condition soit réalisée. Ainsi, on l'emploie dans le cas des substrats transparents (verres, plastiques) qui introduisent un déphasage proche de 0 ou 180° . Au contraire, son utilisation n'est pas indispensable pour la caractérisation de matériaux absorbants (métaux, semi-conducteurs) qui introduisent un déphasage proche de 90 ou 270° , et qui transforment donc la polarisation linéaire (après le polariseur) en polarisation elliptique. Quel que soit le cas, le compensateur permet d'obtenir plus d'information en mesurant la phase sur toute la gamme possible ($\Delta = 0\text{-}360^\circ$ au lieu de $0\text{-}180^\circ$ sans compensateur).

L'ellipsomètre M2000 présente des caractéristiques différentes de celles du VASE (voir fig. 3.4b). D'une part, c'est un ellipsomètre à compensateur rotatif (RCE), ce qui présente plusieurs avantages par rapport à la configuration RAE : les mesures de Ψ et Δ sont plus précises et s'étendent sur toute la gamme ($\Psi = 0\text{-}90^\circ$, $\Delta = 0\text{-}360^\circ$) ; il n'y a pas de sensibilité à la polarisation résiduelle à l'entrée (lampe) ou à la sortie (détecteur) car le polariseur et l'analyseur sont fixes ; on peut quantifier l'anisotropie de revêtements biréfringents ; il est possible de mesurer la dépolarisation et donc de quantifier les non-idéalités qui en sont la cause (non-uniformité ou motifs à la surface de l'échantillon, surfaces courbées, etc.). D'autre part, la séparation en longueur d'onde est effectuée dans le détecteur et non pas après la lampe ; le monochromateur

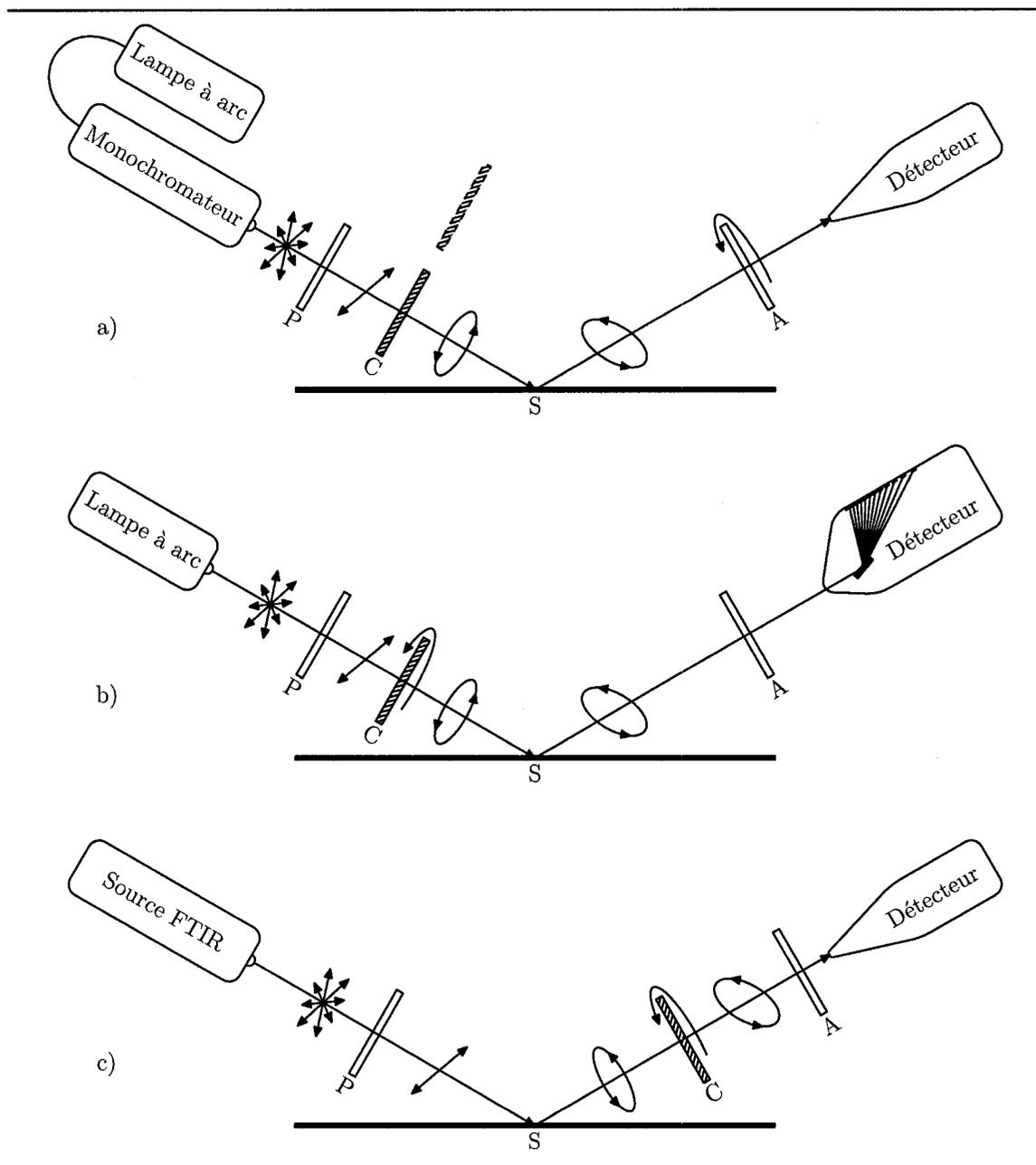


Figure 3.4 – Schémas des différents types d'ellipsomètres utilisés durant le projet : a) VASE : PCSA avec analyseur rotatif; b) M2000 : PCSA avec compensateur rotatif; c) IR-VASE : PCSA avec compensateur rotatif.

est alors constitué d'un réseau fixe qui diffracte la lumière sur une barrette de photodiodes. En dehors du fait que cette configuration procure un meilleur rejet de la lumière parasite (lumière ambiante, plasma), ce système permet l'acquisition rapide et simultanée des données sur tout le spectre, ce qui est un avantage considérable pour les mesures *in situ* en temps réel. L'inconvénient est que les longueurs d'onde sont fixes avec une résolution spectrale plus faible que celle obtenue avec le système VASE (monochromateur variable).

L'ellipsomètre IR-VASE à compensateur rotatif présente une configuration PSCA (compensateur placé après l'échantillon, voir fig. 3.4c) et est couplé avec une source FTIR (ABB Bomem, Inc, MB102) qui balaye le spectre infrarouge (IR : 2-30 μm) avec une résolution ajustable (1-64 cm^{-1}). D'un point de vue optique, cet appareil fournit le même type d'informations que les autres ellipsomètres RCE : épaisseur des couches minces, constantes optiques dans l'IR, rugosité de surface, anisotropie, dépolarisation, etc. Cependant, d'autres éléments caractéristiques de la région IR sont également présents sur les spectres, tels que les vibrations de liens chimiques, l'absorption de phonons, la concentration de dopants dans les semi-conducteurs et l'absorption de charges libres. Ceci permet un examen plus complet des matériaux couvrant non seulement le côté optique mais aussi les aspects chimiques et microstructuraux. Comparativement aux mesures en réflexion/transmission par FTIR, outre les avantages caractéristiques de l'ellipsométrie énoncés plus haut, l'IR-VASE présente une sensibilité accrue lors des mesures effectuées sur des couches ultraminces ($\leq 5 \text{ nm}$). De plus, la possibilité de prendre en compte toutes les caractéristiques des films dans le modèle optique facilite l'analyse quantitative de leur composition chimique. En particulier, la présence de franges d'interférence nécessitant l'utilisation d'une ligne de base (*baseline*) dans les spectres FTIR, ou l'absorption par des phonons optiques longitudinaux (effet Berreman) peuvent être aisément modélisés.

Une chambre à vide pouvant être montée sur l'ellipsomètre IR-VASE a été conçue pendant le projet. La chambre dispose d'un porte-substrat chauffant (20-300°C), de fenêtres de KBr transparentes dans l'IR, d'une base pour l'alignement, et d'un système de purge (N_2) et de pompage (pompe mécanique et trappe à azote liquide). Il a ainsi été possible d'effectuer des mesures IR-VASE *in situ* pendant le recuit et la désorption des échantillons (voir chapitre 7).

Quelques aspects pratiques sont à considérer lors des mesures IR-VASE. Ainsi, l'intensité de la source IR est plus faible que dans le cas des lampes émettant dans

le visible (VASE, M2000), et il est donc recommandé d'utiliser une taille de faisceau incident la plus large possible (maximum 1.3 cm, minimum ≈ 0.7 mm) pour optimiser le rapport signal/bruit. Ceci peut poser problème si l'on ne dispose que d'échantillons de petite taille ou avec une grande non-uniformité latérale. Une solution est de déposer sur des substrats métalliques avec un coefficient de réflexion élevé dans l'IR (or, argent, aluminium). Ce procédé est également applicable lorsque l'épaisseur des couches est faible (≤ 100 nm) et que les pics d'absorption sont difficilement visibles.

De plus, dans le cas de substrats transparents dans l'IR (silicium, germanium, verre, etc.), la réflexion de la face arrière du substrat est à prendre en compte et peuvent compliquer la modélisation. On peut éviter ce problème en augmentant la rugosité de la face arrière à l'aide d'une gravure au jet de sable (*sand blasting*). Notons cependant que les gaufres de silicium standards dont l'une des faces est dépolie sont partiellement réfléchissantes dans le lointain IR (≤ 1000 cm^{-1}), ce qui entraîne une dépolarisation de la lumière qu'on ne peut modéliser. Il est donc indispensable de sabler ces substrats avant dépôt.

3.2.3 Caractérisation de la porosité

Le moyen classique pour caractériser un matériau poreux est l'analyse de son isotherme d'adsorption.[†] Le principe est de soumettre le solide (adsorbant) à une vapeur ou un gaz (adsorbat : N_2 , Ar, CO_2 , etc.) à température fixe et de mesurer la quantité de gaz adsorbée à la surface des pores en fonction de la pression. Ainsi, si N est le nombre de moles de gaz adsorbé par gramme de solide, on a

$$N = \mathcal{F}\left(\frac{p}{p_0}\right)_{T,\text{gaz},\text{solide}} \quad (3.28)$$

où \mathcal{F} est une fonction, p la pression du gaz et p_0 la pression de vapeur à saturation. Dans le cadre de ce projet, nous avons obtenu les isothermes par des mesures ellipsométriques *in situ* juste après le dépôt des couches poreuses (voir chapitre 7). Nous avons introduit de l'éthanol dans la chambre de dépôt à différentes pressions et, avec le modèle optique approprié, déduit les épaisseurs et indices de réfraction effectif (n_{eff}), ceux-ci étant reliés au volume de liquide adsorbé (et donc N) par le modèle des milieux effectifs (voir section 3.2.1.2).

[†]La matière dans cette section provient essentiellement du livre de S. J. Gregg et K. S. W. Sing intitulé *Adsorption, surface area and porosity*.¹⁵³

Avant d'aller plus avant dans la description des isothermes, rappelons la nature des forces qui provoquent l'adsorption du gaz à la surface d'un solide. Elles sont en fait de deux sortes, l'une de type chimique (chimisorption) et l'autre physique (physisorption); les forces physiques intermoléculaires (van der Waals) se divisent encore en forces de dispersion et forces polaires, toutes les deux attractives. Les forces de dispersion sont présentes dans tous les solides et résultent des fluctuations de la densité électronique dans les molécules ou atomes. Les force polaires, spécifiques à certaines molécules, sont dues aux interactions des dipôles permanents présents dans ces molécules. Enfin, il faut ajouter la force de répulsion des nuages électroniques à courte distance. Ainsi, si l'on considère seulement les forces de dispersion et la force de répulsion, on obtient le potentiel approximé de Lennard-Jones (ϵ_{LJ}), de la forme

$$\epsilon_{LJ}(r) = -Cr^{-6} + Br^{-12} \quad (3.29)$$

où C et B sont des constantes correspondant respectivement aux termes d'attraction et de répulsion, et r est le rayon de la molécule. Plusieurs relations ont été proposées dans les années 1930 pour modéliser la constante C (par J. G. Kirkwood et A. Müller, F. London, etc.) et qui permettent en théorie de calculer le potentiel d'interaction sur une surface plane. Néanmoins, du fait des approximations et incertitudes (position des molécules sur la surface) ou encore de la complexité des surfaces réelles, on doit se limiter à des cas de figure simples. Notons aussi que les molécules de gaz peuvent non seulement recouvrir la surface du solide d'une monocouche, mais aussi se superposer les unes aux autres pour former un film multicouche, la force d'attraction diminuant à chaque couche (dans le cas où les forces dispersives sont les seules à intervenir).

Les isothermes d'adsorption sont partagées en cinq classes en fonction de leur forme, chaque profil correspondant à un type de solide (poreux ou non-poreux, nature des pores) et un type d'interaction gaz-solide (faible ou forte). Les pores sont classifiés suivant leur taille et consistent en trois types : les micropores, les mésopores et les macropores (voir tableau 3.3). Nous présentons à la figure 3.5 les cinq types d'isothermes « classiques », ainsi qu'un sixième plus rare correspondant à une adsorption par étapes. Dans la suite de cette section, nous nous focalisons sur les isothermes de type I et IV pour des matériaux microporeux et mésoporeux avec une forte interaction gaz-solide, qui sont les cas les plus proches de notre situation (couches poreuses de $\text{SiN}_x\text{:H}$, vapeur d'éthanol).

Tableau 3.3 – Classification des pores suivant leur largeur avec les isothermes correspondantes. Les isothermes de type III et V sont moins courantes que les autres et caractéristiques de faibles interactions adsorbant/adsorbat.¹⁵³

Type de pores	Type d'isotherme	Largeur des pores
Non-poreux	II (ou III)	—
Micropores	I (ou V)	moins de ≈ 2 nm
Mésopores	IV (ou V)	entre ≈ 2 et ≈ 50 nm
Macropores	III	plus de ≈ 50 nm

Dans le cas des solides mésoporeux, on peut expliquer la forme de l'isotherme de type IV ainsi : quand la pression relative ($p_r = p/p_0$) est faible, on voit une croissance rapide de N , due au recouvrement progressif de la surface des pores par une monocouche de molécules adsorbées ; N augmente ensuite lentement à mesure que des monocouches successives se déposent sur la première ; une seconde augmentation abrupte de N est observée à p_r plus élevée, correspondant au remplissage des pores par le phénomène de condensation capillaire et caractéristique des matériaux mésoporeux. On remarquera aussi la boucle d'hystérésis, avec la courbe d'adsorption plus basse que celle de désorption.

La condensation capillaire est directement reliée au fait qu'au dessus d'un ménisque de liquide, la pression de vapeur à l'équilibre p est inférieure à la pression de saturation p_0 , à température constante. Ainsi, dans un matériau mésoporeux, une fois les premières multicouches adsorbées à la surface des pores et le ménisque initial formé, la condensation et le remplissage des pores se produit à une pression inférieure à p_0 . Comme le rayon du ménisque n'est pas nécessairement le même pendant l'adsorption et la désorption — par exemple dans le cas d'un pore de forme cylindrique —, le remplissage et le vidage des pores ne suivent pas le même chemin, d'où la boucle d'hystérésis. La relation entre la pression dans le pore et le rayon du ménisque (r_m) est donnée par l'équation de Kelvin

$$\log(p_r) = \frac{-2\gamma V_L}{RT} \frac{1}{r_m}, \quad (3.30)$$

où γ et V_L sont respectivement la tension de surface et le volume molaire du liquide. Notons que r_m n'est pas rigoureusement égal au rayon du pore r_p , l'épaisseur du film

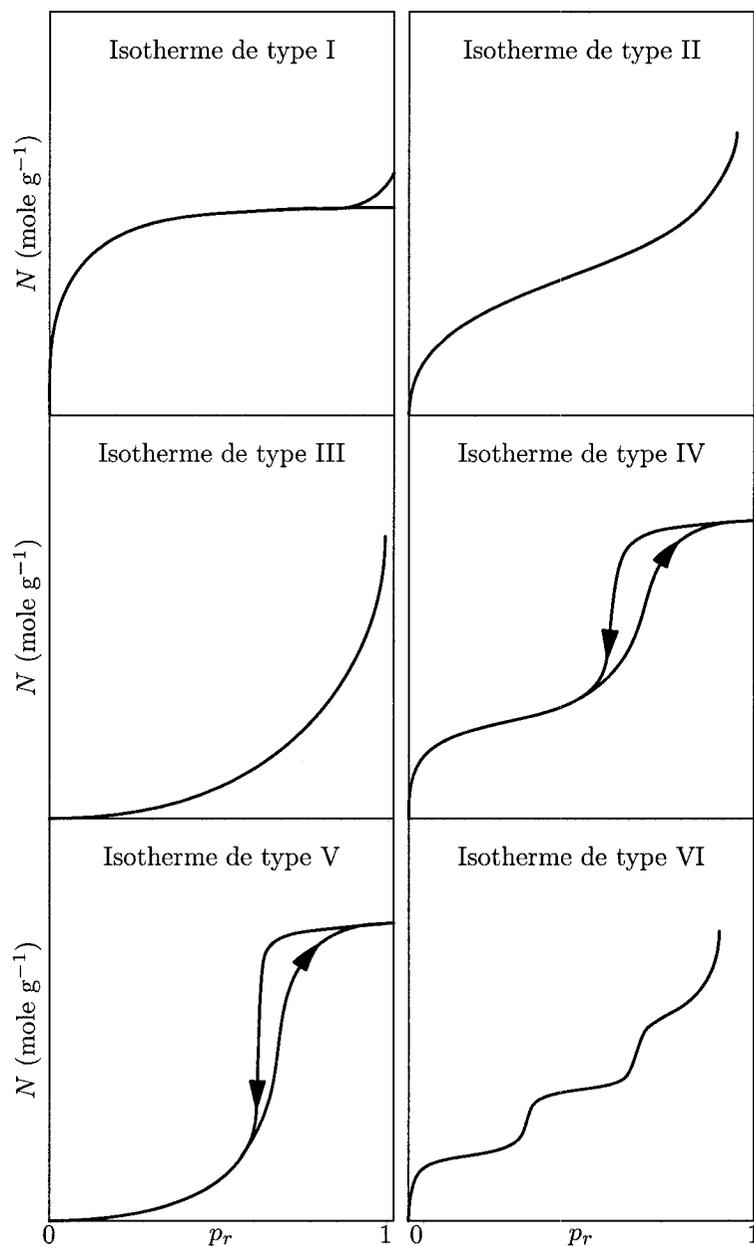


Figure 3.5 – Profils de différents types d'isotherme d'adsorption : (I) matériau microporeux; (II) matériau non-poreux; (III) matériau non-poreux ou macroporeux avec de faibles interactions gaz-solide; (IV) matériau mésoporeux; (V) matériau microporeux ou mésoporeux avec de faibles interactions gaz-solide; (VI) isotherme d'adsorption par étapes.¹⁵³

multicouche (t_f) adsorbé en surface devant être prise en compte : $r_p = r_m + t_f$.

L'équation 3.30 est valide pour des valeurs de r_m comprises entre 1 et 20 nm correspondant respectivement à des pressions relatives de 0.45 et 0.95 dans le cas de l'azote à 77°K. Plusieurs raisons rendent l'utilisation de l'équation de Kelvin impossible pour des valeurs de r_m inférieures à 1 nm : d'une part la notion de ménisque perd sa signification lorsque la largeur du pore devient comparable au diamètre des molécules ; d'autre part, la tension de surface et le volume molaire dévient de leurs valeurs standards, ce qui fausse l'évaluation de r_m ; enfin, la force de tension τ à la surface d'un ménisque est égale à

$$\tau = \frac{2\gamma}{r_m} = -\frac{RT}{V_L} \log(p_r), \quad (3.31)$$

et pour une pression p_r inférieure à ≈ 0.45 , τ dépasse la résistance à la tension du liquide (τ_0), ce qui conduit à l'évaporation de ce dernier. Ce phénomène est souvent visible sur les courbes de désorption à $p_r \approx 0.45$ et se traduit par une chute de N , pouvant mener à une évaluation erronée de la taille des pores.

Pour les matériaux microporeux ($r_m \leq 2$ nm), on observe une isotherme de type I (voir figure 3.5) avec les caractéristiques suivantes : une augmentation abrupte de N aux basses pressions, suivie d'une stagnation aux pressions plus élevées ; une boucle d'hystérésis peut éventuellement apparaître et se prolonger vers les basses pressions (non montrée à la figure 3.5) ; enfin, une brusque augmentation de N peut se produire près de $p_r = 1$. D'un point de vue classique, on peut expliquer la présence du plateau par l'incapacité d'adsorber plus d'une monocouche à la surface des pores, à cause de leur petite taille. Néanmoins, différentes études ont montré que le volume des micropores est totalement rempli à $p_r = 1$. Ainsi, R. G. Avery et J. D. F. Ramsay ont mesuré les isothermes de poudres à différentes étapes de leur compactage et ont montré que celles-ci suivent une évolution *continue* du type II (solide non-poreux) au type IV (mésoporeux), puis au type I (microporeux). Il semblerait donc qu'après le recouvrement de la surface du micropore par une monocouche de molécules, ce micropore se remplit par un processus différent de la superposition couche par couche observée sur une surface plane ou dans des pores plus grands. Ajoutons que le potentiel d'interaction à l'intérieur d'un micropore pour un matériau donné est plus grand que celui observé sur une surface plane de ce même matériau, à cause du recouvrement des potentiels issus des parois opposées. Cet effet est plus prononcé

dans les pores en forme de cylindre plutôt qu'en forme de fente.

Une multitude de modèles ont vu le jour durant ces cinquante dernières années, basés soit sur des observations expérimentales, soit sur des principes thermodynamiques ou statistiques, et permettant d'obtenir de l'information sur la morphologie des pores à partir des isothermes mesurées. Pour la caractérisation des micropores, les modèles les plus communs sont ceux de Dubinin-Radushkevich (DR) et Dubinin-Stoeckli (DS) qui sont essentiellement phénoménologiques,¹⁵⁴ ceux basés sur la théorie de densité fonctionnelle (DFT, *Density Functional Theory*),¹⁵⁵ ou encore ceux de Horvath-Kawazoe (HK) pour les pores en fente et Saito-Foley (SF) pour les pores cylindriques.¹⁵⁶ Une comparaison entre certains de ces modèles est proposée par D. L. Valladares *et al.*,¹⁵⁷ qui montre les défaillances propres à chacun d'eux. D'autre part, un article plus récent de J. C. Groen *et al.* énonce les difficultés pouvant survenir dans l'interprétation des isothermes et menant à des conclusions erronées.¹⁵⁸

Le modèle DR est celui que nous avons utilisé pour l'analyse des micropores dans les couches de $\text{SiN}_x\text{:H}$ (voir chapitre 7) parce qu'outre sa simplicité, il reproduit la forme des isothermes de façon correcte sur un large domaine de pression ($10^{-5} < p_r < 10^{-2}$) et donne des valeurs relativement fiables de taille des pores. Ce modèle est relié à la notion de potentiel d'adsorption (\mathcal{A}) — à ne pas confondre avec le potentiel d'interaction entre le solide et les molécules de gaz — développé par Polanyi au début du siècle précédent, qui peut s'écrire sous la forme

$$\mathcal{A} = -\Delta G = RT \log\left(\frac{1}{p_r}\right), \quad (3.32)$$

où G est l'énergie libre de Gibbs. D'après M. M. Dubinin, le degré de remplissage du micropore est fonction de \mathcal{A}

$$\frac{V}{V_0} = \mathcal{F}\left(\frac{\mathcal{A}}{\beta}\right), \quad (3.33)$$

où V_0 est le volume total du micropore, V le volume rempli par l'adsorbat et β le coefficient d'affinité caractéristique de l'adsorbat. On peut voir β comme un facteur correctif pour chaque type d'adsorbat, M. M. Dubinin ayant choisi le benzène ($\beta = 1$) comme standard.

Une autre supposition de ce modèle est que la distribution de taille des pores est

Gaussienne, d'où il résulte que

$$\frac{V}{V_0} = \exp\left[-g\left(\frac{\mathcal{A}}{\beta}\right)^2\right], \quad (3.34)$$

où g exprime l'élargissement de la Gaussienne. En combinant les équations 3.32 et 3.34, on obtient

$$\frac{V}{V_0} = \exp\left\{-\frac{g}{\beta^2}\left[RT \log\left(\frac{1}{p_r}\right)\right]^2\right\}, \quad (3.35)$$

que l'on peut aussi exprimer sous la forme

$$\log_{10}(V) = \log_{10}(V_0) - \mathbb{B}\left(\frac{T}{\beta}\right)^2 \log_{10}^2(1/p_r), \text{ avec } \mathbb{B} = 2.303 \frac{R^2}{g}, \quad (3.36)$$

\mathbb{B} étant appelé la constante structurale de l'absorbant. Ainsi, en prenant les valeurs expérimentales de l'isotherme et en traçant $\log_{10}(V)$ en fonction de $\log_{10}^2(1/p_r)$, on devrait d'après ce modèle obtenir une droite, dont la valeur à l'origine donne le volume total des micropores, la pente indiquant la valeur de \mathbb{B} . Dans certains cas cependant, le tracé n'est pas linéaire mais légèrement concave ou convexe, ce qui a mené M. M. Dubinin et V. A. Astakhov à introduire une distribution des pores de Weibull, plus générale que la précédente,

$$\frac{V}{V_0} = \exp\left[-\left(\frac{\mathcal{A}}{\mathcal{E}}\right)^m\right], \text{ avec } \mathcal{E} = \beta\mathcal{E}_0, \quad (3.37)$$

où \mathcal{E} est l'énergie d'absorption, \mathcal{E}_0 l'énergie caractéristique de l'adsorbant et m un entier que l'on peut ajuster pour adapter la fonction aux valeurs expérimentales.

Enfin, à partir de mesures de diffusion des rayons X à faibles angles sur des carbones poreux, une relation empirique entre \mathcal{E}_0 et la largeur moyenne des micropores L a été établie. On l'appelle la relation de Dubinin-Stoeckli et on en trouve plusieurs formes dans la littérature,^{159,160} entre autres

$$L/2 \text{ (nm)} = K/\mathcal{E}_0 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}, \quad 12 \leq K \leq 14 \text{ (kJ)}, \quad (3.38)$$

$$\text{ou } L \text{ (nm)} = \frac{10.8}{\mathcal{E}_0 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)} - 11.4}. \quad (3.39)$$

3.2.4 Techniques complémentaires

En plus des analyses optiques par ellipsométrie (voir section 3.2.2), et parce que cette technique est une méthode de mesure indirecte, on utilise généralement des techniques de caractérisation complémentaires pour d'une part confirmer les résultats et valider le modèle ellipsométrique, et d'autre part obtenir des informations additionnelles sur la nature des couches minces. Ainsi, les techniques de microscopie à force atomique (AFM, *Atomic Force Microscopy*, Multimode Nanoscope, Digital Instruments), microscopie électronique à balayage (SEM, *Scanning electron microscopy*, XP DualBeam 235, FEI Company) et microscopie électronique en transmission (TEM, *Transmission electron microscopy*, Philips CM-30) ont été utilisées pour les études de microstructure en surface et en profondeur au cours du projet. La composition chimique des films a aussi été analysée par détection de recul élastique (ERD, *Elastic Recoil Detection*) et spectroscopie des photoélectrons à rayons X (XPS, *X-ray Photon Spectroscopy*, Escalab 3MKII, VG Scientific). Certaines propriétés spécifiques des couches ont été évaluées à l'aide d'autres techniques : spectrophotométrie pour les mesures précises d'absorption optique (Lambda 19, Perkin Elmer), spectroscopie Raman pour les mesures de photoluminescence (Renishaw, RM3000), nanoindentations ou nanorayures pour les propriétés mécaniques (Triboindenter, Hysitron, Inc.). Enfin, la performance en transmission des filtres optiques a été systématiquement évaluée par spectrophotométrie (Lambda 19, Perkin Elmer). On trouvera dans la partie « Méthodologie expérimentale » des articles les conditions d'utilisation pour chacun des appareils (voir prochains chapitres).

CHAPITRE 4

ALLIAGES DE NITRURE DE SILICIUM PAR PLASMA RF PULSÉ

4.1 Présentation de l'article

L'article inclus dans ce chapitre traite de la possibilité de déposer des couches minces de $\text{SiN}_x\text{:H}$, avec x ajustable à volonté, par le biais d'un plasma RF pulsé dont on fait varier le facteur d'utilisation D_C . C'est donc le changement de composition chimique qui est visé ici, alors que les articles des prochains chapitres sont focalisés sur l'aspect microstructural des revêtements.

L'idée d'employer D_C comme paramètre permettant de contrôler la composition des couches trouve son origine dans des résultats préliminaires présentés à la figure 4.1. À cette étape du projet, l'objectif était d'avoir une vision globale des capacités du système, en faisant varier les différents paramètres de dépôt sur la plus grande gamme possible et en observant les effets sur les propriétés optiques des couches. Ainsi, la figure 4.1 montre la variation de l'indice de réfraction des couches en fonction de $|V_B|$ et P_{MW} dans des plasmas MW, RF, et double fréquence MW/RF. On observe que n varie entre 1.6 et 1.9 dans le cas des plasmas MW et MW/RF — sujet du chapitre 5 —, alors qu'il peut atteindre des valeurs plus élevées (jusqu'à 2.9) pour un plasma en mode RF ($P_{\text{MW}} = 0 \text{ W}$) et pour de faibles valeurs de $|V_B|$. Ceci suggère qu'il est possible de déposer des couches de $\text{SiN}_x\text{:H}$ riches en silicium simplement en ajustant un paramètre du plasma tout en gardant le mélange gazeux SiH_4/N_2 inchangé. Qualitativement, la raison de ce changement de composition chimique est la diminution de l'énergie fournie au plasma, menant à une plus faible fragmentation de l'azote par rapport au silane et donc à un appauvrissement en radicaux d'azote de la phase gazeuse (voir l'article pour plus de détails).

L'utilisation du potentiel d'autopolarisation pour contrôler la stœchiométrie des couches présente cependant plusieurs inconvénients :

- la difficulté d'allumer et de maintenir une décharge stable à faible $|V_B|$;
- la variation systématique de $|V_B|$ pendant les dépôts à puissance P_{RF} fixe, donnant lieu à une erreur relative plus grande pour de faibles valeurs de $|V_B|$, et pouvant causer des changements involontaires dans les propriétés des films.

Les plasmas pulsés permettent de résoudre ces problèmes. En effet, puisque c'est la

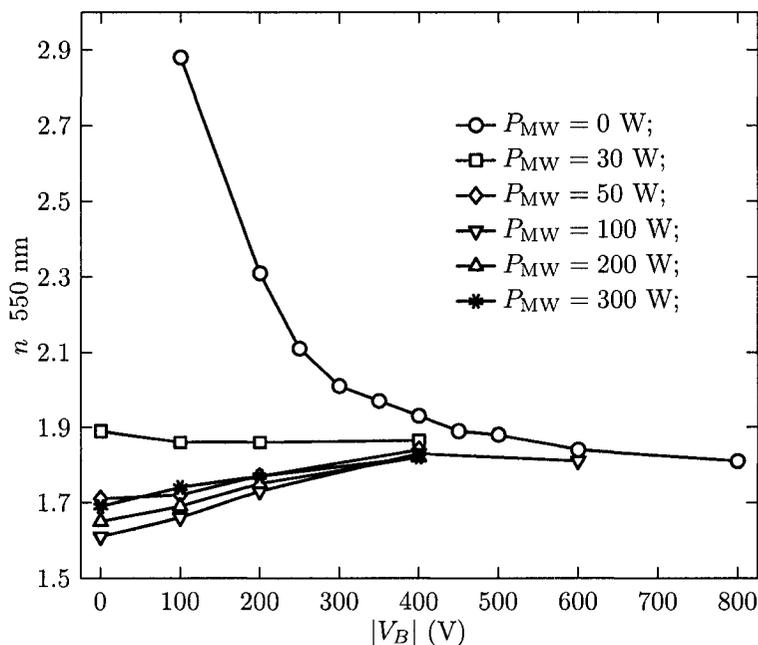


Figure 4.1 – Indice de réfraction en fonction du potentiel d'autopolarisation en mode double fréquence : (○) $P_{MW} = 0$ W; (□) $P_{MW} = 30$ W; (◇) $P_{MW} = 50$ W; (▽) $P_{MW} = 100$ W; (△) $P_{MW} = 200$ W; (*) $P_{MW} = 300$ W.

quantité d'énergie fournie au plasma qui semble être le critère prépondérant, il semble plus approprié de jouer non pas sur l'amplitude de $|V_B|$, mais plutôt de pulser le signal en gardant $|V_B|$ fixe et en ajustant D_C , c'est-à-dire le temps pendant lequel $|V_B|$ est appliqué dans un cycle.

Cette méthode présente d'autres avantages décrits dans l'article. Deux applications optiques potentielles sont montrées, à savoir les filtres multicouches fonctionnant dans l'infrarouge déposés à basse température ($T \leq 100^\circ\text{C}$) sur substrats polymériques, et les superréseaux aux propriétés photoluminescentes. Pour plus d'information sur la conception des filtres optiques, le lecteur peut se reporter aux références [161] et [68].

4.2 Article 1 : “Pulsed rf pecvd of a-SiN_x:H alloys: film properties, growth mechanism and applications”

Status: This article is in press in *Journal of Applied Physics*, 2006.

Authors: Richard Vernhes, Oleg Zabeida, Jolanta E. Klemberg-Sapieha, and Ludvik

Martinu.

Abstract: In this work, we propose an original process of fabricating a-SiN_x:H alloys by pulsing the radiofrequency (RF) signal in a low pressure plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) system. The characteristics of the films can be controlled simply by adjusting the duty cycle of the pulsed RF power, while keeping the N₂/SiH₄ gas mixture constant. Spectroscopic ellipsometric analysis in the UV-VIS-NIR and FIR ranges, atomic force microscopy, and elastic recoil detection reveal strong variations in the optical properties ($1.88 \leq n \leq 2.75$, $10^{-4} \leq k \leq 5 \times 10^{-2}$ at 550 nm), optical gap ($4.01 \text{ eV} \geq E_g \geq 1.95 \text{ eV}$), microstructural characteristics ($1.3 \text{ nm} \leq \text{surface roughness} \leq 8.3 \text{ nm}$), and chemical composition ($0.47 \leq x \leq 1.35$) of the coatings as a function of duty cycle. This behavior is interpreted in terms of radical concentration changes in the gas phase, as well as of variation in the average ion bombardment energy at the film surface, leading to modifications of both chemical and physical mechanisms that sustain the film growth. Using the control of duty cycle, we fabricated two types of a-SiN_x:H -based thin film devices, namely (i) a model Fabry-Perot optical filter deposited on a plastic substrate, and (ii) a superlattice structure displaying a photoluminescence signal four times as large as the reference single layer. These two examples of applications point out the main advantages of this pulsed RF PECVD process, in particular low deposition temperature, reproducibility, versatility and ease of use.

4.2.1 Introduction

Amorphous silicon nitride is a versatile material widely employed in many fields: gate dielectric films or encapsulation layers in integrated circuits,^{33,162} masks in lithography processes,¹⁶³ membranes in microelectromechanical devices,^{39,164} optical filters requiring intermediate refractive index layers,¹⁶⁵ etc. For most of these applications, the fabrication of nearly stoichiometric Si₃N₄ thin films with precisely controlled chemical properties (Si/N ratio, defect concentration, hydrogen content) is critical for obtaining required physical characteristics, such as appropriate band structure in the case of transistors, low mechanical stress for masks and membranes, or low extinction coefficient for optical devices.^{43,63,66}

Aside from these traditional applications, new trends have emerged involving the

use of off-stoichiometric Si-rich SiN_x alloys. This includes, for instance, passivating layers and antireflective coatings for solar cells,^{48,166} phase-shifting masks for deep UV lithography,¹⁶⁷ or waveguides for ring resonators in integrated optics.⁴⁷ Many research groups are also interested by the photoluminescence and electroluminescence properties of SiN_x -based superlattice structures for light emitting devices.^{168–171} In this context, it becomes desirable to employ a fabrication process that facilitates deposition of SiN_x films with a wide range of nitrogen contents (x), allowing for tailoring the film properties.

Several techniques are available for such purpose: (i) sputtering of a silicon target in various nitrogen or ammonia-containing environments is a well-known process for the fabrication of stoichiometric or Si-rich SiN_x films;^{172,173} (ii) chemical vapor deposition (CVD), and (iii) plasma-enhanced CVD (PECVD) systems are also frequently used, while the nitrogen content in the coatings is controlled by appropriate gas mixture composition.^{63,66,134,137,174,175}

In our previous work, we demonstrated a possibility to vary x and the porosity of PECVD a- $\text{SiN}_x\text{:H}$ films by adjusting the substrate bias voltage, V_B , applied to the radiofrequency (RF) electrode, leading to refractive indices ranging from 1.9 ($V_B = -400$ V) to 2.9 ($V_B = -100$ V) at 550 nm.¹⁷⁶ This method is attractive, first because of its simplicity, second because V_B can be changed much faster than the gas composition, leading to a more responsive deposition system. However, there are also drawbacks due to a fact that plasma can become unstable at very low V_B values. Moreover, at a fixed RF power, a drift of V_B is often observed during deposition, which may cause involuntary variations in the film properties. These issues therefore motivate the search for a more controllable plasma parameter.

In this study, we show that a- $\text{SiN}_x\text{:H}$ films with x ranging from 0.3 to 1.3 can be obtained in a pulsed RF PECVD process with a fixed N_2/SiH_4 gas mixture. Although pulsed plasmas are increasingly employed because of the superior film quality they provide, we demonstrate that they can also be used to tailor the chemical composition of the coatings, simply by adjusting the duty cycle of the pulsed RF signal. Hence, we can combine this aspect with the advantages specific to pulsed plasma processes, namely:

- reduced particle formation in the gas phase, leading to smoother and higher quality films;¹⁷⁷

- higher deposition rate for a comparable energy consumption, or lower energy consumption for a similar amount of deposited material,^{178,179}
- lower heating of the substrate due to lower average power, allowing one to coat temperature sensitive materials such as plastics,⁴⁹
- lower mechanical stress with enhanced film adhesion to the substrates.¹⁸⁰

The first part of this work (sections 4.2.3.1 and 4.2.3.2) is devoted to the optical, microstructural and chemical characterization of the a-SiN_x:H alloys using spectroscopic ellipsometry (SE), atomic force microscopy (AFM) and elastic recoil detection (ERD). The dielectric function of the films is calculated in the ultraviolet-visible-near infrared (UV-VIS-NIR) range as well as in the far infrared (FIR) region, leading to a deep insight into the material properties. In the second part (section 4.2.3.3), we propose a growth mechanism based on the interplay of various gas phase and surface phenomena, that allows one to interpret the observed evolution of the optical constants, deposition rate, microstructure and chemical bonding as a function of the duty cycle. In the last part (section 4.2.3.4), we present two practical optical applications that underline potential use of the deposition technique: (*i*) a high quality 29-layer a-SiN_x:H based Fabry-Perot filter is deposited on a polycarbonate slide without degradation of the substrate, demonstrating the low operating temperature and the reproducibility of the process; (*ii*) a superlattice structure is fabricated and its photoluminescence properties are evaluated, showing specific advantages of this deposition technique such as versatility and ease of use.

4.2.2 Experimental methodology

a-SiN_x:H films were deposited in a PECVD system described in more detail elsewhere.¹⁷⁶ Although the system could operate in both radiofrequency and microwave plasma modes, we only used the RF source in this study. The maximum RF power (P_{RF}) and bias voltage (V_B) were fixed to 50 W and -400 V, respectively. The signal provided by the RF power supply (Advanced Energy RX600, 13.56 MHz) was either continuous or pulsed, using a function generator (Hewlett Packard 3314A). The pulsing frequency was fixed to 60 Hz, while the time on/time off ($t_{\text{on}}/t_{\text{off}}$) ratio was varied. The duty cycle is defined as $D_C = t_{\text{on}}/(t_{\text{on}} + t_{\text{off}})$, and it could be continuously varied from 5 to 95%.

Nitrogen and silane were used as reactive gases with a partial pressure ratio of $N_2/SiH_4 = 4.5$. The base pressure in the turbomolecularly pumped system was below 10^{-5} Torr, and the working pressure was 40 mTorr.

Single a-SiN_x:H films employed for the chemical and microstructural characterizations were deposited on standard <100> silicon substrates. Film deposition times were adjusted with respect to the deposition rates so that the total thickness for each coating was close to 1 μ m. This ensures that microstructural characteristics of the films only depend on D_C , and not on the film thickness. Multilayer optical filters and superlattice structures were deposited on optical grade 2.6 mm thick polycarbonate slides and silicon substrates, respectively.

Film characteristics such as optical properties in the UV-VIS-NIR and FIR regions, optical gap, film thickness, and surface roughness were obtained by SE analysis. Two rotating compensator ellipsometers (RCE) were used in this study, one operating in a wavelength range of 246-1650 nm at a fixed angle of incidence of 75° (M2000, J. A. Woollam Co., Inc.), the other one working in a wavenumber range of 300-7000 cm^{-1} at variable angles of incidence (IR-VASE, J. A. Woollam Co., Inc.). Ellipsometric spectra (Ψ , Δ) measured with the IR-VASE were acquired at 40°, 50° and 60° and with a spectral resolution of 16 cm^{-1} .

Films were modeled by a bulk homogeneous layer with a thin surface roughness. The dielectric function of the bulk ($\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$) in the UV-VIS-NIR region was parameterized using the Tauc-Lorentz (TL) expression developed by Jellison *et al.*^{149,150,181}:

$$\begin{aligned} \epsilon_{2TL} &= \frac{AE_0C(E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2E^2} \frac{1}{E}, & E > E_g \\ \epsilon_{2TL} &= 0, & E \leq E_g, \end{aligned} \quad (4.1)$$

where the peak transition energy E_0 (maximum of ϵ_{2TL}), the broadening C , the optical band edge E_g , and A are fitted parameters. The real part of the dielectric function (ϵ_{1TL}) was calculated from ϵ_{2TL} using the Kramers-Kronig integration of Eq. 4.1. Gaussian oscillators were added to ϵ_{2TL} in the FIR region in order to model the absorption bands due to chemical bondings. The roughness layer was modeled using the Bruggeman effective medium approximation with 50% silicon nitride and 50% void.¹⁴⁴

In order to estimate the validity of the optical models, we also calculated the

dielectric function using point by point (PBP) fits. In this method, $\epsilon_{1\text{PBP}}$ and $\epsilon_{2\text{PBP}}$ are drawn directly from each pair of Ψ and Δ points, granting that the thickness of the layers (evaluated from the TL fits) is known. The convergence of ϵ_{TL} and ϵ_{PBP} determined the accuracy of the models.

Surface morphology of the films was assessed by AFM (Multimode Nanoscope, Digital Instruments) in the contact mode using a silicon nitride tip. Elemental composition was obtained by ERD using a beam of $^{63}\text{Cu}^{8+}$ ions accelerated at 40 MeV and hitting the surface of the films at an angle of 15° .⁵⁶ Optical reflection of the filter was measured with a double beam spectrophotometer (Lambda 19, Perkin Elmer) in a wavelength range from 600 to 2000 nm. Photoluminescence (PL) measurements were performed using a Raman spectrometer (Renishaw, RM3000) featured with an argon laser source (514.5 nm) and coupled with an optical microscope (Leica, magnification: 50, numerical aperture: 0.55).

4.2.3 Results and discussion

4.2.3.1 Effect of D_C on the optical properties and film morphology

A set of a-SiN_x:H films was deposited in continuous and pulsed RF plasmas. The energy provided to the plasma was varied by adjusting D_C , while P_{RF} and V_B during t_{on} were kept constant. In Fig. 4.2, we show the dielectric functions obtained for each sample from SE measurements in the UV-VIS-NIR region, using both the Tauc-Lorentz model and the point by point fit. The values obtained by Philipp for standard CVD hydrogen-free stoichiometric Si₃N₄ are also indicated for comparison.¹⁸² As expected from the literature, the values from the TL expression match well those of the PBP fit, demonstrating the validity of this model. In the continuous mode and for high D_C (80% and 60%), the ϵ_1 and ϵ_2 values are close to those of stoichiometric Si₃N₄. As D_C is decreased, the ϵ_1 and ϵ_2 amplitudes increase, and the E_g and E_0 values are red shifted towards those of amorphous silicon ($E_g \approx 1.5$ eV, $E_0 \approx 3.7$ eV).¹⁸³

Fig. 4.3 presents the physical parameters obtained from the TL model, namely the optical constants (n , k) at 550 nm, the optical band gap (E_g), the deposition rate (r_D) and the thickness of the top layer roughness. According to Eq. 4.1, films with $E_g > 2.25$ eV should be non-absorbing ($k = 0$) at 550 nm. However, since the uncertainty in k is close to 10^{-4} with our ellipsometric measurements, we fixed $k = 10^{-4}$ for these films (Fig. 4.3a). r_D was calculated by dividing the film thickness

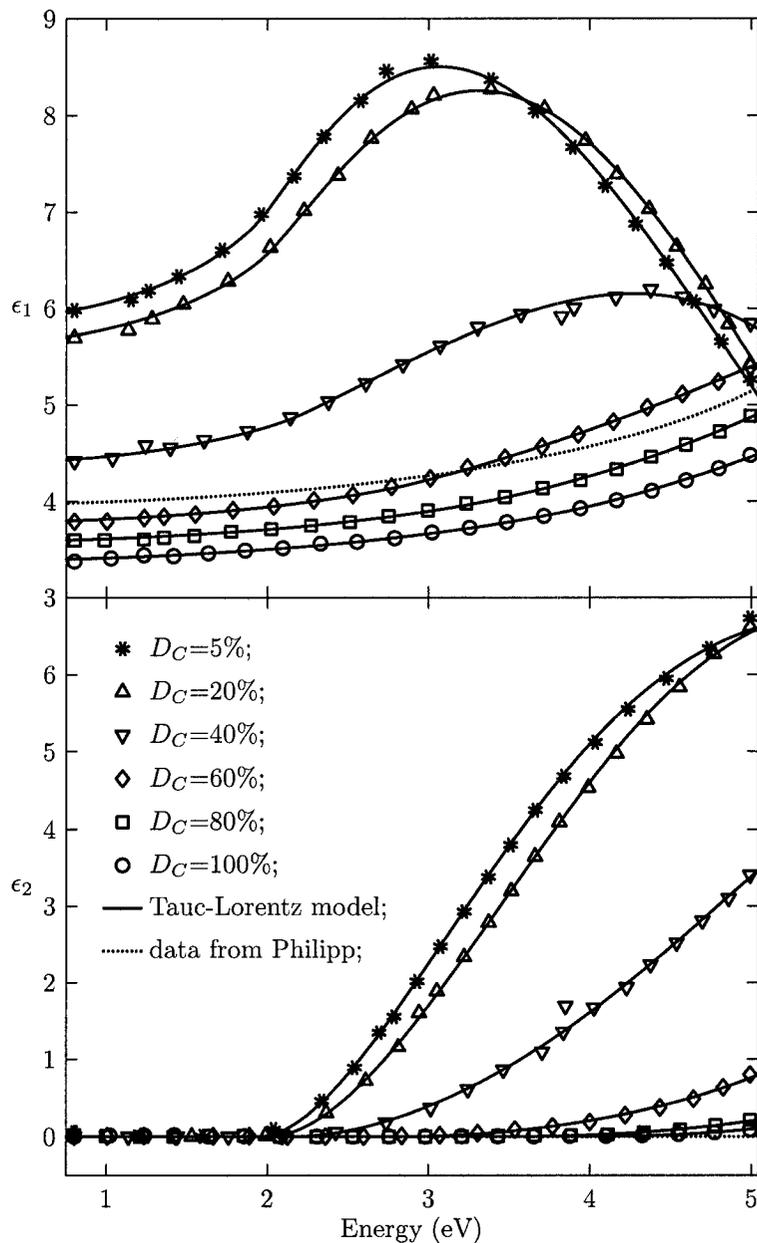


Figure 4.2 – Dielectric functions calculated from PBP fits for films deposited at various D_C : (\circ) continuous mode; (\square) 80%; (\diamond) 60%; (∇) 40%; (Δ) 20%; ($*$) 5%. Lines represent the fitted values obtained from the Tauc-Lorentz model. Values from Philipp¹⁸² for standard Si_3N_4 are also displayed for comparison (.....).

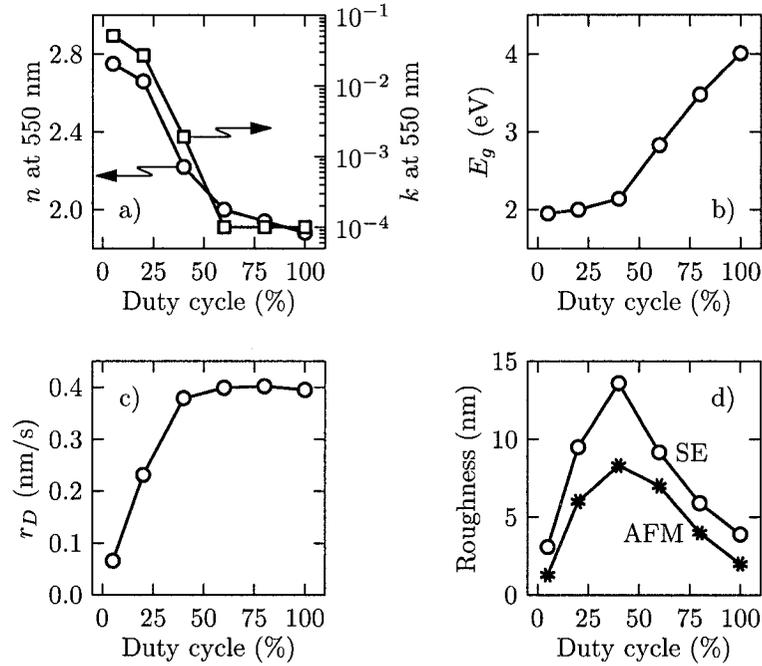


Figure 4.3 – Film parameters obtained from the optical model. Optical constants and optical gap are derived from the Tauc-Lorentz expression. Surface roughness from the optical model (\circ) is compared with that from AFM measurements ($*$).

by the deposition time.

The surface morphology of each sample was evaluated by AFM (Fig. 4.4), and the root mean squared (RMS) roughness calculated from the micrographs is displayed in Fig. 4.3d. One can observe that the values obtained by AFM are systematically lower than those obtained by SE. This is related to the fact that AFM only probes the surface, while the roughness layer in the optical model represents both the surface roughness and the region of lower density below the surface. Additionally, the surface roughness evaluated by AFM is generally underestimated due to a finite size of the tip.¹⁸⁴

In the continuous mode ($D_C = 100\%$), the n value yielded 1.88 at 2.25 eV (550 nm) (see Fig. 4.3a), which is lower than the value obtained for stoichiometric Si_3N_4 ($n = 2.02$).¹⁸² According to the literature, this may be explained first by the presence of amine groups (N–H bonds) in the films (see below for chemical characterization),^{129,131} and second by the incorporation of voids in the microstructure, as described in the structure zone model (zones 1 and T).⁹² Similarly, E_g (see Fig. 4.3b)

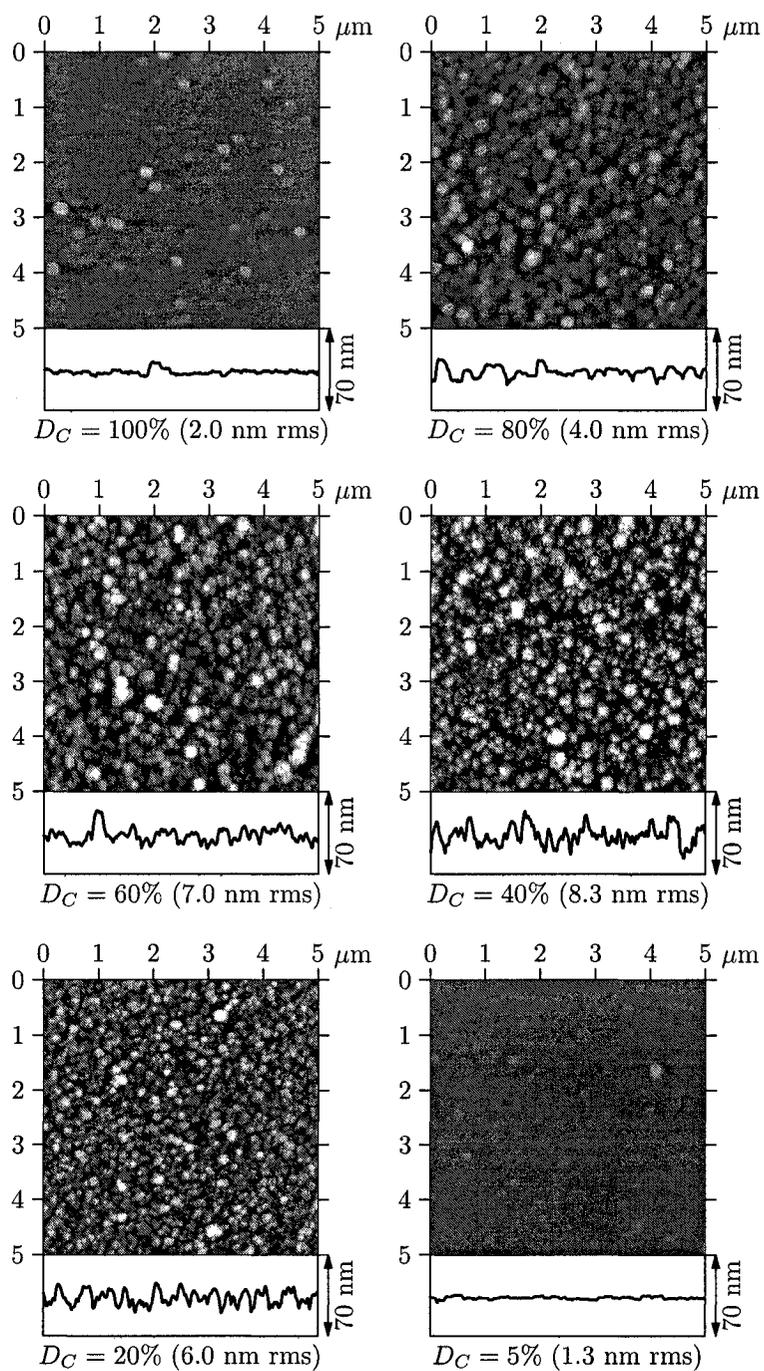


Figure 4.4 – AFM micrographs with corresponding RMS roughness thicknesses for films deposited at various D_C .

was found to be lower ($E_g = 4.01$ eV) than that of stoichiometric Si_3N_4 ($E_g = 5.26$ eV, data from [182] fitted with the TL model). This can be related to the presence of Si–H groups in the films, generating electronic states close to the top of the valence band and thus reducing E_g .¹³⁰ In addition, the deposition rate ($r_D \approx 4$ Å/s) is in the typical range of PECVD processes, and the RMS roughness is low (2 nm, see Fig. 4.4).

As D_C is reduced from 100% to 5%, the parameters shown in Fig. 4.3 display dramatic changes: n and k continuously increase to 2.75 and 5×10^{-2} respectively, while E_g decreases to 1.95 eV, suggesting a progressive decrease of the nitrogen content in the films; r_D remains nearly constant for $100\% \geq D_C \geq 40\%$, and it drops rapidly to 0.07 Å/s as D_C is decreased to 5%. Finally, the surface roughness increases for $100\% \geq D_C \geq 40\%$ and then decreases for $40\% \geq D_C \geq 5\%$, indicating changes in the film microstructure. This is confirmed by AFM micrographs (Fig. 4.4) that exhibit a more contrasted surface topology as D_C is decreased from 100% to 40%, with the formation of globular asperities. When D_C is further reduced from 40% to 5%, the surface flattens until it reaches nearly the same appearance as in the continuous mode.

4.2.3.2 Effect of D_C on the chemical structure and composition

ERD analysis of the coatings reveals the evolution of chemical composition as a function of D_C (see Table 4.1). As expected from optical measurements, the N concentration continuously decreases as D_C decreases, while the Si concentration remains nearly constant for $100\% \geq D_C \geq 40\%$, and then increases for $D_C \leq 40\%$. This leads to lower N/Si ratios at lower D_C , in agreement with the increase of n and k , and the decrease of E_g observed in section 4.2.3.1. At $D_C = 100\%$, the H concentration (14%) is in the typical range for a-SiN_x:H films fabricated by PECVD using nitrogen and silane precursors.^{63,119} For $100\% \geq D_C \geq 40\%$, the hydrogen concentration rises to 23%, and then remains constant for $40\% \geq D_C \geq 5\%$. Contamination is low in all a-SiN_x:H films, with C concentration below 0.1% and O concentration below 1%.

The film chemical structure was investigated by performing SE measurements in the far infrared range. We calculated the dielectric functions using PBP fits and the results are presented in Fig. 4.5. Similarly to what we observed in Fig. 4.2, ϵ_1 is progressively shifted upwards as the films are depleted in N. The following absorption modes were identified in the ϵ_2 spectra: Si–N symmetric stretching (≈ 460 cm⁻¹), Si–N asymmetric stretching (≈ 840 cm⁻¹), N–H bending (≈ 1170 cm⁻¹), Si–H stretching (≈ 2200 cm⁻¹) and N–H stretching (≈ 3300 cm⁻¹). The shoulder at ≈ 3150 cm⁻¹ is

Table 4.1 – Atomic concentrations and N/Si ratios for a-SiN_x:H alloys deposited at various D_C , determined from ERD measurements.

D_C (%)	Si (%)	N (%)	H (%)	C (%)	O (%)	N/Si
100	36.52	49.12	13.99	0.05	0.33	1.35
60	34.61	43.50	21.69	0.03	0.16	1.26
40	39.46	36.60	23.00	0.05	0.89	0.93
5	52.01	24.62	23.03	0.02	0.31	0.47

assigned to N(-H)₂ groups, as well as the small peak at 1550 cm⁻¹ [N(-H)₂ scissors bending]. One may observe that the Si-N and Si-H stretching bands are shifted towards higher wavenumbers when D_C is decreased, which reveals modifications in the chemical environment of these bondings. Peak intensities also display important variation, as interpreted below. It should be mentioned that the peak at 3000 cm⁻¹ for $D_C = 5\%$ could be an artifact from the PBP fit.

In order to draw more information from the Ψ and Δ spectra, we built an optical model consisting of the previous TL expression (modeling ϵ_1), plus 9 Gaussian oscillators to represent the absorption bands observed in ϵ_2 . Each oscillator was attributed to a specific chemical bond or group, in agreement with data from the literature, as shown in Table 4.2. Position, amplitude and width of the Gaussians were fitted, as well as the film thickness, in order to match experimental Ψ and Δ spectra. An example of fitted parameters for a a-SiN₂:H film deposited in the continuous mode is presented in Table 4.2. Uncertainties remain small for all parameters, demonstrating that the fit process using 9 oscillators is successful. The resulting deconvolution of ϵ_1 and ϵ_2 shown in Fig. 4.6 is in good agreement with data from the PBP fit, thus supporting the validity of the optical model.

In Fig. 4.7, we present the deconvolution results, namely the variation of the area and position of the Gaussian oscillators as a function of D_C . As expected, the area of the Si-N oscillator #1 decreases as D_C is lowered from 80% to 5%, due to the nitrogen depletion in the films (Fig. 4.7a), in agreement with the ERD results in Table 4.1. Its position is shifted to lower wavenumbers, which appears to be a general trend for most of the absorption bands. According to the literature,^{20,185} this phenomenon is related to the progressive rise of the number of Si atoms in the local environment of N atoms, the decrease of the number of N-H groups, and the increase of the number of Si-H groups (see Figs. 4.7e-i and text below).

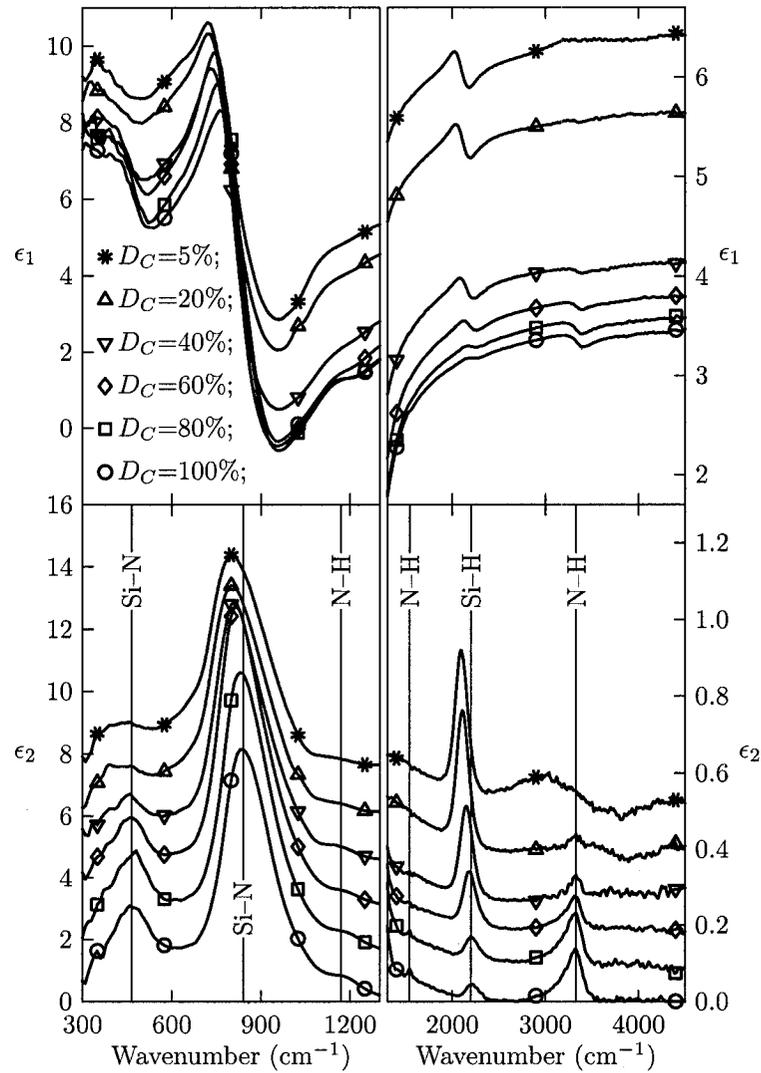


Figure 4.5 – Dielectric functions calculated from PBP fits for films deposited at various D_C : (\circ) continuous mode; (\square) 80%; (\diamond) 60%; (∇) 40%; (Δ) 20%; ($*$) 5%. ϵ_2 values are shifted upwards for clarity.

Table 4.2 – Characteristics of Gaussian oscillators used for the deconvolution of ϵ_2 . Position, amplitude and width values of oscillators were obtained for a a-SiN_x:H film deposited at $D_C = 100\%$.

Oscillator #	Bond	Mode	Group	Position cm ⁻¹	Amplitude	Width cm ⁻¹	Reference
1	Si-N	sym. stretching	N(-Si) ₃	458±1	2.96±0.04	179±3	[134, 185]
2	Si-H	wag-rocking	N ₃ Si-H	630 [†]	1.23±0.027	125 [†]	[134, 185, 186]
3	Si-N	asym. stretching	N(-Si) ₃	841±2	8.13±0.08	179±2	[134, 185, 187]
4	Si-N	asym. stretching	N(-Si) ₂	996±5	1.60±0.11	152±10	[187]
5	N-H	bending	Si ₂ N-H	1164±4	(7.70±0.26)×10 ⁻¹	160±6	[20, 134, 188]
6	N-H	scissor bending	SiN(-H) ₂	1547±3	(2.02±0.23)×10 ⁻²	48±7	[20, 134]
7	Si-H	stretching	N ₃ Si-H	2222±4	(3.91±0.21)×10 ⁻²	155±10	[134, 185, 188]
8	N-H	stretching	SiN(-H) ₂	3146±25	(4.10±0.58)×10 ⁻²	300 [†]	[20, 188]
9	N-H	stretching	Si ₂ N-H	3323±5	(10.9±0.68)×10 ⁻²	175±11	[20, 134, 185]

[†]Fixed value

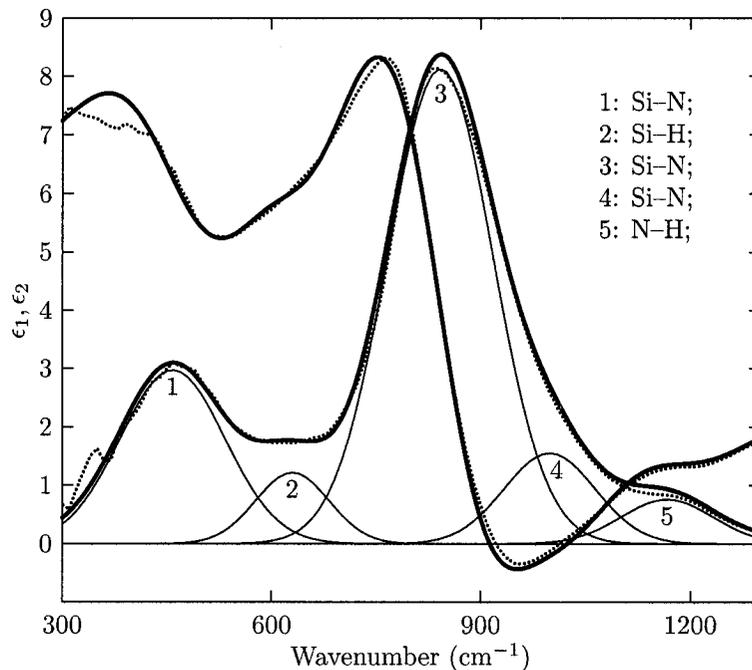


Figure 4.6 – Deconvolution of ϵ_1 and ϵ_2 for a film deposited in the continuous mode. Separated Gaussian oscillators are shown (—) as well as the resulting total dielectric function (—) and the data from PBP fit (.....).

The situation is very similar for the Si–N oscillator #3 with a slight area increase between 100% and 60%, followed by a sharp decrease at lower D_C (Fig. 4.7b). In the continuous mode, the band is centered around 840 cm^{-1} , which is the typical position for Si–N absorption in stoichiometric Si_3N_4 .¹⁷⁴ As D_C is lowered, the band shifts towards 790 cm^{-1} , which is assigned to isolated N atoms in a Si matrix.¹⁸⁵ The area increase for $100\% \geq D_C \geq 60\%$ can be linked to the lower amount of N–H bonds and N(H)₂ groups in the films (see Figs. 4.7g–i), leading to the formation of N(–Si)₃ groups rather than HN(–Si)₂ and H₂N–Si groups, and thus increasing the total number of Si–N bonds. Again, the area decrease for $60\% \geq D_C \geq 5\%$ is related to nitrogen depletion in the films.

The evolution of the Si–N oscillator #4 shows a different trend, as the area continuously increases for $100\% \geq D_C \geq 5\%$ (Fig. 4.7c). This indicates that the formation of N(–Si)₂ groups rather than N(–Si)₃ groups is favored at lower D_C . Here too, the position shift of oscillator #4 towards lower wavenumbers can be attributed to nitrogen depletion and changes in the bonding configuration of hydrogen, similarly to oscillators #1 and #3.

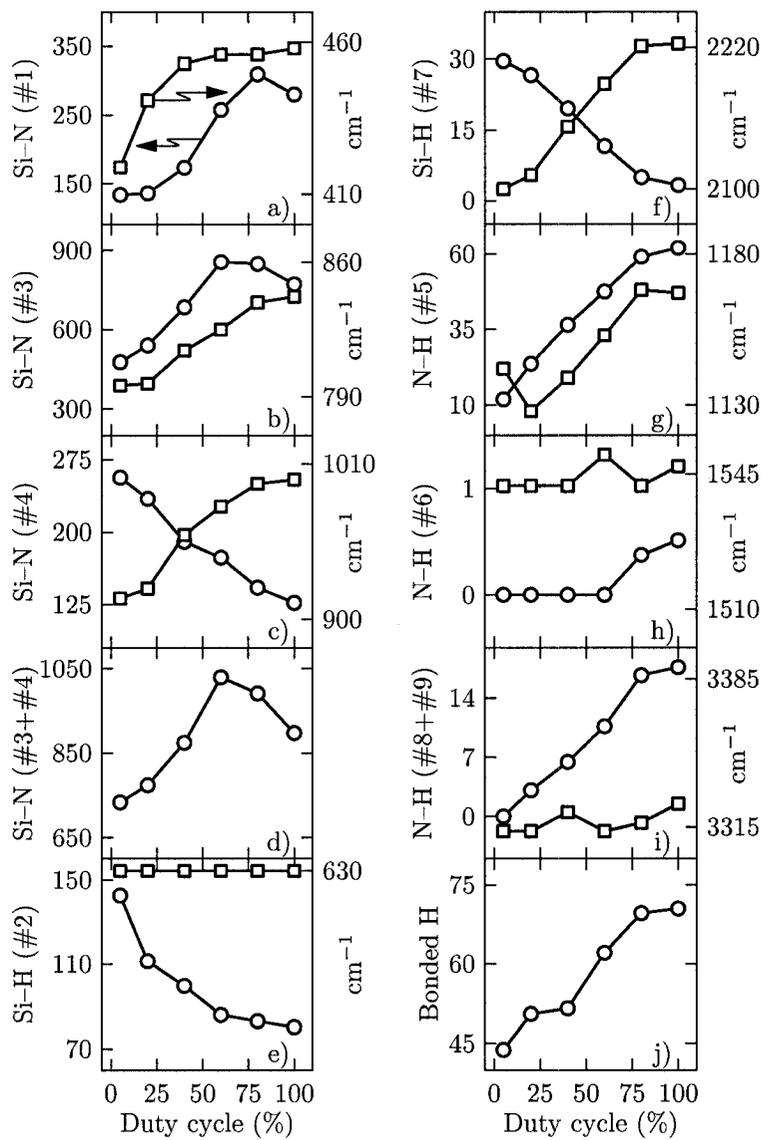


Figure 4.7 – Evolution of the areas (○) and positions (□) of oscillators as a function of D_C .

The sum of the Si–N oscillator areas (#3 + #4) is plotted versus D_C to evaluate the overall evolution of the Si–N asymmetric stretching band (Fig. 4.7d). Again, the area increase observed for duty cycles from 100% to 60% is directly related to the decrease of N–H bonds and N(–H)₂ groups. This leads to a higher number of Si–N linkages, while the area decrease for $60\% \geq D_C \geq 5\%$ is due to lower N concentrations in the films.

Areas of Si–H oscillators #2 and #7 increase as D_C decreases (Figs. 4.7e–f), which we relate to the rise of the Si concentration and the decrease of Si–N bonds. Position of oscillator #7 presents a shift from 2220 to 2100 cm⁻¹ as D_C decreases, indicating modifications in the local environment of the bonds. According to Bustarret *et al.*,¹³⁴ the band at 2220 cm⁻¹ is attributed to N₃Si–H groups, and the replacement of N atoms by H and Si atoms leads to the shift to lower wavenumbers [(N₂H)Si–H at 2175 cm⁻¹, (N₂Si)Si–H and (NSiH)Si–H at 2140 cm⁻¹, and (NSi₂)Si–H at 2082 cm⁻¹].

Finally, areas of the N–H oscillators #5, #6, #8 and #9 continuously decrease as D_C is varied from 100% to 5% (Figs. 4.7g–i). N–H₂ groups are no more visible for $D_C \leq 60\%$, while N–H bonds are still present until D_C reaches 5%.

In order to estimate the evolution of the total amount of bonded hydrogen versus D_C , we calculated the absorption spectra for each D_C value using ϵ_1 and ϵ_2 spectra, we added the absorption areas corresponding to Si–H and N–H oscillators #7, #8 and #9, and we corrected the values to take into account the absorption cross section difference for Si–H and N–H bands ($\sigma_{\text{Si-H}}/\sigma_{\text{N-H}} \approx 1.4$ according to Lanford *et al.*).¹³³ As a result (Fig. 4.7j), we observed a continuous decrease of bonded H as D_C is varied from 100% to 5%, due to the predominant decrease of N–H bonds. Comparison with ERD analyses indicates that the rise of the H concentration presented in Table 4.1 for $100\% \geq D_C \geq 40\%$ is caused by an increase of unbonded H, probably due to trapped gas in the coatings.⁷⁰ For $40\% \geq D_C \geq 5\%$, the proportion of unbonded H further increases since the total H concentration remains constant while the amount of bonded H decreases (see Fig. 4.7j). This behavior is interpreted in section 4.2.3.3.

To conclude, the main effects of decreasing D_C on the chemical structure of a-SiN_x:H films are: (i) decrease of the N/Si ratio, causing a lower overall Si–N bond concentration for $60\% \geq D_C \geq 5\%$; (ii) continuous increase of the N(–Si)₂ group proportion compared to N(–Si)₃ groups; (iii) increase of the amount of Si–H groups; (iv) decrease of the number of N–H groups, causing the Si–N concentration to increase

for $100\% \geq D_C \geq 60\%$; and (*v*) increase of the total H concentration due to the rise of unbonded H, while the proportion of bonded H continuously decreases.

4.2.3.3 Discussion of the a-SiN_x:H film growth mechanism in pulsed rf plasmas

In order to better understand the physical processes occurring in pulsed plasmas, as well as to provide an interpretation of the results shown in sections 4.2.3.1 and 4.2.3.2, we briefly recall the growth mechanisms occurring in the simpler case of continuous RF PECVD in N₂/SiH₄ mixtures. According to the literature, SiH₃[•] and N[•] radicals formed in the glow discharge are the main precursors for the formation of a-SiN_x:H films.^{21,110,112} Since these radicals do not react between each other in the gas phase, the growth mechanism is a two-step process occurring at the film surface: first, SiH₃[•] radicals adsorb and diffuse on the surface, forming a thin a-Si:H-rich layer;¹¹⁵ second, N[•] radicals react with that layer, partly removing hydrogen and forming the a-SiN_x:H material.

The N[•]/SiH₃[•] ratio in the gas phase is a critical factor that determines the film chemistry. Typically, a higher concentration of N[•] radicals compared to SiH₃[•] ones produces stoichiometric Si₃N₄ films. Because SiH₄ molecules are more easily dissociated than the N₂ ones, the above condition is achieved by using a N₂/SiH₄ flow ratio much greater than unity and an RF power large enough to create sufficient amounts of N[•] radicals (N₂/SiH₄ = 4.5 and $P_{RF} = 50$ W in our process). More specifically, Smith has shown that at a fixed N₂ flow, the $P_{RF}/(\text{SiH}_4 \text{ flow})$ ratio should reach a critical value (F_C) in order to obtain stoichiometric coatings:¹¹⁰ below F_C , SiH₃[•] radicals are in excess, leading to Si-rich films; above F_C , N[•] radicals are in excess and films remain stoichiometric. The deposition rate increases with P_{RF} until F_C is reached, and then saturates as the surface is entirely nitrated and additional N[•] radicals are not incorporated into the films. F_C was evaluated to 10 W/sccm in our process, at a working pressure of 40 mTorr.

In addition, ion bombardment at the RF electrode substrate-holder, substrate temperature, and chemical composition at the plasma-film interface strongly affect the growth mechanism of films in RF PECVD processes. For instance, high substrate temperature promotes surface diffusion of the adsorbed species, enhances chemical reactions, and favors desorption of weakly bonded species such as hydrogen, leading to stoichiometric films with a denser microstructure. Ion bombardment produces

similar effects, plus specific phenomena related to energetic particles/film surface interactions:⁸⁶ (i) ion knock-in effect causing collision cascades and atom displacements in the subsurface region, (ii) ion implantation and recoil implantation, (iii) sputtering and redeposition of sputtered species, (iv) formation of defects providing additional nucleation sites, etc. As a general trend, films deposited under high ion bombardment and low temperature present microstructural and chemical properties comparable with those deposited at high temperature without bombardment.^{85,92} In the particular case of a-SiN_x:H films, an intermediate V_B value (−400 V) is usually employed while excessive ion bombardment leads to sputtering and ion implantation below the densified film surface, and causes hydrogen entrapment and high compressive stress in the films.⁷⁰ As an example of the influence of ion bombardment on the film microstructure, we showed in a previous study that a-SiN_x:H film density can be varied simply by adjusting V_B in a dual-mode microwave/radiofrequency plasma system at low deposition temperature ($T < 100^\circ\text{C}$).^{70,176} We also described the densification due to ion bombardment of porous film surfaces, leading to abrupt interfaces between porous and dense layers.^{189,190}

Finally, it is important to note that the use of N₂ rather than NH₃ is critical in this process. Indeed, films deposited using NH₃/SiH₄ mixtures showed little variation in their physical properties, whatever D_C or V_B we applied during the deposition process (results not shown here). This is easy to understand, since the characteristics of NH₃ molecules are very different from those of N₂ (binding energy, ionisation potential, chemical reactivity, sticking coefficients, etc.), leading to a different growth mechanism.¹¹⁰

Now, when the basics of the formation of a-SiN_x:H films in continuous RF PECVD has been described, we can discuss the effect of D_C on our films in more detail. In our understanding, the results observed in Figs. 4.3, 4.4, 4.7 and Table 4.1 derive from the following four phenomena:

1) As D_C is decreased, less energy per cycle is delivered to the plasma. This reduces the amount of dissociated silane molecules, and thus decreases the production of SiH₃[•] radicals that are precursors to the film growth. Hence, r_D is generally expected to be lower at lower D_C .

2) Because N₂ molecules have higher binding energy (9.8 eV) compared to that of SiH₄ (3.9 eV), it requires electrons with higher kinetic energy to dissociate the former. These electrons are located in the high-energy tail of the electron energy

distribution and constitute only a small portion of the electron population. Thus, there are less electrons that participate in the production of N^\bullet radicals than those forming SiH_3^\bullet radicals, and it takes more time for the former to reach their equilibrium (production/loss). It follows that as D_C and t_{on} are reduced, the concentration of N^\bullet radicals decreases faster than that of SiH_3^\bullet radicals, leading to a lower N^\bullet/SiH_3^\bullet ratio in the gas phase and the formation of silicon-rich films.

3) Because energetic ions arrive on the surface only during t_{on} , while radicals created within the pulse and diffusing from the gas phase to the surface during t_{off} have low energy, the mean energy per deposited particle decreases with D_C . This in turn decreases ion-induced surface mobility and ion knock-in effects, leading to increased porosity and higher roughness.

4) As D_C is reduced and films become more Si-rich, the increasing amount of Si-H groups at the film surface leads to the forth phenomenon, namely enhanced surface diffusion. According to the literature,^{191,192} hydrogen may act as a surfactant, reducing the surface energy as well as the sticking coefficient of incoming radicals, and promoting the diffusion of chemical species adsorbed at the surface. This would lead to a smoother surface with a denser microstructure.⁹⁵

The evolution of the parameters presented in Fig. 4.3 is a consequence of the interplay of these four phenomena, which affect the growth mechanisms and determine the final chemical composition and microstructure of the films. Hence, the increase of n and k and the decrease of E_g when D_C is decreased are related to the decrease of the N^\bullet/SiH_3^\bullet ratio in the gas phase [phenomenon (1)], leading to a reduction of the nitrogen content in the a-SiN_x:H alloys (see Table 4.1). This is also consistent with the results shown in Fig. 4.7d, that is the decrease of the overall Si-N band area (oscillators #3 + #4) for $60\% \geq D_C \geq 5\%$.

Moreover, we interpret the nearly constant value of r_D for $100\% \geq D_C \geq 40\%$ (Fig. 4.3c) as a consequence of the interaction of phenomena (1) and (3) above, that is the decrease of the amount of radicals arriving at the surface compensated by the increase of film porosity, as documented by the increase of surface roughness and coarser surface morphology (Fig. 4.4). As D_C is further decreased from 40% to 5%, the amount of radicals is further lowered, and the film porosity starts to decrease as well due to higher surface diffusion [phenomenon (4)], leading to the observed drop of r_D . This is documented by the continuous increase of Si-H group concentration in the films as D_C is varied from 100% to 5% (Figs. 4.7e-f). The more compact

microstructure is confirmed by lower surface roughness and finer surface morphology (Fig. 4.4).

The increase of the total H content in the films with decreasing D_C (Table 4.1) can be related to the following effects: (i) SiH_3^\bullet radicals are the main source of hydrogen; (ii) the proportion of SiH_3^\bullet radicals is expected to increase at lower D_C , leading to Si-rich films; and (iii) ion bombardment, which is supposed to enhance the desorption of hydrogen from the surface, decreases at lower D_C . At the same time, the increase of the unbonded/bonded H proportion can be simply related to lower N/Si ratio and the probable formation of Si-Si bonds, leading to a lower number of sites available for H bonding.

There are still some open questions related to the results in Fig. 4.7 that would require future more detailed diagnostic work; this includes, in particular, our observation that the N-H bond concentration continuously decreases at lower D_C (Fig. 4.7i). For $100\% \geq D_C \geq 60\%$, this effect cannot be simply explained by a lower concentration of N^\bullet radicals in the gas phase, since the number of Si-N bonds was found to simultaneously increase (Fig. 4.7d). In fact, formation of N-H bonds becomes less favorable at lower D_C , for the benefit of Si-N bonds, leading to a higher amount of $\text{N}(-\text{Si})_3$ and $\text{N}(-\text{Si})_2$ groups in the films (Figs. 4.7b-c).

As D_C is further reduced from 60% to 5%, both Si-N and N-H bond concentrations decrease (Figs. 4.7d and 4.7i), which can be attributed to a lower proportion of N^\bullet radicals in the gas phase. Moreover, ion bombardment and energy available at the film surface decrease as well, leading to less efficient nitridation of the a-Si-H-rich surface, and causing the number of $\text{N}(-\text{Si})_3$ groups to drop for the benefit of $\text{N}(-\text{Si})_2$ groups (Figs. 4.7b-c).

4.2.3.4 Pulsed plasma fabrication of optical filters and superlattices

Large versatility of the pulsed RF process allows one to control film properties over a broad range, as demonstrated in sections 4.2.3.1 and 4.2.3.2, leading to many potential applications based on silicon nitride alloys as well as other materials. In this work, we limit ourselves to two examples, namely a Fabry-Perot filter deposited on polycarbonate substrate and a superlattice structure with enhanced photoluminescence (PL) characteristics.

The model Fabry-Perot filter is composed of 29 layers $[(\text{LH})^7\text{LL}(\text{HL})^7]$ with nearly stoichiometric a-SiN_x:H as low n material ($D_C = 80\%$, $n_L \approx 1.90$ at 1550 nm) and

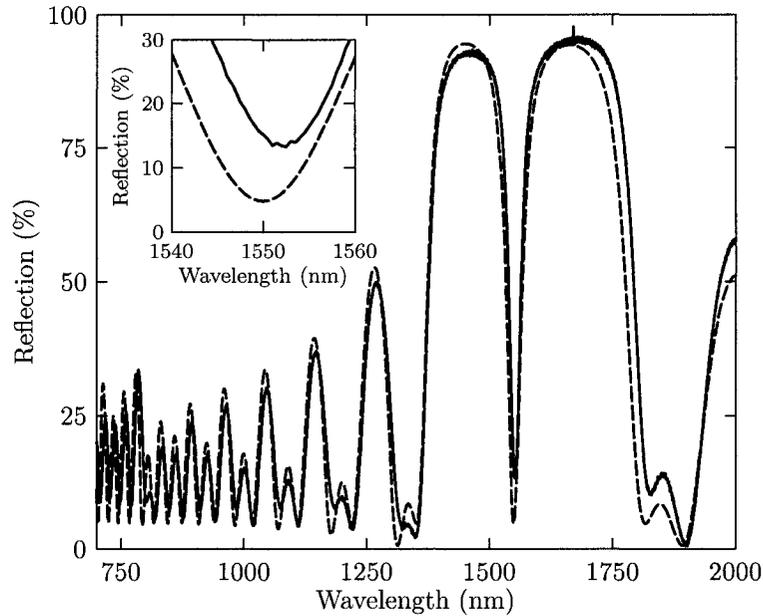


Figure 4.8 – Experimental reflection of a 29 layer Fabry-Perot filter (—) compared to design (---).

Si-rich $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ as high n material ($D_C = 20\%$, $n_L \approx 2.36$ at 1550 nm). The filter was designed in order to display a narrow transmission band at 1550 nm, that is in the range where Si-rich $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ is not absorbing. We did not perform any monitoring, and deposition time for each layer was simply calculated from the calibrated r_D values presented in Fig. 4.3. The total thickness of the filter was around $5.5 \mu\text{m}$.

A reflection spectrum of the filter is presented in Fig. 4.8 along with the target curve from the design. We see that the experimental data match well the design with the central narrow band only 2 nm off the expected value. This demonstrates that the deposition rates were constant during the filter deposition, so that the thickness of each layer was close to the designed value. Besides, the amplitude of the lateral rejection bands as well as the ripples at lower wavelengths are close to the calculated spectrum, indicating that n_L and n_H are exact and that the process is well reproducible. After deposition, the polycarbonate substrate did not show any degradation such as melting or color change. This example proves that it is possible to deposit thick coatings at low temperature on sensitive substrates such as plastics.

The next application deals with the photoluminescence properties of $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ alloys. Although the origin of PL in Si-based materials is still under debate, one of the main hypotheses relates this phenomenon to quantum confinement effects in Si

nanocrystals embedded in a dielectric matrix (a-SiO₂, a-SiN_x:H, or void in the case of porous silicon).^{193,194} Since crystalline silicon is an indirect band gap semiconductor, the recombination of photoexcited electrons from the conduction band with holes from the valence band is only possible with the contribution of phonons, in order to conserve the momentum. This makes bulk silicon a very inefficient light emitter. In silicon nanocrystals however, because of the spatial confinement of excitons and the lifting of the lattice periodicity, the above condition is less strict and there is an increased probability of direct transition from the conduction to the valence bands, leading to an increased luminescence efficiency. Additionally, a decrease in the size of nanoparticles results in an increase of the energy difference between electrons and holes, causing a blue-shift of the PL emission.

In the first step, we measured the PL spectra of the single layer samples described in sections 4.2.3.1 and 4.2.3.2 (see Fig. 4.9). Films deposited at $100\% \geq D_C \geq 60\%$ display no photoluminescence: this is not surprising since they do not absorb at the laser wavelength (514 nm). However, films deposited at lower D_C exhibit a broad PL band between 2 and 1.5 eV (600 and 800 nm). We attribute the PL characteristics of these films to the presence of a-Si:H particles embedded in the a-SiN_x:H matrix.¹⁶⁸ The spectrum is a convolution of at least three peaks, which can be possibly related to groups of particles of various sizes. As D_C is decreased from 40% to 5% and the Si concentration increases, the peak of maximum intensity is red-shifted, probably due to a larger average particle size. The maximum light emission is observed at $D_C = 20\%$, which possibly corresponds to the largest number of a-Si:H particles in the matrix before coalescence occurs ($D_C = 5\%$). Further microstructural characterization is of course needed in order to confirm this interpretation.

In the second step, we fabricated a superlattice structure composed of 92 thin layers and compared its PL properties to that of a single layer. According to the literature,^{169,195} the emission of photoluminescent materials can be enhanced when thin layers (≈ 1 nm) of active material (quantum well layer) are confined between thicker layers of non-active material (barrier layer), due to quantum confinement effect. In this study, the superlattice is a periodic structure with each period composed of three layers. The first layer (well, L_w) is made of Si-rich a-SiN_x:H deposited at $V_B = -400$ V with $D_C = 5\%$. The second layer (barrier, L_{b1}) is composed of near stoichiometric a-SiN_x:H deposited at $V_B = -400$ V with $D_C = 80\%$. The third layer (barrier, L_{b2}) also consists of near stoichiometric a-SiN_x:H, but it is deposited

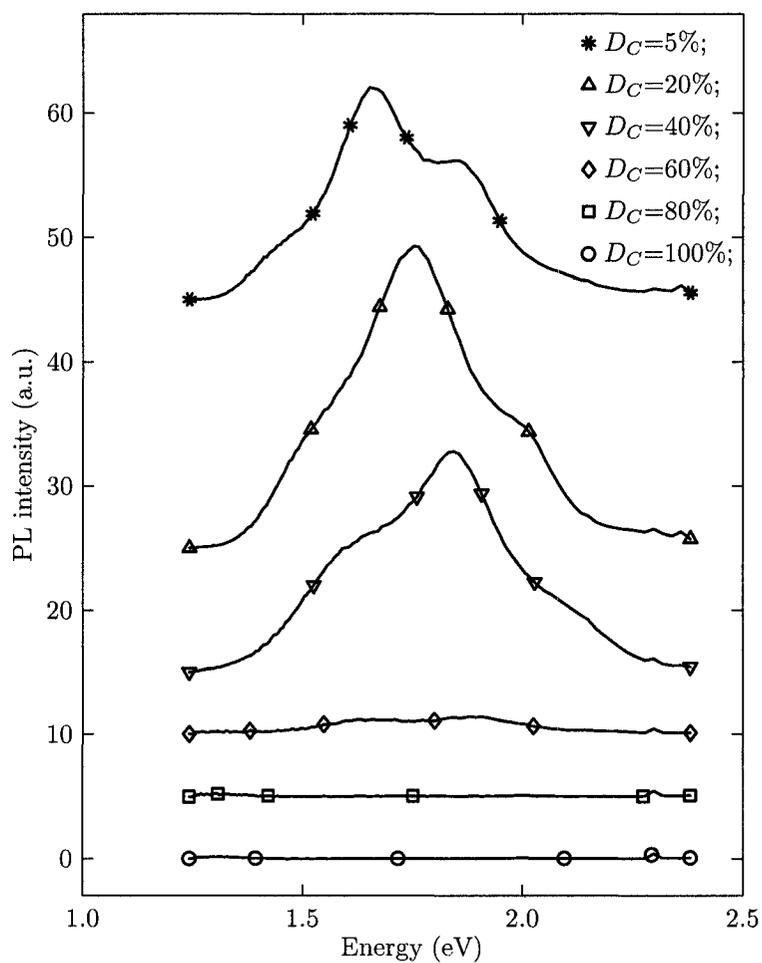


Figure 4.9 – Photoluminescence spectra of films deposited at various duty cycles: (\circ) continuous mode; (\square) 80%; (\diamond) 60%; (∇) 40%; (Δ) 20%; ($*$) 5%. Values are shifted upwards for clarity.

at higher ion bombardment ($V_B = -600$ V, $D_C = 80\%$) in order to increase the density of the underlying barrier layer, decrease the surface roughness of the coating, and thus allow more abrupt interfaces between the well and the barrier layers. L_{b1} plays the role of a buffer layer between L_w and L_{b2} in order to avoid damaging or modification of the physical properties of L_w that could be caused by high energy ion bombardment.

After deposition, the superlattice was characterized by ellipsometry. Since the optical constants of L_{b1} and L_{b2} are very similar, we considered them as a single layer in our optical model, leading to a 30 well/31 barrier layer system. After fitting, we obtained thicknesses of 2 and 21 nm, and refractive indices of 2.83 and 1.93 at 550 nm for L_w and $L_{b1} + L_{b2}$, respectively. The total thickness was close to 700 nm with 2.3 nm roughness.

In Fig. 4.10, we present the PL spectra for both the superlattice structure and the single layer ($D_C = 5\%$). The thickness of the single layer was similar to the total thickness of L_w (≈ 60 nm), so that the amount of active material was about the same in both coatings, and thickness normalization was not necessary. As expected, the photoluminescence is higher in the case of the superlattice structure, with an enhancement factor of more than 4 at maximum intensity. However, further optimization of the process is necessary in order to increase the superlattice performance.

The use of our pulsed plasma deposition process is particularly interesting for this application since it avoids the need to change the gas mixture for each layer, leading to a gain in time and a more simple processing. Moreover, because the deposition rate is low (≈ 6 Å/s) at a duty cycle of 5% and high (≈ 40 Å/s) at 80%, we can precisely control the thickness of the thin well layers while depositing the barrier layers at higher rates. Finally, the low temperature deposition process makes it possible to fabricate thick Si-rich a-SiN_x:H films without the need of stopping the deposition process to cool down the substrate.¹⁶⁸ This appears to be an asset in the development of Si-based LEDs on plastics.

4.2.4 Summary

In this work, we fabricated a-SiN_x:H alloys by varying the duty cycle in a pulsed RF PECVD process, while keeping the SiH₄/N₂ gas mixture constant. Optical properties, physical and chemical microstructure, and chemical composition of the coatings were evaluated by spectroscopic ellipsometry (UV-VIS-NIR and FIR ranges), atomic force

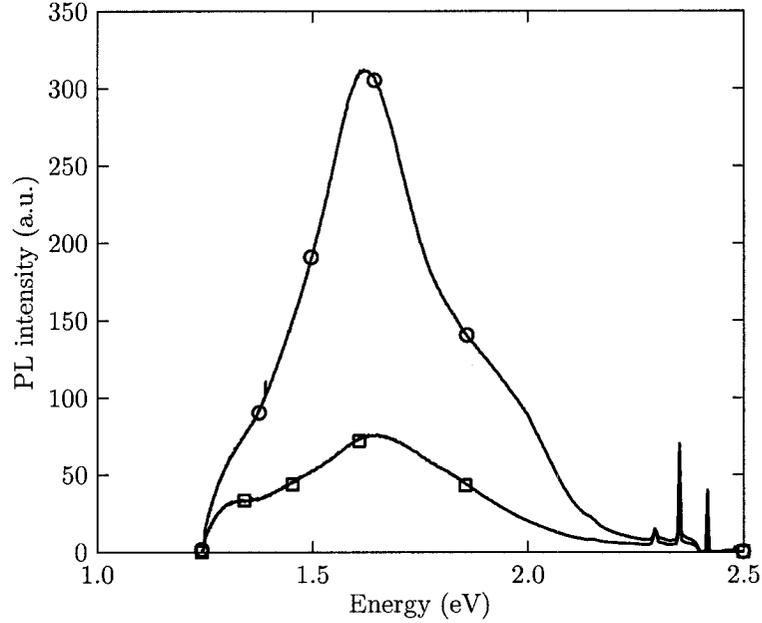


Figure 4.10 – Photoluminescence spectrum of a 30 period well/barrier superlattice structure (○) compared to that of a single layer deposited at a duty cycle of 5% (□).

microscopy and elastic recoil detection. The evolution of the film characteristics as a function of D_C were interpreted in terms of: (i) modification of radical proportion in the gas phase, (ii) variation of ion bombardment and surface diffusion, and (iii) altered chemical reactions in the subsurface region.

We found that by lowering D_C from 100% to 5%, the N/Si ratio in a-SiN_x:H films varies from 1.35 to 0.47, causing n and k to increase, respectively, from 1.88 to 2.75 and from 10^{-4} to 5×10^{-2} at 550 nm, while the optical gap decreases from 4.01 to 1.95 eV. We attribute this behavior to the progressive decrease of the N[•]/SiH₃[•] ratio in the gas phase. Surface roughness of the films also strongly depends on D_C : for $100\% \geq D_C \geq 40\%$, it increases from 2.0 nm to 8.3 nm, which we explain by lower ion bombardment at the surface; for $D_C \leq 40\%$, it decreases to 1.3 nm, as the decrease of ion bombardment is counterbalanced by the enhanced surface diffusion.

By analyzing the dielectric function in the FIR range, we were able to evaluate the evolution of specific chemical bonds and groups. As D_C is decreased from 100% to 5%, we observed that the proportion of hydrogen bonded to Si increases while that bonded to N decreases, and the total amount of bonded hydrogen decreases. It was also shown that the number of N(-Si)₂ groups continuously increases as D_C

decreases, while the number of $\text{N}(-\text{Si})_3$ groups increases for $100\% \geq D_C \geq 60\%$, and then decreases for $60\% \geq D_C \geq 5\%$. These variations are explained by the decrease of the $\text{N}^\bullet/\text{SiH}_3^\bullet$ ratio, as well as the lower ion bombardment, leading to nitrogen deficiency at the film surface.

By alternating periodically the duty cycle and following careful calibration of the optical constants and deposition rates, a model high-quality Fabry-Perot filter was deposited on a polycarbonate substrate without the need of optical monitoring, demonstrating both low operating temperature and high reproducibility of the deposition process. A superlattice structure with enhanced photoluminescence characteristics was also fabricated as an example of potential application for this promising deposition technique.

Acknowledgements

The authors wish to thank Dr. Subhash Gujrathi for ERD measurements and Dr. Samir Elouatik for photoluminescence measurements (both from the Université de Montréal), as well as Mr. Francis Turcot for technical assistance. This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC).

CHAPITRE 5

FILTRES OPTIQUES RUGATES À PARTIR DE GRADIENTS MICROSTRUCTURAUX DE NITRURE DE SILICIUM

5.1 Présentation de l'article

Ce chapitre est dédié au dépôt de filtres optiques à gradient d'indice (*rugate*) fabriqués à partir de couches de $\text{SiN}_x\text{:H}$ dont la densité est modifiée de façon continue et périodique. Deux aspects particuliers sont explorés dans l'article présenté ci-dessous : d'une part l'emploi d'un seul matériau à microstructure variable pour obtenir le changement d'indice de réfraction désiré dans les couches, et d'autre part l'utilisation de revêtements inhomogènes pour la conception et la fabrication de filtres optiques rugates. Cette approche est originale si l'on considère le fait que la plupart des filtres optiques fabriqués aujourd'hui sont composés d'au moins deux matériaux et consistent en un empilement de couches homogènes (n constant dans une couche).

La conception et le dépôt de filtres optiques inhomogènes est un sujet largement étudié dans notre laboratoire, et qui a fait l'objet de thèses de doctorat et mémoires de maîtrise.^{62,68} Les principaux avantages de ce type de filtres sont les suivants :

- d'un point de vue « performance optique », la fabrication d'un filtre rugate au profil d'indice de réfraction $[n(z)]$ spécifique (apodisation, couches *quintic*) permet par exemple la suppression des harmoniques et des lobes latéraux dans les spectres en transmission ;^{66,196}
- la suppression des interfaces entraîne une réduction de la diffusion de la lumière ;⁶⁷
- du point de vue des propriétés mécaniques, les filtres rugates présentent une distribution des contraintes plus uniforme du fait de l'absence d'interfaces, et de façon générale de meilleures propriétés tribologiques que les filtres multicouches.^{53,197}

L'idée de fabriquer des filtres rugates en faisant varier la densité d'un matériau de façon continue provient d'un article publié par D. Poitras *et al.*⁶³ La figure 5.1, tirée de cet article, montre l'évolution de l'indice de réfraction de couches de $\text{SiN}_x\text{:H}$ déposées par plasma MW/RF en fonction de V_B . Les basses valeurs de n à faible V_B sont reliées à la présence de porosité dans les revêtements, tandis que l'augmentation de V_B , en

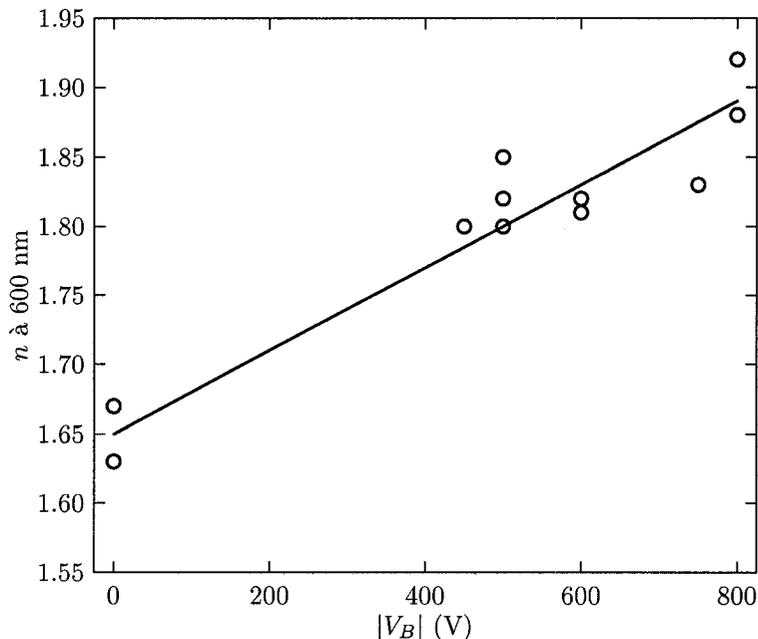


Figure 5.1 – Indice de réfraction en fonction du potentiel d'autopolarisation en mode MW/RF avec un mélange NH_3/SiH_4 constant.⁶³

accroissant le bombardement ionique à la surface de l'électrode RF, mène à une plus grande densité de la microstructure. D. Poitras souligne quelques avantages de cette méthode, tels que sa simplicité, ou la vitesse de réaction élevée du système, plus grande que celle obtenue dans les procédés utilisant différents mélanges gazeux pour produire différents matériaux.

L'article présenté ci-dessous approfondit cette idée, d'une part en déposant des revêtements inhomogènes simples et faciles à caractériser, et d'autre part en appliquant cette méthode à des filtres rugates plus complexes. Ceux-ci sont comparés à des filtres multicouches constitués de couches de $\text{SiN}_x\text{:H}$ denses et poreuses, et montrent de meilleures caractéristiques optiques et mécaniques. En particulier, les filtres multicouches présentent un décalage systématique des spectres de transmission vers le bleu, du fait de la difficulté de déposer des couches denses sur des surfaces poreuses. Cet aspect sera traité en détails au chapitre 6.

5.2 Article 2 : “Single-material inhomogeneous optical filters based on microstructural gradients in plasma-deposited silicon nitride”

Status: This article was published in *Applied Optics*, vol. 43, p. 97–103, 2004.

Authors: Richard Vernhes, Oleg Zabeida, Jolanta E. Klemberg-Sapieha, and Ludvik Martinu.

Abstract: Transparent hydrogenated amorphous silicon nitride ($\text{SiN}_x\text{:H}$) coatings were prepared by dual-mode microwave/radiofrequency plasma enhanced chemical vapor deposition. Controlling the effects of plasma density and ion energy on the film growth, it was possible to modify the microstructure of the coatings and hence the refractive index, n . Using this method, we were able to vary n from 1.6 to 2.0 at 550 nm by adjusting the power levels of the radiofrequency and microwave components, while the gas composition (SiH_4 , N_2) and pressure were kept constant. An inhomogeneous band pass filter with a controlled refractive index profile was fabricated and its optical performance was compared to that of its multilayer counterpart. Besides the attractive optical features of such single material rugate filters, we found that the mechanical resistance of inhomogeneous films is superior to that of multilayer systems.

– [OCIS codes:]310.0310, 310.1860.

5.2.1 Introduction

Inhomogeneous optical coatings have been a subject of interest during the past decades,^{198–201} but their acceptance has been frequently limited by the difficulties in manufacture. This type of interface-free optical systems offers numerous advantages compared to multilayer structures; this includes elimination of harmonics, substantial decrease of light scattering due to the absence of interfaces, compensation of internal stress and hence enhanced scratch and wear resistance.^{53, 196}

Inhomogeneous optical filters are usually prepared by co-deposition of two materials with various concentrations of the components possessing high and low refractive indices, n_H and n_L . This can be achieved by using two solid phase sources in physical vapor deposition (PVD, such as sputtering or evaporation),^{202, 203} or from variable gas mixtures using plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD).⁶⁶ The latter approach has recently been applied for the fabrication of multiband rugate filters using $\text{SiO}_2/\text{SiN}_{1.3}\text{:H}$ and $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mixtures.^{64, 65}

Another way to prepare inhomogeneous filters is to apply only one type of material, while the desired change of index is achieved by varying the film stoichiometry. For example, Donovan et al.²⁰⁴ used ion beam assisted deposition to obtain $\text{Si}_{(1-x)}\text{N}_x$ -

based single band filters ($x = 0.18$ to 0.52). A similar system was also prepared by PECVD by varying the SiH_4/N_2 gas mixture ratios.²⁰⁵ However, these silicon-rich coatings absorb in the visible region, that limits their use to the infrared. Ion implantation of nitrogen into silicon was also employed for SiN_x rugate filters.²⁰⁶ Among other problems, this method makes fabrication of thick filters impossible due to a limited implantation depth.

In the present work we introduce a new approach to produce optical filters by PECVD using only one material. Using silicon nitride as an example, the refractive index depth profile, $n(z)$, is determined by the film packing density which is controlled at every moment of the film growth by the microwave and radiofrequency power levels.

PECVD of silicon nitride films has been studied for at least two decades, and the deposition mechanism is quite well understood.¹¹⁵ It can be briefly summarized as follows: SiH_4 molecules are dissociated by electron impact in the discharge and the resulting SiH_x ($x = 0-3$) radicals are adsorbed on the substrate surface forming a thin layer of hydrogen-rich amorphous silicon (a-Si:H). In highly diluted silane plasmas, such as in our case, the flux of Si-containing radicals depends mainly on the SiH_4 concentration. The a-Si layer then reacts with the active nitrogen species as N_2^* and N, forming Si-N-Si bonds. The rate of this nitridation depends on the flux of nitrogen radicals, which in turn is proportional to the discharge power. As a result, low-power discharges lead to silicon-rich, absorbing films despite a high fraction of molecular nitrogen in the gas phase, while, as a rule, high power plasmas produce transparent hydrogenated amorphous silicon nitride, $\text{SiN}_x\text{:H}$.

Other important factors determining the film quality are the flux, ϕ_i , and the energy, E_i , of the bombarding ions. Ions deliver an additional energy leading to two important phenomena: variation of the hydrogen content and film densification. The latter effect was extensively exploited in this work in order to obtain films with different packing densities and hence different values of the refractive index. Variation of n was achieved by adjusting ϕ_i and E_i of ions bombarding the surface,^{63,70,81} directly controlled by the microwave power, P_{MW} , and the radiofrequency-induced negative bias, V_B , respectively. Particular advantage of this technique resides in a fact that the instantaneous surface-related growth conditions can be altered very rapidly, compared to the traditional gas mixture approach which needs to consider the dynamics of the gas phase process.

In order to demonstrate applicability of this technique for the fabrication of

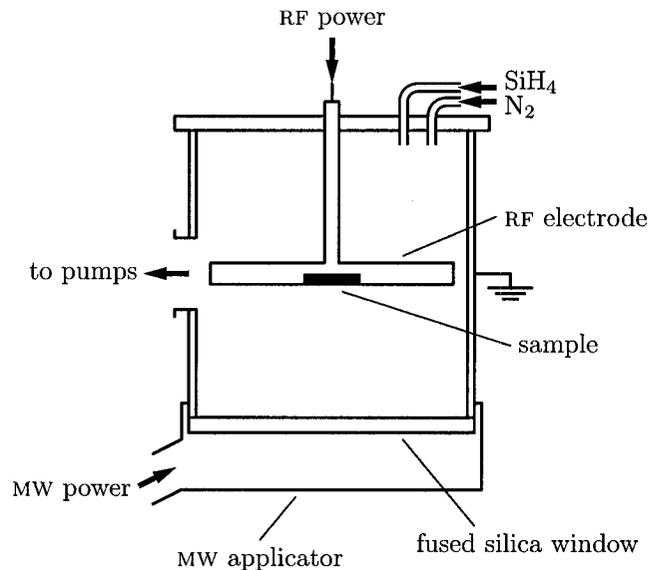


Figure 5.2 – Schematic illustration of the dual-mode microwave/radiofrequency plasma reactor.

optical coatings, inhomogeneous rugate filters and other films with different $n(z)$ profiles, all transparent throughout the visible region, were deposited by this method, and their optical and mechanical performance was evaluated.

5.2.2 Experimental methodology

The $\text{SiN}_x\text{:H}$ films were deposited in a dual-mode microwave/radiofrequency (MW/RF) plasma reactor (Fig. 5.2), similar to that used in our earlier studies.^{70,71,207} The microwave (MW, 2.45 GHz) discharge was excited using a low-ripple power supply (Hüttinger) with a fixed pulse frequency of 60 Hz and a duty cycle of 0.1. The MW power entered the chamber through a fused silica window using a slotted waveguide applicator.¹³⁹ The RF-powered (13.56 MHz) substrate holder was equipped with a rotatable carousel, which allowed one to sequentially deposit four samples that were introduced to the deposition chamber via a load lock system.

The system could operate in three modes, namely pure MW, pure RF, or the MW/RF discharges. The power levels of the MW and RF generators (P_{MW} , P_{RF}) were controlled by computer using a LabVIEW software. In the case of MW/RF plasma, the RF power was pulsed and synchronized in a way that the RF pulse was complementary to the MW pulse (Fig. 5.3). This improves the discharge stability and the control of

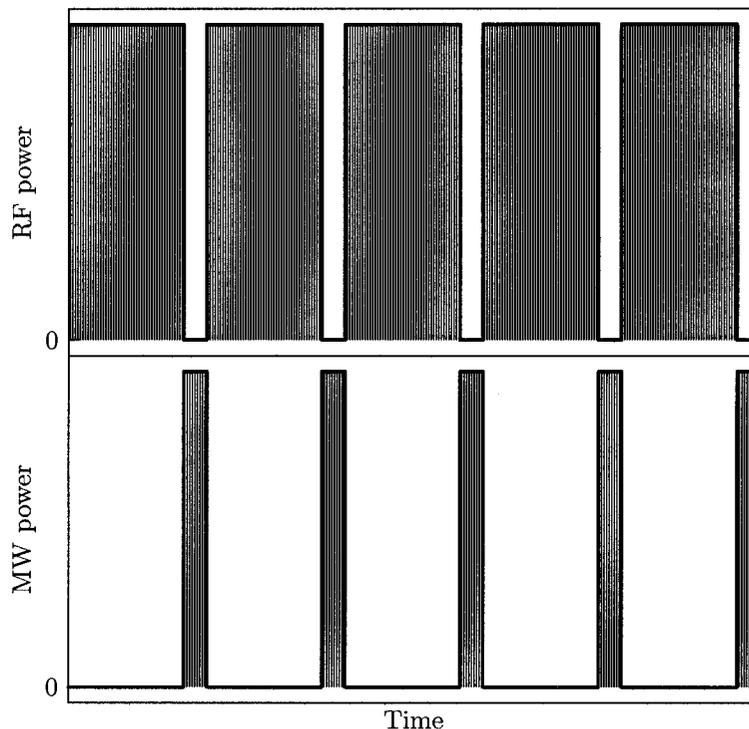


Figure 5.3 – Schematic illustration of the synchronization of power levels in the pulsed RF and MW discharges: pulse frequency 60 Hz.

V_B .⁸¹

The films were deposited from a SiH_4/N_2 mixture using 5 sccm/20 sccm flow rates and a total working pressure of 40 mTorr. The substrates used in this study were microscope glass slides ($3.5 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$) and $\langle 100 \rangle$ silicon wafers. Before deposition, the substrates were ultrasonically cleaned in isopropanol and pretreated for 5 minutes in a pure nitrogen discharge.

Because of the small size of the substrates and the geometry of the substrate holder-carrousel, only 1 cm^2 of the films exhibited sufficient uniformity for precise film testing. However, after optimization of the growth conditions on a larger substrate holder, typical uniformity for PECVD can be achieved. In fact, a uniformity better than 1% across a 10 cm diameter substrate as well as several percents over 30 or 60 cm in a continuous web coating machine have been demonstrated.⁶⁶

The refractive index, n , extinction coefficient, k , thickness, d , deposition rate, r_D , and the filter performance were obtained from optical measurements using a variable angle spectroscopic ellipsometer (VASE, J. A. Woollam Co., Inc.) and a double beam

spectrophotometer (Lambda 19, Perkin Elmer) in a wavelength range from 300 to 1600 nm. Ellipsometric measurements for simple coatings were evaluated at three angles, namely 55, 65 and 75° with a 10 nm step for wavelength. More complex inhomogeneous films were measured at 11 angles (55–75°, 2° step) with a 2 nm step in order to obtain sufficient information for the treatment of depth inhomogeneities. The transmission and ellipsometric data were fitted simultaneously with the Cauchy dispersion formula for n and with the Urbach tail for k by using the WVASE32 software. Surface roughness, modelled by the Effective Medium Approximation (EMA: 50% Cauchy/50% void) was taken into account. The n and k profiles for inhomogeneous coatings were modeled by considering graded fractions of void in the EMA using the Bruggeman self-consistent model.¹⁴⁴ All n and k values in this paper are given for $\lambda = 550$ nm.

Film microstructure was assessed by transmission electron microscopy (TEM, Philips CM-30) with an acceleration voltage of 300 kV. The cross section samples were prepared using a focused ion beam system (FIB, FB-2000A, Hitachi). Mechanical performance was evaluated using both depth-sensing indentation and nanoscratch testing (Triboindenter, Hysitron, Inc.), and a Micro Scratch Tester (MST, CSEM, Neuchâtel, Switzerland). The film hardness and Young's modulus were obtained from the load-displacement curves, using the model of Oliver and Pharr.²⁰⁸ Each result was determined from 50 indentations, and special care was taken in order to calibrate the surface area function of the indenter.²⁰⁹

5.2.3 Results and discussion

5.2.3.1 Effect of plasma parameters on n and k

In the first set of experiments, we evaluated the influence of the discharge parameters on the optical properties of homogeneous (i.e. $n(z) = \text{constant}$) $\text{SiN}_x\text{:H}$ films using MW-only, RF-only and MW/RF regimes. The effect of P_{MW} and V_B on n , k and r_D is shown in Fig. 5.4. Typical $n(\lambda)$ and $k(\lambda)$ dispersion curves for n_H and n_L coatings are presented in Fig. 5.5.

As one can see in Fig. 5.4a, n can reach values between 1.6 and 2.9. The highest n is obtained for films deposited in pure RF mode at low $|V_B|$. The films with n higher than 2.0 obtained at $P_{\text{MW}} < 50$ W are silicon-rich and they strongly absorb in the visible spectrum as indicated by high k values in Fig. 5.4b. This effect can be related

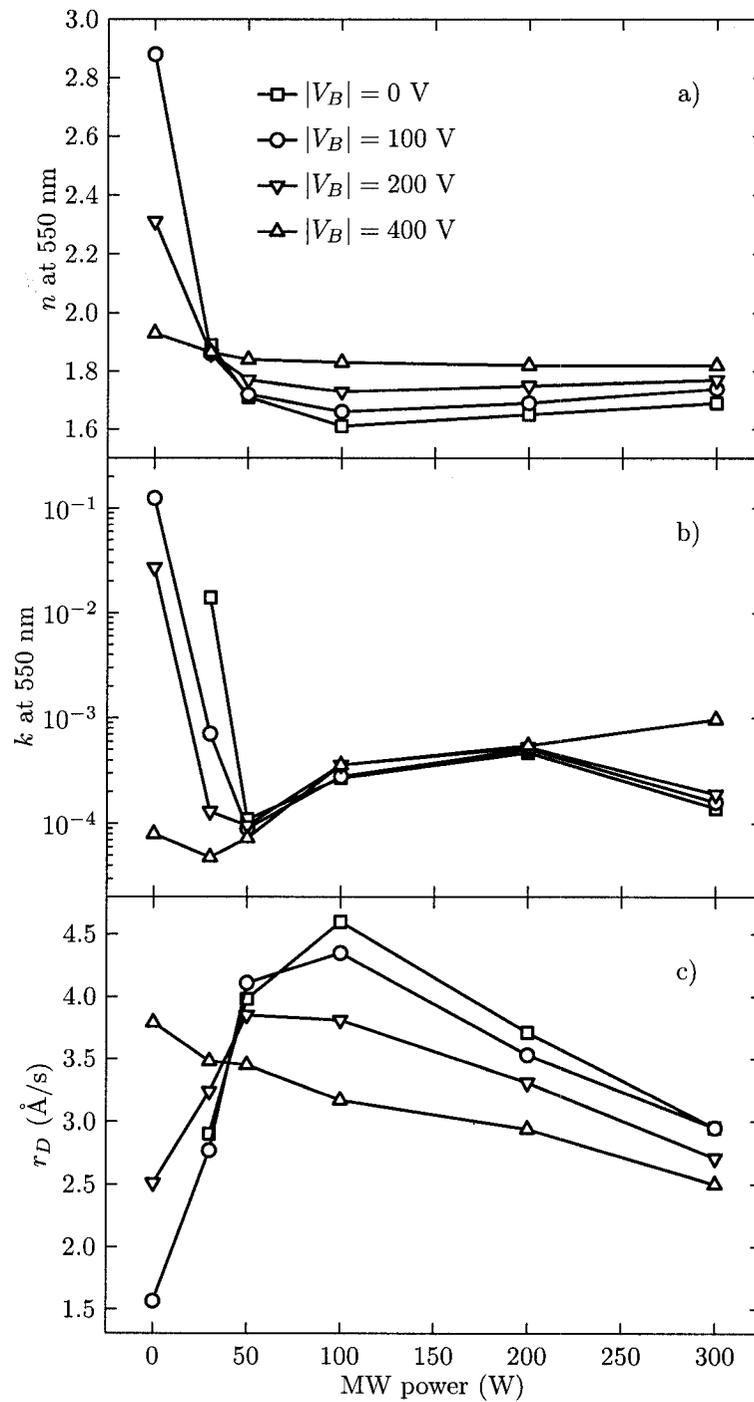


Figure 5.4 – Effect of MW power on the optical properties and the deposition rate of $\text{SiN}_x\text{:H}$ films deposited at different $|V_B|$ values: (a) refractive index; (b) extinction coefficient; (c) deposition rate.

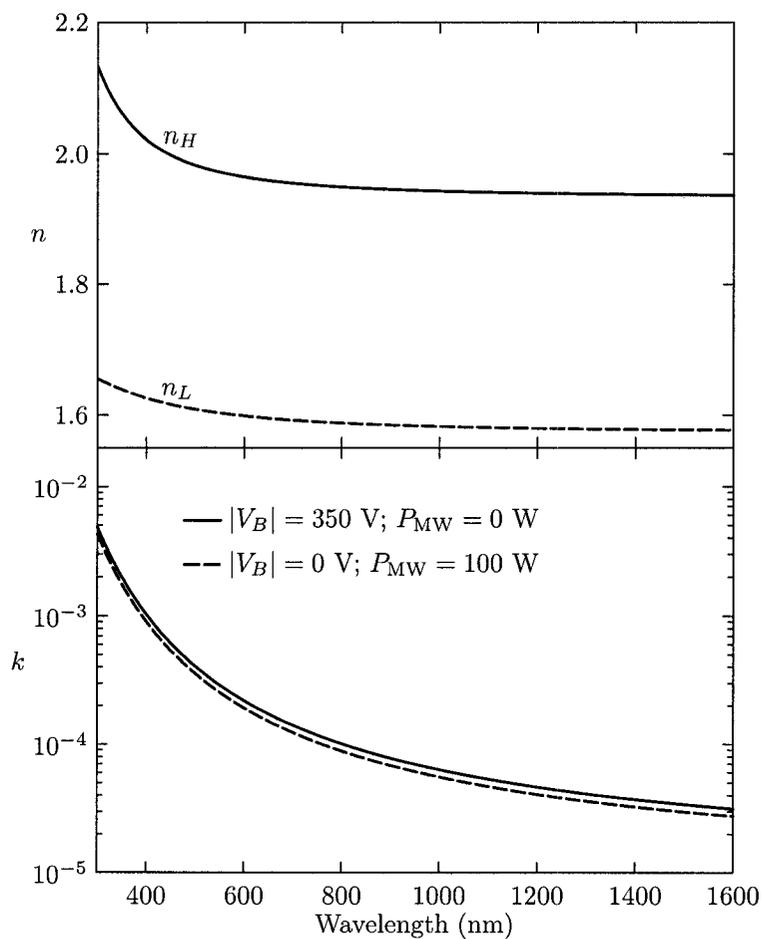


Figure 5.5 – n and k dispersion curves for high and low index films obtained under RF-only and MW-only deposition conditions.

to insufficient fragmentation of species in the gas phase due to low power input. In particular, strong N–N bonds are more difficult to break than Si–H bonds, that leads to a lack of N and N_2^* radicals and hence higher silicon concentrations in the films.

Increase in $|V_B|$ values (corresponding to higher P_{RF}) gives rise to a higher fragmentation in the gas phase, to a more intense ion bombardment, and to a growth of near-stoichiometric and transparent $SiN_x:H$ films. This is documented by an abrupt decay of n and k , and an increase in r_D . More detailed analysis of the film chemical structure, in particular the correlation between the hydrogen content and the plasma parameters, will be described in a separate paper.

MW/RF plasma with $P_{MW} > 50$ W is characterized by a high flux of N-containing radicals and ions.⁷⁰ Transparent $SiN_x:H$ films with n between 1.85 and 1.62 were obtained in this regime, while no significant differences in film composition were noted. The values of n are principally controlled by V_B (see Fig. 5.4a), and hence by varying the film packing density due to ion bombardment. For example, for films deposited at $P_{MW} = 100$ W, $n = 1.62$ and $r_D = 4.7 \text{ \AA/s}$ for $|V_B| = 0$, while $n = 1.85$ and $r_D = 3.3 \text{ \AA/s}$ for $|V_B| = 400$ V.

For films deposited at $P_{MW} > 100$ W and low $|V_B|$, n was found to increase with P_{MW} . This effect can be attributed to film densification due to higher ϕ_i values, and therefore higher energy per deposited atom. This is corroborated by the simultaneous decrease of r_D .

At $P_{MW} > 100$ W and $|V_B| = 400$ V, n remains constant and r_D decreases with P_{MW} , that can be a consequence of excessive bombardment leading to resputtering.

One can notice that films with low k values ($k < 10^{-3}$) are produced in MW/RF regimes when $P_{MW} = 50$ W and $|V_B| = 0\text{--}400$ V, as well as when $|V_B| = 400$ V and $P_{MW} = 0\text{--}50$ W. All films described further in this article were deposited using conditions close to these regimes. The experimental data for $n(P_{MW}, V_B)$ obtained in this section were used as “calibration curves” for the control of complex multilayer or inhomogeneous films described below.

5.2.3.2 Linear $n(z)$ profiles

Inhomogeneous films with linear (or “quasi-linear”) $n(z)$ profiles were deposited using the results from section 5.2.3.1. Examples for linearly decreasing, increasing and V-shape profiles are shown in Fig. 5.6 for n varying between 2.00 and 1.68. In order to determine the $n(z)$ profile, we used a fitting approach in which the deposited film was

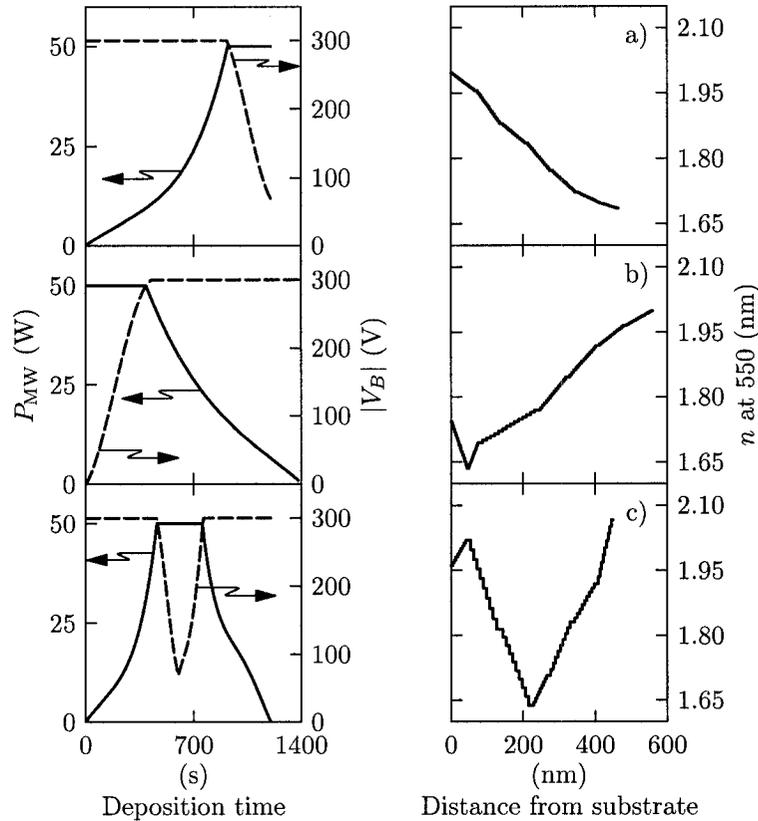


Figure 5.6 – Time variation of P_{MW} and $|V_B|$ (left side) used to obtain specific refractive index depth profiles confirmed by ellipsometric measurements (right side): (a) linear decrease; (b) linear increase; (c) V profile.

modelled as a sequence of 8 layers. Each layer was then divided into 10 sublayers with constant n and thickness. The refractive index varied linearly within each sublayer, and it was expressed in terms of an effective medium (Bruggeman model) which consisted of a material described by the Cauchy parameters ($\text{SiN}_x\text{:H}$) and voids. The fitting procedure adjusted the Cauchy material, the void volume fraction for each layer and sublayer, as well as the total thickness of the coating.

In order to obtain a descending $n(z)$ (Fig. 5.6a), we fixed $|V_B| = 300$ V and continuously increased P_{MW} from 0 W to 50 W. Thereafter, $|V_B|$ was decreased to 70 V, while keeping P_{MW} constant. Following this sequence of conditions, the film microstructure transforms from a densely packed to a porous one.

Similar procedure was applied to obtain a linear increase of $n(z)$ (Fig. 5.6b). P_{MW} was first kept constant at 50 W, while $|V_B|$ was continuously increased from 0 to 300 V. This was followed by a decrease of P_{MW} to 0 W in order to obtain a higher

index material.

One can distinguish small “instabilities” in the first part of the $n(z)$ curves in Figs. 5.6b and 5.6c. Considering the low sensitivity of *ex situ* ellipsometry to small in-depth inhomogeneities, this can be an artefact due to fitting the measured data. It can also be tentatively attributed to a microstructural reorganization during the initial stage of the film growth, or an effect of plasma instability at very low $|V_B|$ values (low P_{RF}) such as in Fig. 5.6b. Initial growth effects are now intensively studied by *in situ* real time spectroscopic ellipsometry (RTSE).²¹⁰

By means of a continuous variation of V_B and P_{MW} similar to the process described above, we also succeeded to obtain a film with a symmetric V-shaped profile (Fig. 5.6c).

5.2.3.3 Inhomogeneous and multilayer filters

Using the calibration parameters described in sections 5.2.3.1 and 5.2.3.2, we fabricated rejection band inhomogeneous and multilayer filters. Transmission of an inhomogeneous rugate filter with a sinusoidal $n(z)$ profile consisting of 20.25 periods is shown in Fig. 5.7 and the design parameters (n_H , n_L , total thickness of the filter, band position, bandwidth and minimum transmission) are summarized in Table 5.1. Fig. 5.7 and Table 5.1 also give a comparison of the deposited filter with the fitted model (dotted line), and the design. The model was a graded layer defined by a sinusoidal function (according to the design), and the average amplitude and offset were fitted in order to describe the index profile. The total thickness and Cauchy parameters coupled to the graded layer were fitted as well.

In the rugate filter design, the value of transmission at the center of the band and its width are related to the index contrast. Our fit shows that both of these parameters are identical to the targeted ones (see Table 5.1). This confirms that during the deposition the values of n_H and n_L were the same as expected, and $n(z)$ gradually varied throughout the filter. Slight shift of the measured band position to a lower wavelength indicates that the individual periods are thinner than designed (see below). Continuous variation of the microstructure throughout a similar rugate filter has also been confirmed by direct TEM observations of the cross section (see Fig. 5.8).

Another example is a multilayer filter with 40 interchanging dense and porous (n_H , n_L) quarterwave layers, plus one half quarterwave dense layer on the top in order to protect the filter from scratches and water absorption (Fig 5.9). Similar to above,

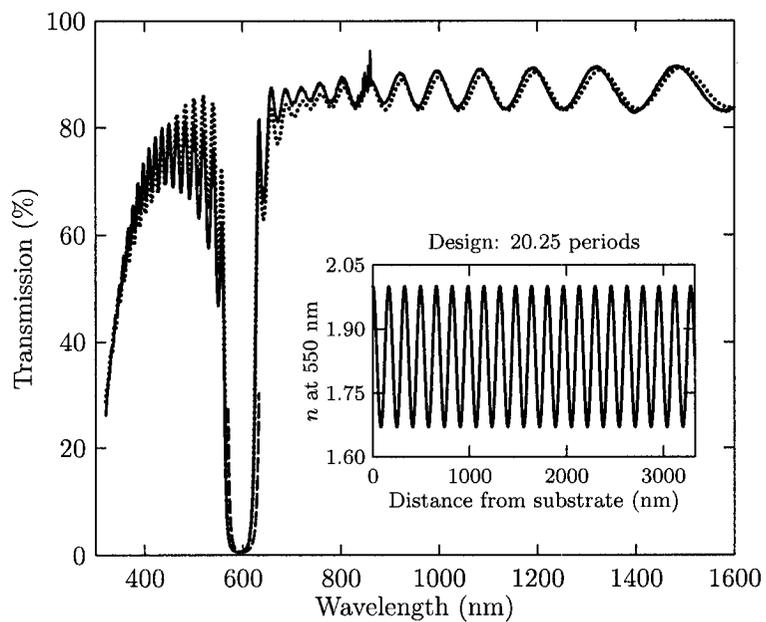


Figure 5.7 – Optical transmission of an inhomogeneous filter composed of 20.25 periods: experimental data (—); design (---); model (.....).

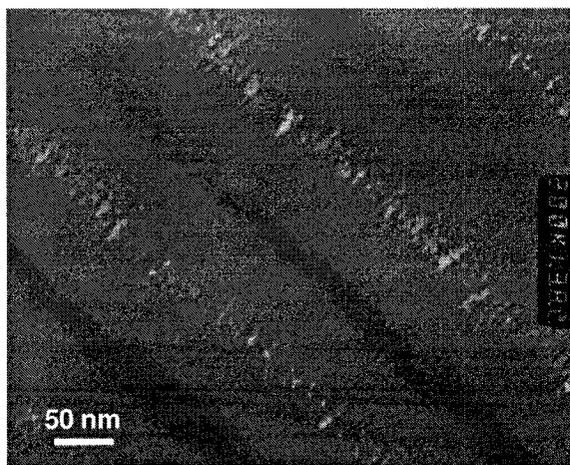


Figure 5.8 – TEM cross section micrograph of a fragment of an inhomogeneous filter. Lighter regions correspond to lower film density.

Table 5.1 – Parameters of the inhomogeneous (20.25 periods) and multilayer (41 layers) rejection filters.

Filter	Type of data	n_L at 550 nm	n_H at 550 nm	Total thickness (nm)	λ_o (nm)	$\Delta\lambda$ at 10% T (nm)	T_o (%)
Inhomogeneous	Design	1.67	2.00	3325	600	56	0.7
	Measurement	1.66	2.01	3312	590	53	0.6
Multilayer	Design	1.68	1.98	3059	547	57	0.3
	Measurement	1.67	1.97	2996	527	47	0.6

design parameters are summarized in Table 5.1. One can conclude that the minimum transmission and bandwidth are comparable to the design values.

Closer analysis of the results indicates that the shift of the band position in the multilayer filter to lower wavelengths is more pronounced than for the homogeneous filter. This shift can be attributed to a smaller thickness of individual layers due to the effects which occur during the initial stage of deposition. Of particular importance is the case when a dense layer grows on a porous underlayer, as studied more systematically by *in situ* RTSE.²¹⁰ During this process, each porous layer is first bombarded by highly energetic ions. Its top region (about 10 nm thick) is thus densified and compacted, and the surface pores are filled. As a result the n_L layers become thinner than assumed in the original design. This gives rise to a lower total thickness and a band shift to lower wavelengths. In the case of inhomogeneous filters, transitions of microstructure are continuous and such shift is substantially less significant as confirmed by our results in Table 5.1.

Small mismatch between the model fit and the experimental data in the near infrared region for both filters can be explained by a slight variation of the deposition rate during the fabrication process possibly leading to small changes in the thickness of individual layers. Process monitoring by *in situ* RTSE should reduce this uncertainty.

5.2.3.4 Mechanical properties

The hardness and Young's modulus for the dense and porous $\text{SiN}_x\text{:H}$ layers are compared in Table 5.2. The values for the n_H film deposited at a high ion energy are comparable to those required for tribological applications.²¹¹ For the n_L layer, hardness drops dramatically due to the presence of a loosely packed columnar structure, as also observed by TEM (Fig. 5.8).

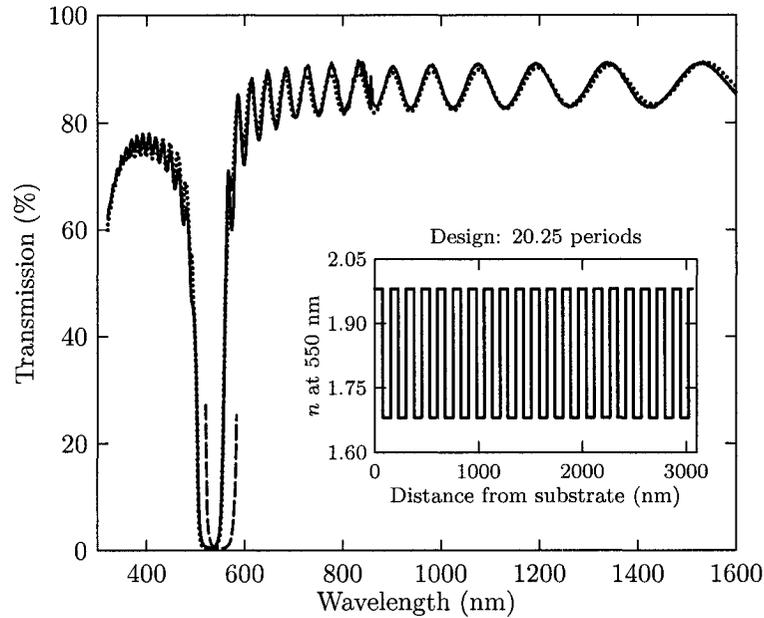


Figure 5.9 – Optical transmission of a multilayer filter composed of 41 layers: experimental data (—); design (---); model (.....).

Indentations in the inhomogeneous and multilayer filter structures described in section 5.2.3.3 did not reveal any significant difference in hardness (Table 5.2). The value of ≈ 10 GPa corresponds to an average value of the superimposed layers, similar to our earlier observations for $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ multilayers.⁵³

Differences in the mechanical performance between the inhomogeneous and multilayer filters are more significant when performing dynamic nanoscratch measurements. The effect of normal force of the indenter on the penetration depth, P_d , and on the lateral (frictional) force is shown in Fig. 5.10 and Table 5.2. At a maximum normal force of 9 mN, the penetration depth for the inhomogeneous filter (Fig. 5.10a) is 20% lower than for the multilayer filter. During the measurement of lateral force in the scratching mode (Fig. 5.10b), the inhomogeneous filter exhibits less damage events compared to its multilayer counterpart. These observations were complemented by MST measurements that revealed a 30% higher critical load to cause damage and delamination for the inhomogeneous filter than for the multilayer one. Enhanced mechanical and tribological performance of inhomogeneous films can be attributed to the absence of abrupt interfaces and a continuous distribution of internal stress, a subject vigorously pursued in our laboratory.^{53,197}

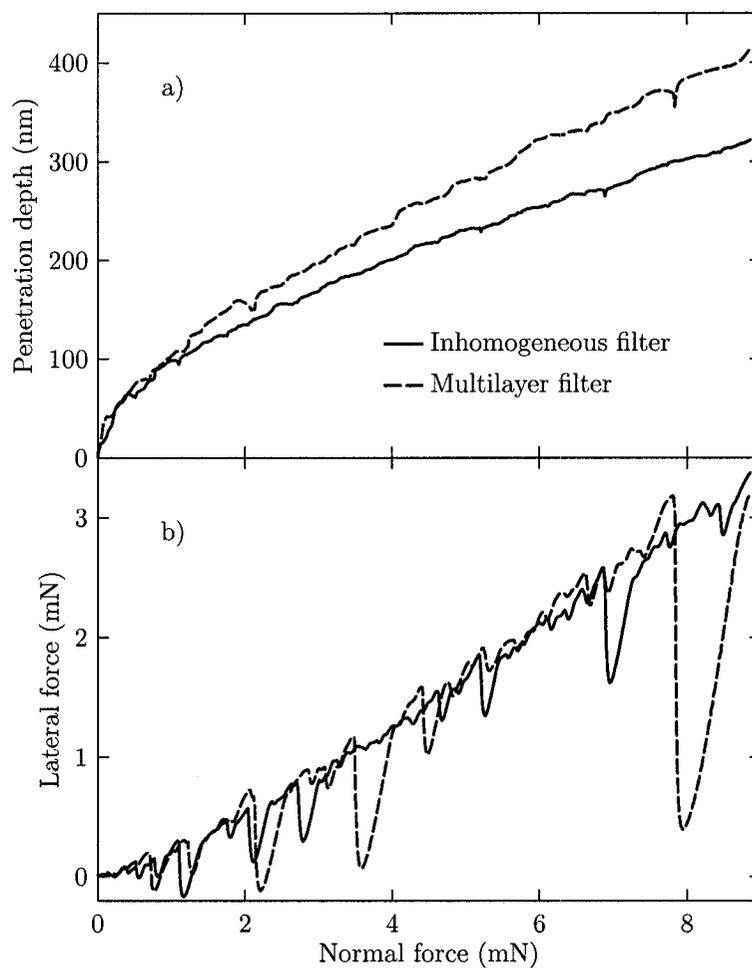


Figure 5.10 – Mechanical properties of the inhomogeneous and multilayer optical filters: (a) penetration depth versus applied load; (b) lateral force versus applied load.

Table 5.2 – Hardness and Young’s modulus from nanoindentation and penetration depth from nanoscratch experiments obtained for simple homogeneous coatings and filters.

Sample	H (GPa)	E_r (GPa)	P_d at 9 mN (nm)
$ V_B = 300$ V, $P_{MW} = 0$ W	20.0	158	–
$ V_B = 0$ V, $P_{MW} = 50$ W	5.8	70	–
Inhomogeneous filter	10.0	100	325
Multilayer filter	9.9	108	410

5.2.4 Summary

We studied the growth of transparent $\text{SiN}_x\text{:H}$ films in which the refractive index depth profile was adjusted between 1.60 and 2.00 by controlling the film density. Using a PECVD process combining RF and MW plasma modes, while keeping the gas mixture constant, we were able to modify the film microstructure by varying the energy and flux of ions bombarding the surface.

Applying this new method, we successfully demonstrated a controlled growth of linear as well as V-shaped index profiles. We also fabricated a narrow band rugate filter and a multilayer filter of similar designs with rejection bands centered in the middle of the visible spectrum. We found that the optical performance of both filters was comparable, while the inhomogeneous approach offered a better control of $n(z)$. Small deviation from design, more significant in the case of the multilayer system, was attributed to the densification of the top region of each porous layer during the initial stage of the growth of the subsequent dense layer. Finally, we demonstrated that inhomogeneous films exhibit an improved mechanical performance compared to the multilayers, as confirmed by a higher scratch resistance.

Acknowledgements

The authors wish to thank Mr. Marc-André Raymond for his assistance with mechanical testing, and Mr. Gilles Jalbert for expert technical assistance. This project was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) of Canada and, in part, by JDS Uniphase.

CHAPITRE 6

FILTRES OPTIQUES MULTICOUCHES AVEC TRAITEMENT DES COUCHES POREUSES PAR PLASMA

6.1 Présentation de l'article

Nous avons vu au chapitre précédent que les performances optiques des filtres optiques rugates sont supérieures à celles des filtres multicouches, lorsque ces filtres sont fabriqués à partir de $\text{SiN}_x\text{:H}$ dense et poreux. À priori, trois problèmes se posent particulièrement pour les filtres constitués d'un empilement de couches denses et poreuses : d'une part, le dépôt d'une couche dense avec V_B élevé sur une surface poreuse risque d'affecter cette surface et le matériau se trouvant en dessous, modifiant les caractéristiques optiques du filtre d'une manière non contrôlée (voir interprétation de la Figure 5.9 au chapitre 5) ; d'autre part, il semble difficile de déposer un matériau dense sur une couche poreuse sans créer une zone de transition entre les deux microstructures, et sans que la porosité ne se propage dans la couche supérieure ; finalement, si les couches denses montrent un certain degré de porosité, il est probable que la vapeur d'eau présente dans l'air s'introduise progressivement dans les pores, éventuellement oxyde le matériau, et conduise à une dégradation de la performance optique des filtres.

L'approche qui est développée ici consiste à traiter systématiquement la surface des couches poreuses par un plasma RF d'azote ou d'argon à V_B élevé, de manière à densifier et aplanir cette surface, et donc pouvoir déposer les couches denses sur une surface « neuve » similaire à celle du substrat initial. L'obtention d'interfaces abruptes entre les couches poreuses et denses permettrait de résoudre les problèmes cités ci-dessus. On espère aussi comprendre l'influence du traitement plasma sur les couches poreuses — telle que la diminution de l'épaisseur, la densification de la surface, etc. —, de telle sorte qu'on puisse modéliser ces phénomènes et les prendre en compte dans la conception des filtres.

Une première étude a clairement démontré les effets positifs des traitements plasma sur les couches poreuses, à savoir la densification des premiers nanomètres en surface, la diminution de la rugosité de surface dans les systèmes à une, deux et quatre couches poreuses/denses, et les transitions microstructurales abruptes entre

ces couches.¹⁸⁹ Cependant, bien que l'effet global des traitements soit bien compris — essentiellement l'aspect physique —, plusieurs points dans la modélisation des spectres ellipsométriques et l'analyse des résultats sont restés obscurs, ce qui semble indiquer que d'autres phénomènes interviennent durant les traitements. En ce qui concerne l'ellipsométrie, on a par exemple observé une augmentation continue de l'erreur entre le modèle et les données expérimentales au fur et à mesure que les couches sont déposées, ainsi que des artefacts pendant les optimisations en temps réel.

L'article présenté ici tente de clarifier la situation, d'une part en raffinant les modèles optiques utilisés pour la caractérisation ellipsométriques, d'autre part en ajoutant des résultats provenant de techniques de caractérisation supplémentaires, qui permettent d'obtenir plus d'information sur les phénomènes physico-chimiques se produisant durant les traitements plasma. De plus, l'application de ce procédé à la fabrication des filtres Fabry-Perot multicouches composés de couches poreuses/denses est démontrée, et la performance optique ainsi que la stabilité de ces filtres sont évaluées.

6.2 Article 3 : “Plasma treatment of porous SiN_x:H films for the fabrication of porous-dense multilayer optical filters with tailored interfaces”

Status: This article was published in *Journal of Applied Physics*, vol. 99, p. 114315-1-12, 2006.

Authors: R. Vernhes, A. Amassian, J.E. Klemberg-Sapieha, and L. Martinu.

Abstract: Porous and dense silicon nitride films with low (1.58) and high (1.88) refractive indices were prepared by using successively microwave (MW) and radiofrequency (RF) plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD). Surface treatments were performed on porous layers using argon and nitrogen RF plasmas in order to densify and flatten their surface, and hence to obtain an abrupt transition between porous and dense films. The processes during deposition and interface treatment were studied by *in situ* real-time spectroscopic ellipsometry as well as by other characterization techniques. We show that besides the densification effect, preferential sputtering and annealing phenomena occur during plasma treatments at high bias ($|V_B^{\text{treat}}| > 400$ V), leading to silicon enrichment at the film surface and chemical stabilization of the film

bulk. Using AFM, we observed a significant reduction of the surface roughness after treatment of the single layers ($\approx 70\%$ reduction) and multilayer stacks ($\approx 60\%$ reduction). Porous-dense Fabry-Perot filters were fabricated using this approach that led to both enhanced optical performance due to minimized interface thickness and improved environmental stability.

6.2.1 Introduction

Porous structures are attractive in optics due to the possibility to reach low refractive indices, independently of the material's chemical structure. However, their use in complex multilayer filters has been restricted until now, particularly due to the difficulty to accurately control the fabrication process, and because of their rather poor chemical and mechanical stability.

Various techniques are available to fabricate porous films, the choice depending on the envisaged application. For instance, antireflective coatings on large surfaces of glass can be easily obtained with a single layer of porous SiO_2 deposited using the sol-gel process.^{212–214} Such technologies have been mostly limited by the low reproducibility of film properties, the overall non-uniformity of the coatings, and the difficulty to monitor the process, thus preventing their wider acceptance. Recently, porous silicon was obtained by electrochemical etching of bulk silicon, and was used to fabricate interference filters in the infrared.^{215–220} Here again, problems arise as the etch rate of silicon is not constant due to HF concentration gradients, and device-aging issues plague the process.

Vacuum-based techniques generally allow one to achieve a better control of the film properties in order to manufacture complex filters with strict requirements. Glancing angle deposition (GLAD) and remote plasma-enhanced chemical vapor deposition (RPECVD) are examples of processes leading to the formation of porous structures with a good control of the film thickness and refractive index.^{221–223} In the GLAD process, film density is determined by varying the vapor flux angle with respect to the substrate surface, but obtaining a large number of layers appears to be a significant obstacle due to a difficulty to maintain periodicity and inherent broadening of nanostructures due to fractal scaling.²²⁴ For RPECVD, the plasma-substrate distance and the gas partial pressures control film porosity. In these two techniques, the average energy of the incoming species is low: therefore, the diffusion energy on the surface is low as well, leading to the growth of porous films.

In our group, we have developed a PECVD approach based on the use of dual-mode microwave/radiofrequency (MW/RF) discharge allowing one to control the film microstructure through the control of plasma-surface interactions.⁷⁰ This technique has been applied for the fabrication of porous and dense $\text{SiN}_x\text{:H}$ films with a single silane-nitrogen gas precursor mixture.^{63,176} On the one hand, microwave (MW) plasma is characterized by a high flux (ϕ_i) and a low kinetic energy ($E_i < 10$ eV) of ions arriving at the surface, giving rise to porous structures with an effective refractive index around 1.58 at 550 nm. On the other hand, radiofrequency (RF) plasma presents lower ϕ_i but greater E_i (from 50 to 800 eV) on the substrate holder-electrode, leading to denser stoichiometric films with a maximum refractive index of 1.88 at 550 nm. In a previous publication,¹⁷⁶ we demonstrated that porosity and refractive index can be continuously varied during the growth of the film by changing the MW power (P_{MW}) and the RF-induced negative bias voltage (V_B) at the electrode. This allows us to achieve quasi-independent control of ϕ_i and E_i . Using this method, we successfully fabricated transparent $\text{SiN}_x\text{:H}$ rugate filters based on controlled microstructural gradients throughout the filter depth.

The situation is more complex when one wants to deposit multilayer filters requiring abrupt interfaces between the individual porous and dense layers. The proposed approach is to take advantage of the MW/RF plasma system to modify the surface of porous layers after deposition. To do so, we grow porous films using MW plasma, followed by treatment in the RF plasmas of N_2 or Ar at high $|V_B^{\text{treat}}|$ in order to obtain dense and smooth surfaces and interfaces. Hence, the porous microstructure cannot propagate in subsequent layers and an abrupt transition between porous and dense layers is achieved.

The present work is a continuation of our previous study on RF plasma treatments of the surface of porous layers.¹⁸⁹ By using *in situ* real-time spectroscopic ellipsometry (RTSE) with more detailed models and combined with complementary characterization techniques, we now perform a precise analysis of the various effects of surface treatments on single porous films as well as their impact on multilayer stacks. As an example, we show a concrete application of this approach to the fabrication of porous/dense Fabry-Perot multilayer filters. The optical performance of these filters is compared to that of filters without surface treatment as well as to the original design in order to demonstrate the efficiency of the method. Finally, the effect of aging on these coatings is presented.

6.2.2 Experimental methodology and modelling

6.2.2.1 Experimental setup

The SiN_x:H films were deposited in a dual-mode MW/RF plasma reactor, similar to that used in our earlier studies.^{70,71,176,189,207} The MW (2.45 GHz) discharge was excited using a low-ripple power supply (Hüttinger) with a fixed pulse frequency of 60 Hz and a duty cycle of 0.1. The MW power entered the chamber through a fused silica window using a slotted waveguide applicator.¹³⁹ The RF-powered (13.56 MHz) substrate holder was equipped with a rotatable carousel, which allowed one to sequentially deposit four samples that were introduced to the deposition chamber via a load lock system.

Various substrates were used in this work: <100> silicon wafers for *in situ* RTSE study of film growth and surface treatments; fused silica discs for optical absorption measurements; silver coated microscope glass slides for *ex situ* infrared ellipsometry study; and microscope glass slides for optical filter fabrication. Glass substrates were cleaned with soap and distilled water, and plasma pretreated for 5 minutes in a pure N₂ RF discharge to improve adhesion. No plasma treatment was performed on silicon substrates, as it proved to modify their optical properties, leading to a more complex interface structure.^{87,225}

Films were deposited from a SiH₄/N₂ mixture using a 5 sccm/20 sccm flow ratio and a total working pressure of 40 mTorr, while the base pressure was 10⁻⁶ Torr. Porous and dense films were grown using, respectively, a MW power (P_{MW}) of 100 W and an RF power (P_{RF}) of 50 W ($|V_B^{dep}| = 400$ V). Surface treatments were performed in RF plasma of Ar or N₂ using a working pressure of 40 mTorr and various V_B^{treat} values.

Growth and surface treatments of the films were monitored *in situ* by RTSE (M2000, J. A. Woollam Co., Inc.) at an incidence angle of 64°. The ellipsometer was equipped with a rotating compensator (RCE) and its wavelength range was 245–1650 nm. When combined with appropriate optical modelling, ellipsometry allows accurate determination of film refractive index (n , always given at 550 nm in this article) and thickness (d), as well as other characteristics (depth inhomogeneity, surface and interface roughness, anisotropy, lateral uniformity, etc.).

We modeled homogenous (i.e. with a constant n throughout film thickness)

isotropic dense layers with the Cauchy dispersion formula

$$n(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4}, \quad (6.1)$$

where A_n , B_n and C_n are parameters and λ is the wavelength. Anisotropic uniaxial layers were described using two Cauchy dispersions for both ordinary index (n_{ord} , ordinary axis in the film surface plane) and extraordinary index (n_{ext} , extraordinary axis along the normal to the film surface plane). Inhomogeneous films were modeled by simple linear gradients composed of a succession of N sublayers (typically 10) defined by

$$d_i = \frac{d_{\text{film}}}{N}, \quad n_i = n_{\text{bot}} + \sum_{i=0}^N i \frac{n_{\text{top}} - n_{\text{bot}}}{N} \quad (6.2)$$

where d_{film} , n_{bot} and n_{top} are respectively the thickness, the bottom index and the top index of the gradient, while d_i and n_i are the thickness and the refractive index of the i^{th} sublayer. We calculated the void volume fraction (f_v) of the porous films from the effective refractive index using the Bruggeman effective medium approximation (BEMA):

$$f_v \frac{1 - n_{\text{eff}}^2}{1 + 2n_{\text{eff}}^2} + (1 - f_v) \frac{n_d^2 - n_{\text{eff}}^2}{n_d^2 + 2n_{\text{eff}}^2} = 0, \quad (6.3)$$

where n_d is the refractive index of dense silicon nitride and n_{eff} is the effective refractive index of the layer.¹⁴⁴ Eq. 6.3 is valid for isotropic films with large void fractions.

Film optical absorption and filter performance were analyzed with a double beam spectrophotometer (Lambda 19, Perkin Elmer) using a wavelength range of 200–750 nm. Infrared variable angle spectroscopic ellipsometry (IR-VASE, J. A. Woollam Co., Inc.) was used for chemical analysis of the porous films. IR-VASE spectra were acquired at 60°, with a resolution of 16 cm⁻¹, and with a wavenumber range of 500–4000 cm⁻¹ using a Fourier transform infrared (FTIR) source. The films' dielectric constant ($\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$) was obtained by fitting ϵ_1 and ϵ_2 to each spectral point of Ψ and Δ .

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, Escalab 3MKII, VG Scientific) was used for chemical analysis of film surfaces. Samples were introduced to the XPS chamber less than 5 min after film deposition or plasma treatment in order to limit surface oxidation and contamination. Spectra were acquired with a Mg cathode (1253.6 eV X-ray energy) with a take-off angle of 90° relative to the sample surface.

Film surface morphology was assessed by atomic force microscopy (AFM, Multimode Nanoscope, Digital Instruments) in contact mode with a silicon nitride tip. Cross-section views of optical filters were obtained by field emission gun scanning electronic microscopy (SEM, XP DualBeam 235, FEI Company).

6.2.2.2 Modelling of the surface densification process

Inelastic collisions of ions and neutrals occurring at the films' surface during plasma treatments are expected to lead to two major effects:⁹⁷ first, surface densification by the displacement and relocation of atoms deeper below the surface; second, surface sputtering from the ejection of atoms out of the film. Because both of these phenomena lead to surface recession, it is difficult to distinguish one from another during the analysis of ellipsometric data. To help us in this task, we created a model of densification based on simple considerations, which we compare to experimental data in section 6.2.3.2.

Assuming a homogeneous porous layer with a porosity f_v^0 , the corresponding effective refractive index n_0 , and a thickness d_0 , we propose that the densification process uniformly compresses the material, leading to a progressive decrease of thickness and porosity until $f_v = 0$, while keeping the properties of the matrix (n_d) unchanged. The thickness d varies linearly with the porosity f_v during the uniform compression of the layer; hence, we can express d as a function of f_v at any step of the densification process as follows:

$$d = d_0(1 + f_v - f_v^0). \quad (6.4)$$

By isolating f_v from Eq. 6.4 and substituting into Eq. 6.3, we obtain the evolution of the refractive index n_{eff} versus d during densification starting from the initial values d_0 and n_0 . As an example, we have plotted the evolution of n_{eff} and d starting from $n_0 = 1.37$ and $d_0 = 30$ nm in Fig. 6.1a (curve (1)). As explained in more details in sections 6.2.3.1 and 6.2.3.2, 1.37 is the minimum n value determined at the surface of the deposited porous films, while 30 nm is the maximum thickness of the porous material affected by surface treatments according to our optical model. The initial film porosity f_v^0 is evaluated to 56% using Eq. 6.3 with $n_d = 1.9$ for the dense silicon nitride matrix ($n_d = 1.88$ for dense $\text{SiN}_x\text{:H}$). One can see that the resulting trajectory is nearly linear. This is due to the fact that the two materials being mixed ($\text{SiN}_x\text{:H}$ and void) present relatively similar n with low absorption compared to, say,

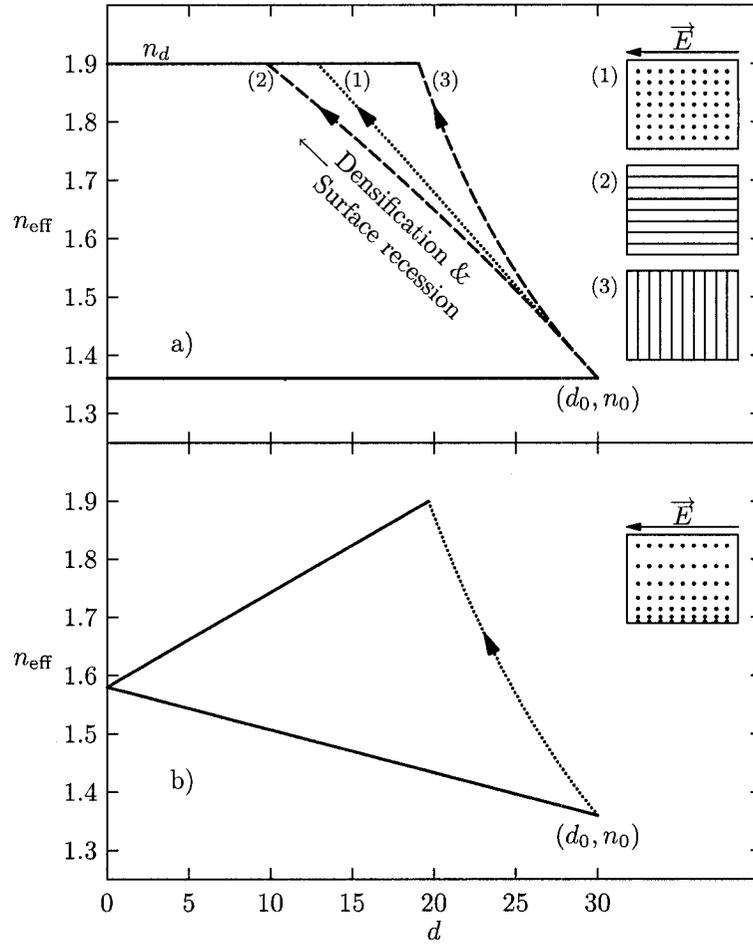


Figure 6.1 – Model of densification for: a) isotropic (.....) and anisotropic (---) homogeneous layers; (1) corresponds to an isotropic BEMA material, while (2) and (3) are derived for an anisotropic material described by the Wiener equations; b) inhomogeneous BEMA layer with a linear n depth profile.

semiconductors ($n = 4.4$, $k = 0.8$ for a-Si at 550 nm) and void.

The BEMA approach is only valid for isotropic materials, but our porous films exhibit slight anisotropy (see section 6.2.3.1). Therefore, we used the two Wiener equations to determine the physical boundaries values of n_{eff} for limiting anisotropic conditions, i.e. hypothetical coating materials constituted of thin layers separated by void and oriented parallel or perpendicular to the substrate surface.¹⁴⁴

$$\text{Extraordinary axis } \parallel \vec{E} : n_{\text{eff}}^2 = f_v + n_d^2(1 - f_v); \quad (6.5)$$

$$\text{Extraordinary axis } \perp \vec{E} : n_{\text{eff}}^2 = f_v + \frac{(1 - f_v)}{n_d^2}. \quad (6.6)$$

As one can see in Fig. 6.1a, the curve related to the isotropic material lies between the limit curves corresponding to two “absolute anisotropic materials”, as expected intuitively.

Finally, since our plasma-treated porous films present some near-surface inhomogeneity (see section 6.2.3.1), we refined our model by introducing a n_{eff} gradient in the layers (Fig. 6.1b), where the porosity at the top of the film progressively decreases (n_{top} increases) during densification, while the porosity at the bottom of the film remains fixed (n_{bot} constant). This non-uniform densification model is more realistic because the depth dependence of ion implantation is expected to decay rapidly with depth, and so ion bombardment can only densify the film’s near-surface region, not the bulk. Being that the thickness of the inhomogeneous surface region is very thin (between 10 and 20 nm, see section 6.2.3.1), it is not possible to determine exact depth profile by ellipsometry; hence, the model makes the assumption of a linear n depth profile. n_{bot} was fixed to match the refractive index of bulk porous films (≈ 1.58), and we used $n_0 = 1.37$ and $d_0 = 30$ nm as initial values. The relationship between d and f_v during densification can be expressed in terms of the initial porosity at the bottom and the top of the layer (f_v^{bot} , f_v^{top}) as follows:

$$d = d_0 \left(\frac{1 - (f_v^{\text{bot}} + f_v^{\text{top}})/2}{1 - (f_v^{\text{bot}} + f_v)/2} \right). \quad (6.7)$$

By combining Eqs. 6.3 and 6.7, we also obtain n_{top} versus d during densification, which is plotted in Fig. 6.1b. The comparison of Fig. 6.1a and Fig. 6.1b for isotropic materials reveals that the relation between n and d during non-uniform densification is not linear. The thickness decrease is also smaller since there is still residual porosity in the layer after densification. The surface recession obtained with this model will be compared to that measured by ellipsometry in section 6.2.3.2, allowing us to evaluate the extent to which sputtering occurs during plasma treatments, in addition to densification.

6.2.3 Results and discussion

To investigate the effects of RF plasma treatments on porous layers and on the subsequent growth of dense layers, we deposited series of porous/dense two-layer stacks

with various plasma treatment conditions and monitored each step of the process by *in situ* RTSE. This section is divided into four parts that describe: a) the growth study of a 200 nm-thick porous layer in MW plasma; b) the study of the effects of RF plasma treatments on porous layers with various V_B^{treat} ; c) the growth study of a 100 nm-thick dense layer deposited by RF plasma on top of treated porous layers; and d) the application of this method as illustrated by the fabrication of porous-dense Fabry-Perot multilayer filters.

6.2.3.1 Growth study of porous films

In the first part of this study, we monitored the growth of 200 nm thick porous layers deposited at $P_{\text{MW}} = 100$ W by ellipsometry, and analyzed the results by using a physically acceptable optical model that would minimize the mean squared error (MSE) during the fitting procedure. The best fit to *in situ* post-deposition SE spectra was achieved by an ellipsometric model consisting of three distinct regions, as shown in Fig. 6.2a. In the first region (sublayer P_1 close to the substrate), n decreases linearly from 1.75 to 1.58 over a thickness of ≈ 10 nm. The second region (sublayer P_2) consists of the bulk of the porous film with a thickness estimated to ≈ 170 nm (85% of the total film thickness), and is best modeled as an anisotropic layer ($n_{\text{ord}} \approx 1.58$ and $n_{\text{ext}} \approx 1.62$). Finally, the third region (sublayer P_3) near the top of the porous film has a higher porosity than P_2 , and is modeled by a decreasing n linear gradient from 1.58 to 1.37 over a thickness ranging from ≈ 10 to 20 nm, depending on the sample.

The P_1 profile can be linked to the nucleation of porous layers. Indeed, since E_i in MW plasmas is lower than 10 eV,⁸¹ we expect that the nucleation process during the initial nanometers of deposition is dominated by surface diffusion and strongly affected by the nature and energy of the substrate surface.

Anisotropy observed in P_2 is a common phenomenon related to the columnar microstructure of porous layers expected by the classical structure zone model.^{92,93} The columnar morphology of our porous films is documented by SEM in section 6.2.3.4. The fact that n_{ord} and n_{ext} are much lower than the refractive index of standard Si_3N_4 (2.02 according to Philipp¹⁸²) demonstrates that these films contain a large amount of porosity. Using Eq. 6.3 and neglecting the effect of anisotropy ($n_{\text{eff}} = n_{\text{ord}}$), we calculated the void fraction $f_v \approx 36\%$.

In our previous publication,¹⁸⁹ P_3 was modeled by a homogeneous surface rough-

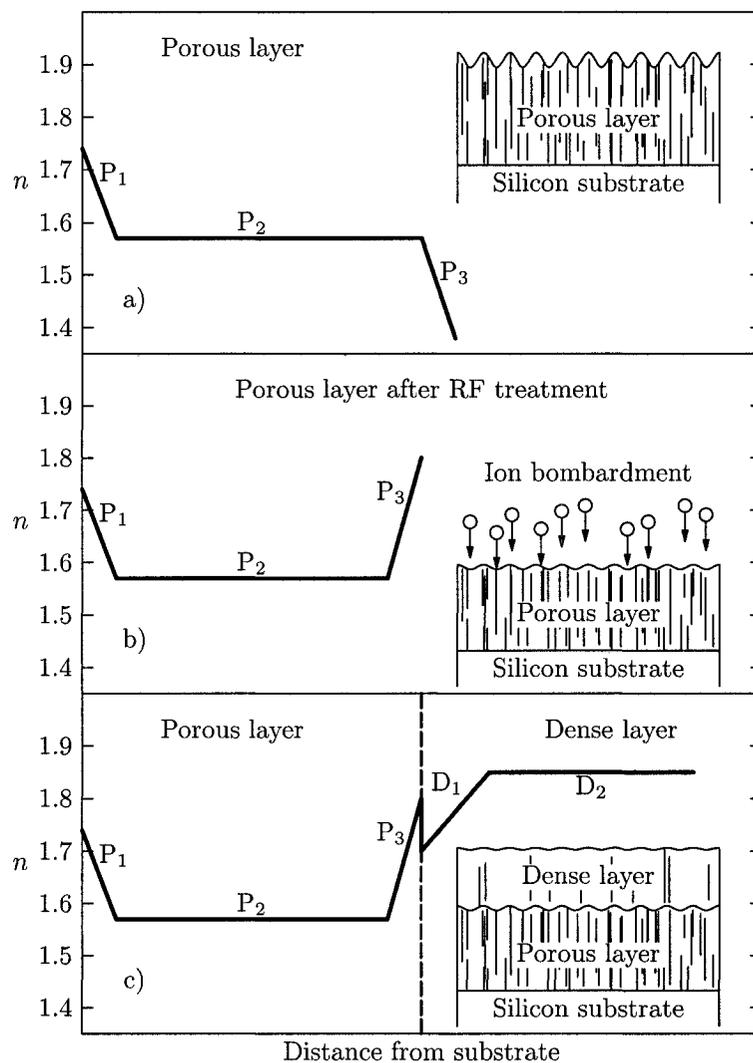


Figure 6.2 – Ellipsometric model and refractive index depth profile schemes for: a) as-grown porous layer; b) porous layer after surface plasma treatment; c) porous/dense stack with plasma treated porous layer.

ness layer. However, because there is no physical reason for an abrupt change of n between P_2 and P_3 , we chose to model it using a linear n gradient in this work. Although this modification doesn't lower the MSE significantly, it will be important for modelling the densification process during plasma treatment, as described in the next section. The existence of P_3 can be expected during the growth of porous layers (although it was not experimentally confirmed so far) because a fraction of the depositing adatoms penetrate the near-surface pores due to diffusion, giving rise to a transition region with increasing porosity towards the surface. In our fit, the bottom refractive index (n_{bot}) of the gradient was fixed to 1.58 in order to match the refractive index of P_2 , and n_{top} yielded ≈ 1.37 ($f_v = 56\%$). Surface roughness thickness associated with P_3 is investigated by AFM in the next section.

6.2.3.2 Study of rf plasma treatments on porous films

The second step of the fabrication process of porous/dense stacks was to treat the as-deposited porous films by a nitrogen or argon RF discharge in order to flatten and densify the films' surface (Fig. 6.2b). We performed AFM measurements on as-grown and plasma treated porous layers in order to verify this assertion. As shown in Fig. 6.3a, the as-deposited porous film exhibits a rough surface with nanometer-scale nodular protuberances, probably due to the presence of a columnar microstructure underneath. After treatment for 5 min in Ar at $|V_B^{\text{treat}}| = 600$ V, the porous film shows a flat surface with $\approx 70\%$ reduction of the root mean squared (RMS) roughness (0.6 nm) compared to that before treatment (2.2 nm). It is thus clear that ion bombardment leads to surface smoothing and densification of the porous surfaces with significant rearranging of surface atoms.

To better understand the phenomena occurring both in depth and at the surface of porous films, we monitored the plasma treatments by *in situ* RTSE. In order to build a physically acceptable optical model, we needed to know the maximum ion penetration depth that we could expect during treatments. Therefore, we performed simulations of ion bombardment using the TRIM (Transport of Ions in Matter) code provided in the SRIM 2003 software package.²²⁶ We calculated the distribution of 800 eV argon and nitrogen ions after implantation in Si_3N_4 films with $f_v = 0\%$ and 50% . The kinetic energy of ions corresponded to the maximum energy that ions could gain in an RF discharge, after acceleration in the sheath: $E_i \approx (V_P^{\text{treat}} - V_B^{\text{treat}})e \approx 1.15|V_B^{\text{treat}}|e$, where V_P^{treat} is the plasma potential.⁷⁹ Porosity was modelled by varying the density

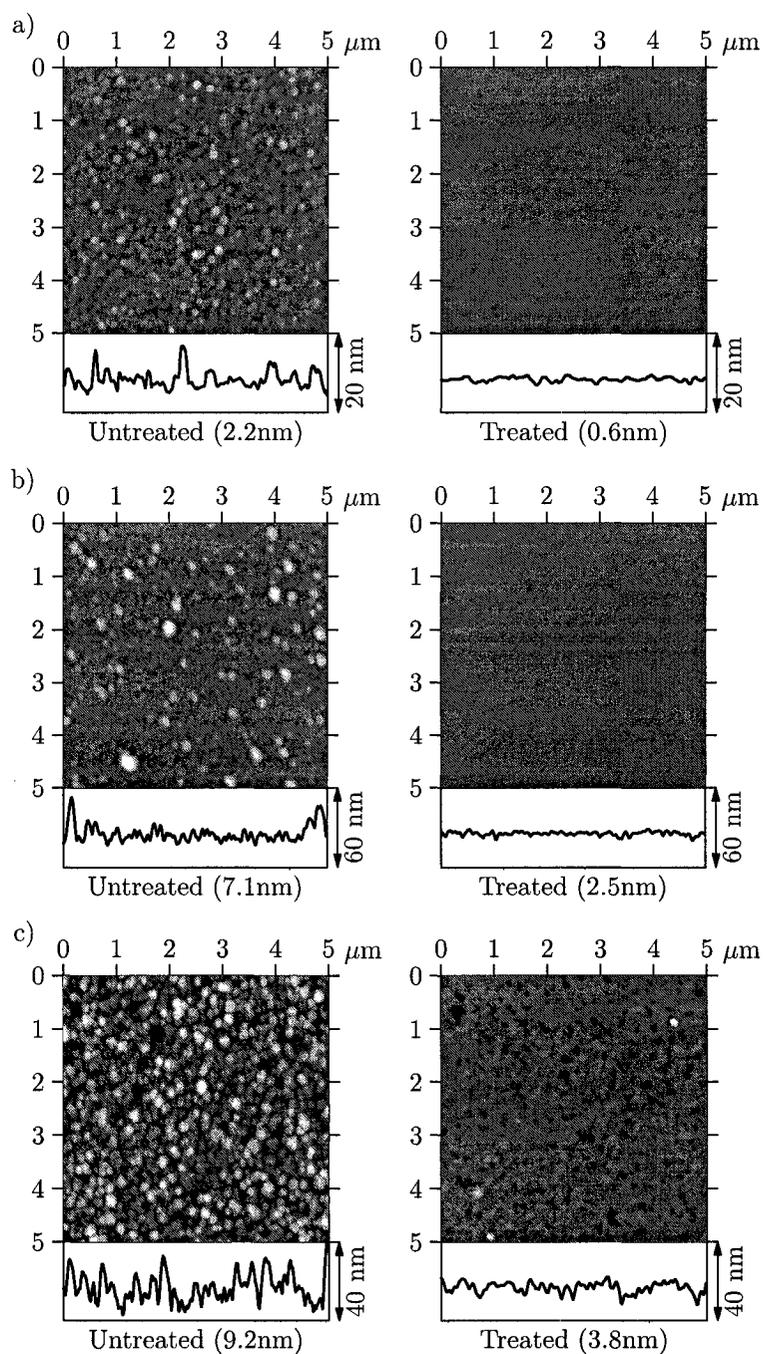


Figure 6.3 – Rms surface roughness, AFM images and line profiles for coatings with and without treatment of the porous layers: a) simple 100 nm-thick porous layers; b) 2-layer porous-dense stacks; c) 13-layer porous-dense Fabry-Perot filters.

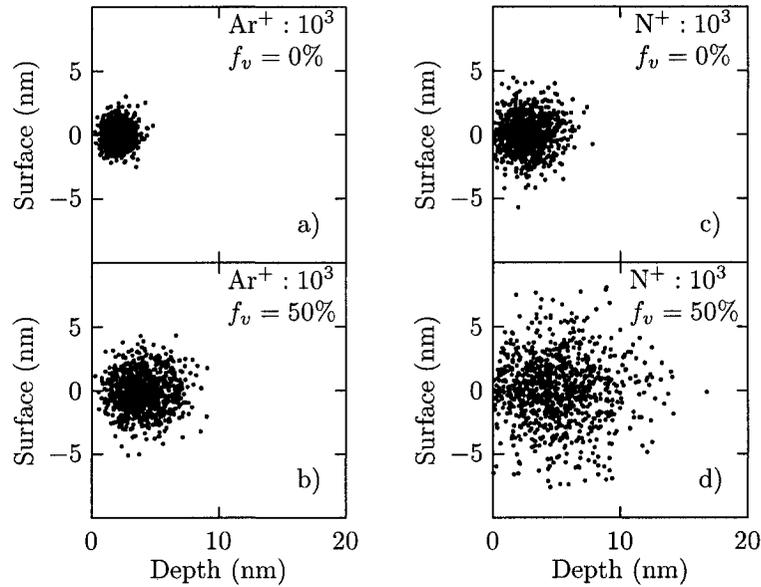


Figure 6.4 – Ar^+ and N^+ ion distribution after implantation into Si_3N_4 films.

of the material from 3.44 g/cm^3 ($f_v = 0\%$) to 1.72 g/cm^3 ($f_v = 50\%$), while the film thickness was kept constant at 100 nm. A void fraction of 50% is close to that measured at the surface of the porous films (see section 6.2.3.1). As expected, one can see in Fig. 6.4 that lighter ions (i.e. N^+) ions penetrate deeper than heavier ones (i.e. Ar^+) and porous targets are easier to implant than denser ones. It is also clear from these simulations that ions do not penetrate more than ≈ 10 nm in the films.

In the optical model of plasma treatment, we first split the porous film into two virtual layers VL_1 and VL_2 as shown in the inset of Fig. 6.5, where only VL_2 parameters are expected to vary during treatment. This approach avoids parameter correlation problems encountered in our earlier article.¹⁸⁹ According to the previous section, VL_1 consists of P_1 and a part of P_2 , and VL_2 is composed of the rest of P_2 and P_3 . Prior to treatment, we fixed the initial thickness d_{init} of VL_2 to 30 nm, while the thickness of VL_1 (≈ 170 nm) was adjusted in order to maintain the total thickness of the porous layer to ≈ 200 nm. The choice of $d_{\text{init}} = 30$ nm was made to include the maximum surface recession measured after treatment (≈ 20 nm, see below) and the maximum penetration depth of nitrogen ions in porous Si_3N_4 (≈ 10 nm, according to TRIM simulations). Hence, we assumed that the material upto $20 + 10 = 30$ nm below the original surface position could be affected by ion bombardment. During

treatment, the P_3 region was expected to change in a graded manner because ion implantation and atomic relocation decay rapidly with depth. Hence, we allowed n_{top} of P_3 to vary to account for densification. The thickness of VL_2 and the width of the P_3 gradient inside VL_2 were both fitted to account for surface recession and in-depth changes of n , respectively, whereas n_{bot} of P_3 was kept constant to match the refractive index of P_2 .

We have plotted in Fig. 6.5 the evolution of n_{top} as a function of surface recession ($d_{\text{init}} - d_{\text{treat}}$) during N_2 RF plasma treatments lasting 10 min for different V_B^{treat} values. The initial n_{top} value ranges from 1.33 to 1.39 because the surface porosity of the films before treatment slightly varies from one sample to another. We observe surface recession and increase of n_{top} as soon as the plasma treatment begins, which suggests the occurrence of a densification phenomenon. This can be explained simply in terms of ions bombarding the porous film, creating a large number of atomic displacements into porosities and thus causing an overall decrease of thickness accompanied by a rise of n_{eff} as the surface recesses. Final d_{treat} and n_{top} values depend on the bias used for treatment, with higher V_B^{treat} values clearly leading to greater surface recession and higher n_{top} . This behavior is expected since ion energy and flux, as well as ion penetration depth and the number of displacements per ion all increase with greater $|V_B^{\text{treat}}|$, forming a denser near-surface region at a faster pace. In addition, the fact that the distance between data points is greater at $|V_B^{\text{treat}}| = 600$ and 700 V rather than at 300 and 400 V indicates that surface modifications occur more rapidly at higher bias. The narrowing distance between consecutive data points with the plasma treatment progress also demonstrates that densification stabilizes with exposure time, as a result of the asymptotic behavior of densification: as the film density increases and approaches bulk values, it becomes increasingly difficult to densify it any further.

Let's now compare RTSE data to the curves obtained from the densification model detailed in section 6.2.2.2. Using the Bruggeman equation (Eq. 6.3) with an inhomogeneous porous layer (graded n_{eff}) of initial thickness $d_0 = 30$ nm, and neglecting any effect related to anisotropy, we obtain a curve that matches the experimental data related to $|V_B^{\text{treat}}| = 400$ V quite well (Fig. 6.5). Hence, the densification model seems to describe correctly the effects of surface treatment at low bias ($|V_B^{\text{treat}}| \leq 400$ V), with surface recession values in line with TRIM predictions. In contrast, data for $|V_B^{\text{treat}}| = 600$ and 700 V cannot be matched unless we use much greater d_0 values (as large as 53 nm for $|V_B^{\text{treat}}| = 700$ V), which is not realistic. Indeed, if we consider the

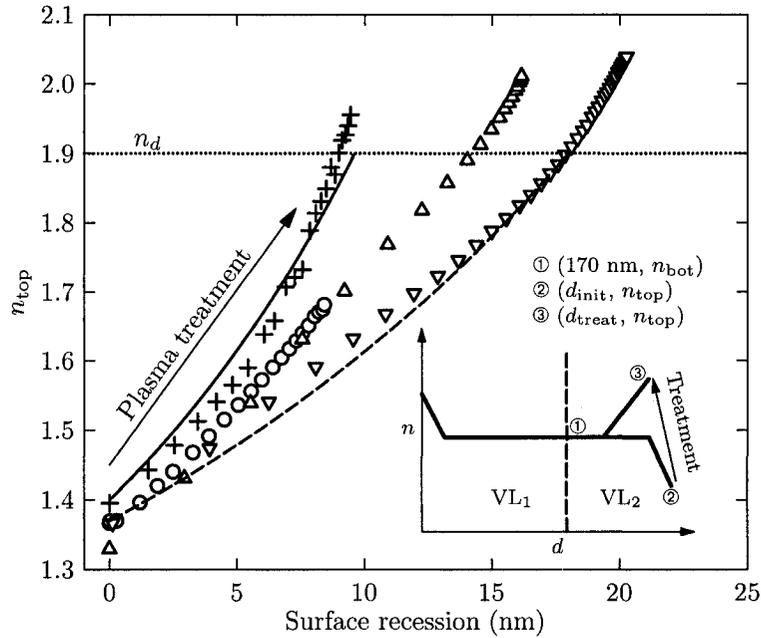


Figure 6.5 – Refractive index versus surface recession for various V_B^{treat} : (○) -300 V; (+) -400 V; (Δ) -600 V; (∇) -700 V. Experimental points are compared to the densification model with $d_0 = 30$ nm (—) and $d_0 = 53$ nm (---).

densification of a porous layer with $f_v = 50\%$, a surface recession of 20 nm ($|V_B^{\text{treat}}| = 700$ V) would mean that 40 nm of material are fully densified, which seems impossible given that ions cannot penetrate deeper than ≈ 10 nm. Hence, the surface recession observed for high $|V_B^{\text{treat}}|$ values can be explained only if we consider an additional sputtering phenomenon occurring during plasma treatments, which removes atoms from the surface.

Using the sputtering hypothesis, we can interpret the fact that the curve related to $|V_B^{\text{treat}}| = 300$ V is positioned between those corresponding to $|V_B^{\text{treat}}| = 400$ and 600 V (Fig. 6.5). This can be made consistent only if we consider that ion bombardment occurring at $|V_B^{\text{treat}}| = 600$ V removes the porous material faster than it densifies it, leading to lower n_{top} values compared to those obtained at $|V_B^{\text{treat}}| = 400$ V, for which sputtering is negligible. We can also formulate an explanation for the fact that n_{top} reaches higher refractive index values than that of dense $\text{SiN}_x\text{:H}$ films ($n_d = 1.9$). Indeed, this could be related to preferential sputtering of nitrogen versus silicon, possibly leading to a silicon enriched surface with higher refractive index and extinction coefficient. This is supported by TRIM simulations, which showed

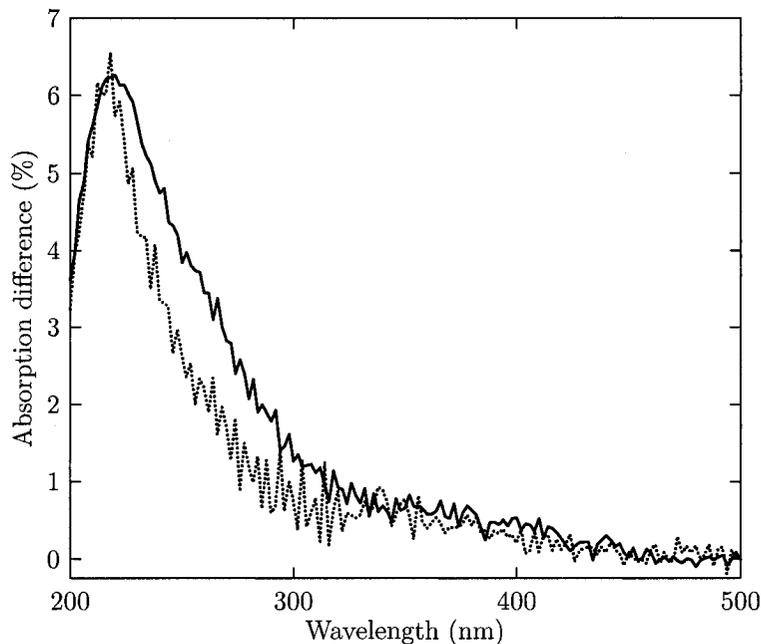


Figure 6.6 – Absorption difference of porous films before and after surface treatments: Ar plasma treatment (—) and N₂ plasma treatment (.....).

systematically higher sputtering yields for nitrogen than for silicon.

To see a more direct evidence of silicon enrichment due to preferential sputtering of the films' surface, we measured the optical absorption of the porous films before and after treatment using spectrophotometry. To do this, we acquired transmission and reflection spectra for each sample and subtracted them from 1, hence obtaining the absorption spectra (scattering was neglected). Fig. 6.6 presents the rise of absorption obtained by subtracting pre-treatment from post-treatment spectra for two samples submitted to 30 min N₂ and Ar plasma treatments at $|V_B^{\text{treat}}| = 600$ V. One can see that an absorption band centered at ≈ 220 nm appears after both N₂ and Ar treatments, which suggests that the film chemistry is modified, probably because of higher Si content at the film surface. The ion bombardment could also be responsible for the creation of Si-Si bonds and Si dangling bonds, which are known to affect the Si₃N₄ energy gap and electronic density of states.¹²⁷ The use of nitrogen plasma allows to restore a certain proportion of broken Si-N bonds, leading to a more narrow absorption band.

XPS surveys of the treated porous layers were acquired in order to obtain more details on the chemical modifications occurring at the surface (Tab. 6.1). The effect

Table 6.1 – Atomic percentages from XPS measurements for various samples compared to stoichiometric Si_3N_4 .

	%C	%O	%Si	%N	Si/(Si+N)
Ideal stoichiometric Si_3N_4	–	–	43	57	0.43
Dense film	4	5	38	53	0.42
Porous film	4	15	32	49	0.40
Ar plasma treated porous film (400 V, 5 min)	4	12	43	41	0.51
N_2 plasma treated porous film (400 V, 5 min)	6	10	34	50	0.40

of oxygen contamination was neglected in the determination of the Si/(Si+N) ratio, as samples were transferred to the XPS chamber less than 5 min after deposition or treatment. Hence, the presence of oxygen, larger for the porous films than for the dense ones, is likely attributed to water vapor adsorption on the pore walls at the films' surface. We can see in Tab. 6.1 that the Si/(Si+N) ratios for dense and porous untreated films are close to that of ideal Si_3N_4 , which indicates that the chemical composition of these films is nearly stoichiometric (although hydrogen is also present, as shown in the IR-VASE analysis below). In contrast, the Ar plasma-treated porous film presents a higher ratio, which clearly confirms some N deficiency and suggests that preferential sputtering occurred. Besides, the N_2 plasma-treated porous film maintains the same stoichiometry as that before treatment, in apparent contradiction with the results from RTSE and spectrophotometry measurements, but which we can explain as follows: in the case of Ar treatments, argon peaks were present in the surveys, which means that argon atoms were implanted in the film during the treatments; hence, for N_2 treatments, it is possible that part of the detected nitrogen comes from implanted atoms that are not chemically bonded to silicon, and that shouldn't be taken into account in the film stoichiometry determination. Thus, the Si/(Si+N) ratio for bonded Si and N atoms may in fact be higher than that calculated in Tab. 6.1.

We performed IR-VASE measurements on untreated and plasma treated porous films in order to investigate the effect of surface treatments on the films' bulk. Indeed, we thought that while ions cannot penetrate further than 10 nm below the surface, the local heating that they generate may propagate throughout the coating and modify the film chemistry. Fig. 6.7 presents the imaginary part of the dielectric constant (ϵ_2)

in the infrared for as-grown and N₂ plasma-treated porous films (30 min, $|V_B^{\text{treat}}| = 600$ V). Since the total film thickness (≈ 200 nm) was much greater than the thickness of the surface region affected by ion bombardment (≈ 10 nm), we expect that the damage created at the surface would not dramatically change the IR spectra, while the chemical modification of the film bulk would be emphasized. The broad band at ≈ 850 cm⁻¹ (Fig. 6.7a) is related to the Si–N stretching mode. The presence of bands at ≈ 1160 and 3300 cm⁻¹, due to N–H bending and stretching modes, points out the high hydrogen content in the films as a consequence of the use of silane as working gas. Small peaks at 1540 and 1630 cm⁻¹ are attributed to H–N–H and H–O–H scissors bending modes, respectively, the latter being related to adsorption of water vapor from air on the pore walls. The Si–H stretching mode at 2200 cm⁻¹ is almost not visible, proving that the fragmentation of SiH₄ molecules is very effective in MW plasmas.

After plasma treatment, the N–H band intensity decreases and the Si–N band slightly increases. This suggests that the weak N–H bonds are replaced by the more stable Si–N bonds. We conclude that the rise of temperature during treatments leads to annealing of the porous bulk, leading to a decrease of the hydrogen content and transformation into a silicon nitride film closer to stoichiometry. In the case of N₂ plasma treatments, this effect may be enhanced by the diffusion of radicals throughout the open porosities during the early stage of the treatments, when pores are still intact, thus providing a source of active nitrogen for chemical reactions.

Since poor stability is a key concern for the use of porous coatings, we also analyzed the two previous as-grown and treated porous films after a two day aging in normal atmospheric conditions (Figs. 6.7b and 6.7c). For both as-grown and treated films, we observe that Si–O bands appear at 1070 cm⁻¹ after aging, which reveals that some oxidation occurs. However, the Si–O band is smaller for the treated film and the Si–N and N–H bands also decrease less than for the untreated one, suggesting that fewer Si–N groups are converted into Si–O. Hence, it seems that plasma treatments improve the stability of the porous films, even though the oxidation process cannot be entirely prevented. This can be related to both the annealing effect discussed above, as well as the formation of a dense region at the films' surface, which may create a barrier to the diffusion of oxygen and water vapor.

To conclude this section, the results clearly confirm that plasma treatment of porous layers truly densifies and flattens the near-surface region, as documented by

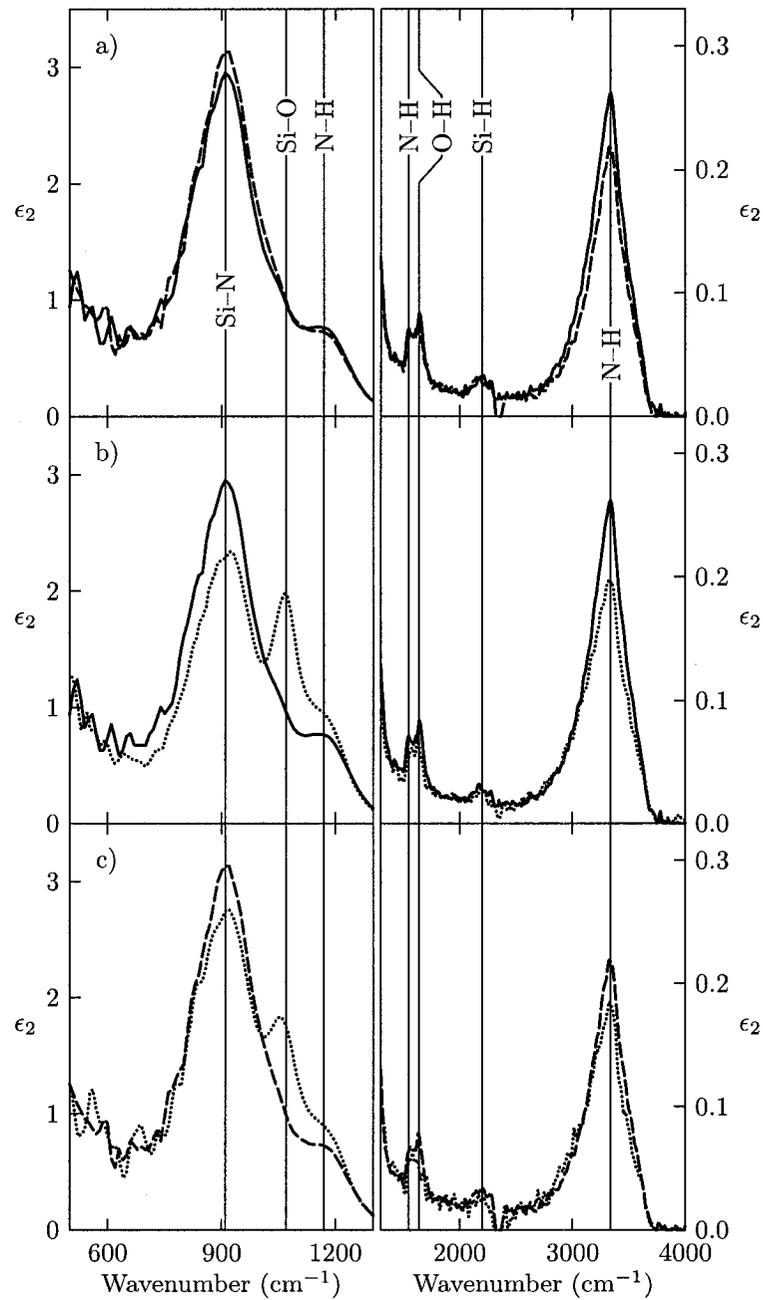


Figure 6.7 – Imaginary part of the permittivity for: a) as-grown (—) and N₂ plasma-treated (---) porous films; b) as-grown porous films before (—) and after (.....) two day aging; c) N₂ plasma-treated porous films before (---) and after (.....) two day aging.

AFM and RTSE. We showed evidence that sputtering occurs at high bias ($|V_B^{\text{treat}}| > 400$ V), leading to silicon enrichment of the surface with a slight absorption increase in the UV region, more significant in the case of argon than for nitrogen. IR-VASE measurements demonstrated that plasma treatments also modify the bulk of porous films, improving their chemical stability.

6.2.3.3 Study of the growth of dense films on porous films

Following surface treatment of porous films by N_2 RF plasmas at various $|V_B^{\text{treat}}|$ (10 min exposure), we deposited dense layers (RF plasma, $|V_B^{\text{dep}}| = 400$ V, 100 nm thick) on top of the treated surfaces. The goal is to evaluate if plasma treatments and the resulting densification process of porous film surfaces are effective to halt the propagation of the porous microstructure during the growth of the dense film, and thus to obtain abrupt interfaces between porous and dense layers. Data analysis of post-deposition *in situ* SE spectra was based on the optical model presented in Fig. 6.2c. The dense layer consists of two sublayers D_1 and D_2 , where D_1 represents the nucleation sublayer created at the beginning of the growth, and D_2 describes the bulk of the film. Surface roughness was modeled by a thin layer (BEMA, 50% void, not shown in Fig. 6.2c) at the top of D_2 . The amplitude and width of the D_1 gradient are expected to be directly related to the microstructural state of P_3 after treatment. n_{top} of P_3 was allowed to vary in order to account for additional densification by pore filling during the first steps of deposition (see inset in Fig. 6.8), but its thickness was fixed to avoid correlation problems with the dense film thickness during data analysis. To evaluate the effect of the dense film's growth on the P_3 sublayer, we have calculated the optical thickness ($OT = n \times d$) of P_3 before (OT_1) and after (OT_2) the growth of the dense film, as well as the difference, $\Delta OT = OT_2 - OT_1$, which is reported in Fig. 6.8 for different $|V_B^{\text{treat}}|$ conditions. A high value of ΔOT at low $|V_B^{\text{treat}}|$ indicates that additional filling of P_3 occurs, which in turn suggests that plasma treatment was not energetic enough to fully densify the surface. As expected, ΔOT decreases as $|V_B^{\text{treat}}|$ increases because the surface obtained after plasma treatment is denser and smoother to start with. Hence, the ΔOT parameter helps us to decorrelate densification from preferential sputtering effects by giving an estimation of the densification level of the films' surface after treatment.

Additional insight about the dense films' growth is gained by analyzing *in situ* RTSE spectra acquired during deposition. Fig. 6.9 presents the dynamic evolution of

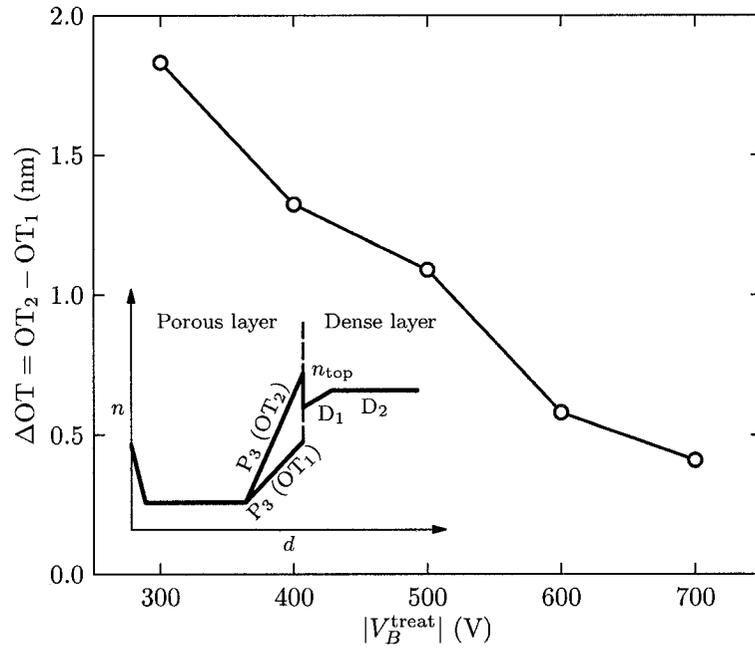


Figure 6.8 – Variation of the optical thickness difference (ΔOT) versus $|V_B^{\text{treat}}|$ after the deposition of a dense film.

n_d versus film thickness for dense films deposited on various plasma-treated surfaces and monitored by *in situ* RTSE. To avoid parameter correlations, D_1 was neglected in the optical model and only D_2 described the entire dense film. The results are very similar to those obtained in our previous publication using argon plasma treatments.¹⁸⁹ The data from 0 to 5 nm in thickness are not presented because the strong correlation between n_{top} from P_3 and n_d makes it questionable. During deposition on an untreated porous film, n_d increases from 1.43 to 1.88, leading to the formation of a large graded interface between the porous and the dense films. A large increase of n_d also means that the porous structure propagates from the porous layer into the dense film and competes with ion bombardment, which progressively densifies the growing film ($|V_B^{\text{dep}}| = 400$ V). When plasma treatments are performed prior to dense film deposition, the width and amplitude of that interfacial region decrease with increasing $|V_B^{\text{treat}}|$ until it vanishes for $|V_B^{\text{treat}}| \geq 400$ V. This clearly demonstrates that plasma treatments of porous films at high $|V_B^{\text{treat}}|$ favor the growth of dense films with abrupt interfaces.

The actual n depth profiles are obtained by analyzing post-deposition SE spectra of the dense films, by using the complete optical model that includes D_1 . The

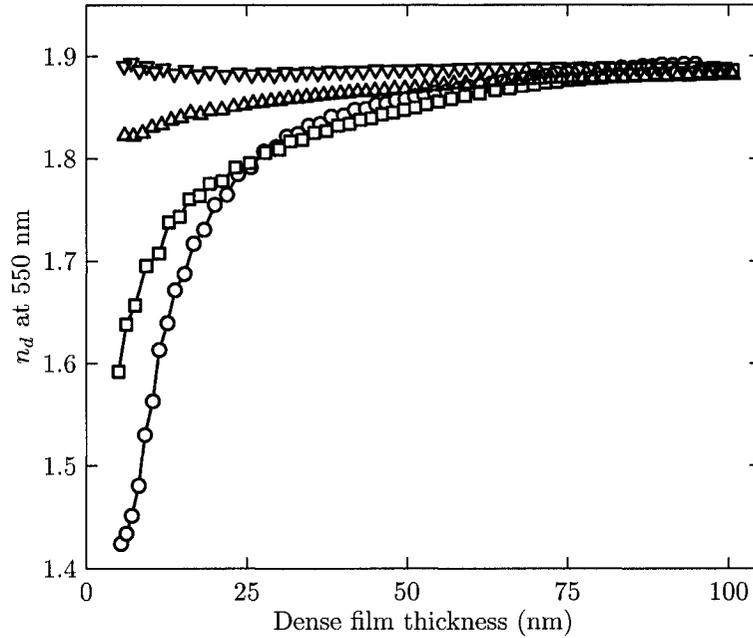


Figure 6.9 – Dynamic evolution of the refractive indices of the dense films during their growth after plasma treatment of the underlying porous layers at various V_B^{treat} : (○) untreated; (□) -300 V; (Δ) -400 V; (▽) -600 V.

refractive index at the bottom of D_1 was fitted while its thickness was arbitrarily fixed to 15 nm, because of the lack of sensitivity of the SE spectra to that parameter. Fig. 6.10a shows the n depth profile for a two-layer porous-dense stack without surface treatment. The fact that n_{top} of P_3 increases from 1.57 to 1.88 suggests that ion bombardment and radicals arriving at the untreated surface at the beginning of deposition contribute to densify P_3 . This is consistent with our previous publication,¹⁸⁹ where partial surface densification and filling of the pores are described in more detail. The discontinuity between P_3 and D_1 suggests that the surface of P_3 may be Si-enriched at the beginning of the growth, occurring at the same time as densification, as already discussed in section 6.2.3.2.

Figs. 6.10b and 6.10c show n depth profiles for two-layer plasma treated systems with $|V_B^{\text{treat}}| = 300$ and 600 V, respectively. The optical contrast between P_3 and D_1 is more emphasized due to higher densification and preferential sputtering of the porous surface, leading to a dense silicon-rich interfacial region. The bottom refractive index of D_1 is ≈ 1.78 for $|V_B^{\text{treat}}| = 300$ V, which confirms that the surface is poorly densified at low bias. Even for $|V_B^{\text{treat}}| = 600$ V, D_1 is still present with a bottom index of 1.83, suggesting the presence of a nucleation layer on top of the treated surface.

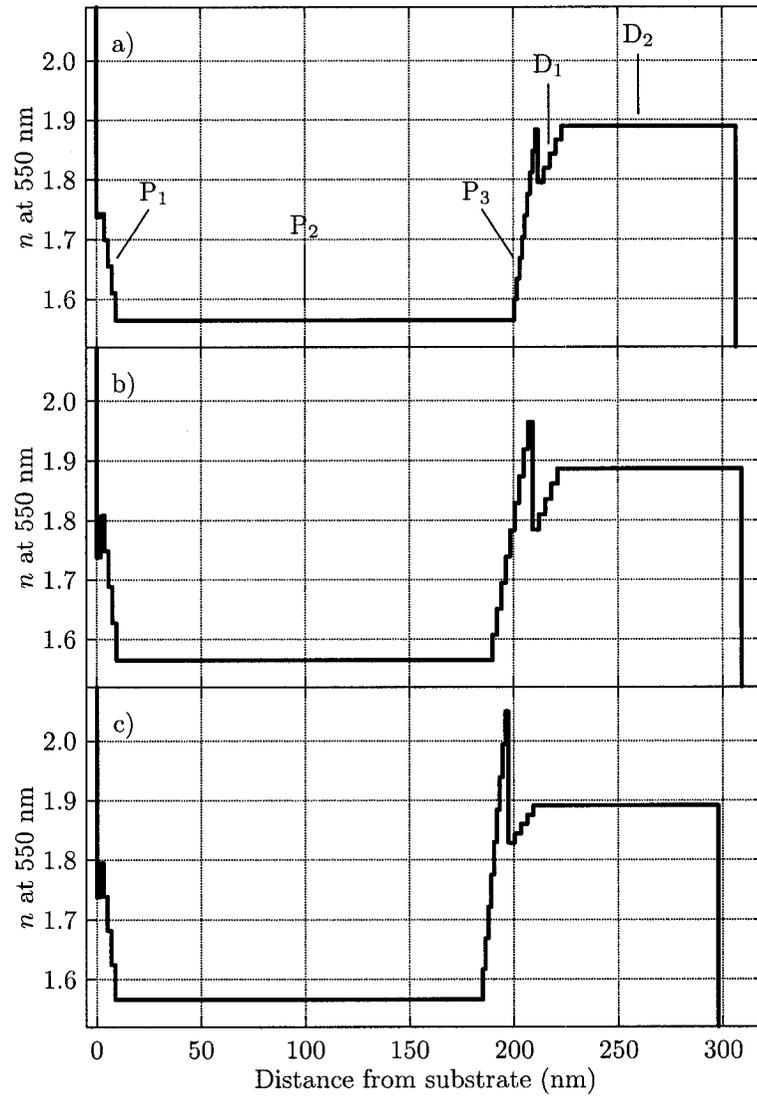


Figure 6.10 – Refractive index depth profiles obtained after deposition for porous/dense two-layer stacks with porous layers treated at various V_B^{treat} : a) untreated; b) -300 V; c) -600 V.

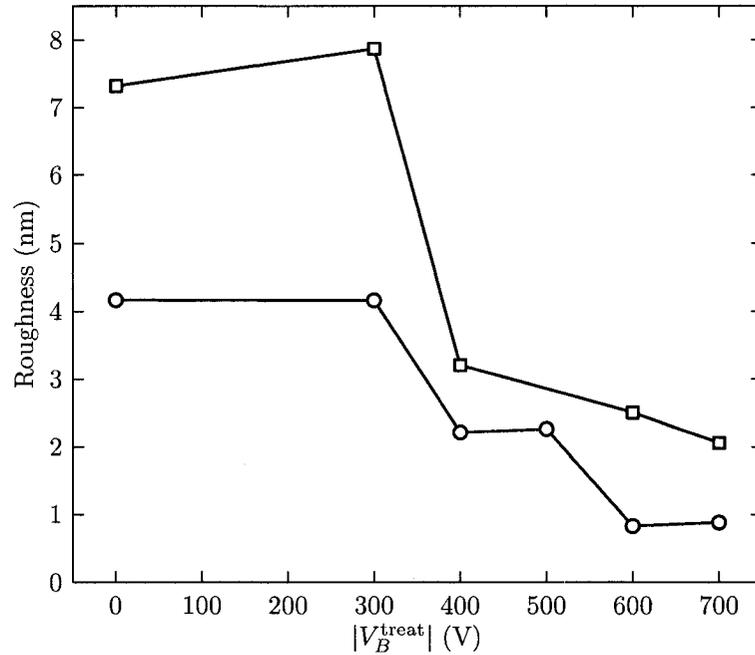


Figure 6.11 – Roughness (RMS) of dense films deposited on porous films treated at $|V_B^{\text{treat}}|$, as determined by ellipsometry (○) and AFM (□).

The surface roughness thickness obtained from SE is presented in Fig. 6.11 as a function of $|V_B^{\text{treat}}|$ and compared to RMS values obtained by AFM. The two techniques present the same trends, with no change of roughness until $|V_B^{\text{treat}}| \approx 300$ V, followed by a decrease as $|V_B^{\text{treat}}|$ increases. AFM images of dense film surfaces without and with treatment of the underlying porous layers are presented in Fig. 6.3b. The presence of globules at the surface of the untreated sample is attributed to the propagation of structural defects during the growth of the dense film. The treated sample doesn't show such defects, with a RMS roughness thickness 65% lower than that of the untreated stack.

The results of this section demonstrate that plasma treatment of porous films greatly impacts the growth of subsequent dense layers. Indeed, we showed that the refractive index of dense films gradually increases from 1.42 to 1.89 during their growth on untreated porous films, while it remains constant when grown on treated ones with $|V_B^{\text{treat}}|$ up to 400 V. Moreover, surface treatments are effective to produce a denser microstructure during the dense film growth, which leads also to improved optical quality in the case of multilayer optical filters (see next section).

6.2.3.4 Fabrication and performance of porous-dense Fabry-Perot multi-layer filters

A key issue for this study was to determine whether the structural modifications observed on single and two-layer systems after surface treatment of porous films can improve the performance of multilayer optical interference filters. To accomplish this, we fabricated 13-layer porous-dense Fabry-Perot filters ($[\text{HL}]^3\text{HH}[\text{LH}]^3$, center wavelength at 550 nm) on glass, with and without performing RF plasma treatment of the individual porous layers, and then compared their transmission spectra. Quarterwave porous and dense film thicknesses were calculated to be respectively 87 and 73 nm based on low ($n_L = 1.58$) and high ($n_H=1.88$) refractive indices. Dense films were chosen as starting and ending layers to improve adherence and scratch resistance properties of the filters.

Filter deposition was monitored by *in situ* RTSE in order to control optical thickness. OT of each layer was compensated during fabrication in order to obtain the correct total OT of the overall filter. For filters fabricated with surface treatments, a systematic and constant decrease of the thickness of porous layers was anticipated due to surface recession. RF plasma treatments in N_2 were performed at low bias ($|V_B^{\text{treat}}| = 400 \text{ V}$, 20 min) were used so as to limit preferential sputtering and absorption (see section 6.2.3.2).

Measured transmission spectra of the filters fabricated with and without surface treatment are presented in Fig. 6.12a along with the initial design. The filter prepared with surface treatment better matches the design in terms of peak position and amplitude of the rejection bands, compared to the untreated one. The deviation of the peak position for both filters is attributed to errors in layer thicknesses, as OT compensation is not as effective as the turning point monitoring technique.²²⁷

To understand the effect of interfaces on the transmission performance of the filters, we have generated different n depth profiles with graded interfaces combining P_3 and D_1 into a single graded layer. Gradients were inserted at the beginning of each dense layer with a grading proportion varying from 0 to 100% of the dense layer thickness. Fig. 6.12b presents simulated transmission spectra corresponding to various interfaces shown in the inset. As interfaces broaden, the transmission increases in the rejection bands as a result of lower n contrast between the porous and dense layers. The central peak is slightly blue-shifted because of interface formation in the central halfwave layer.

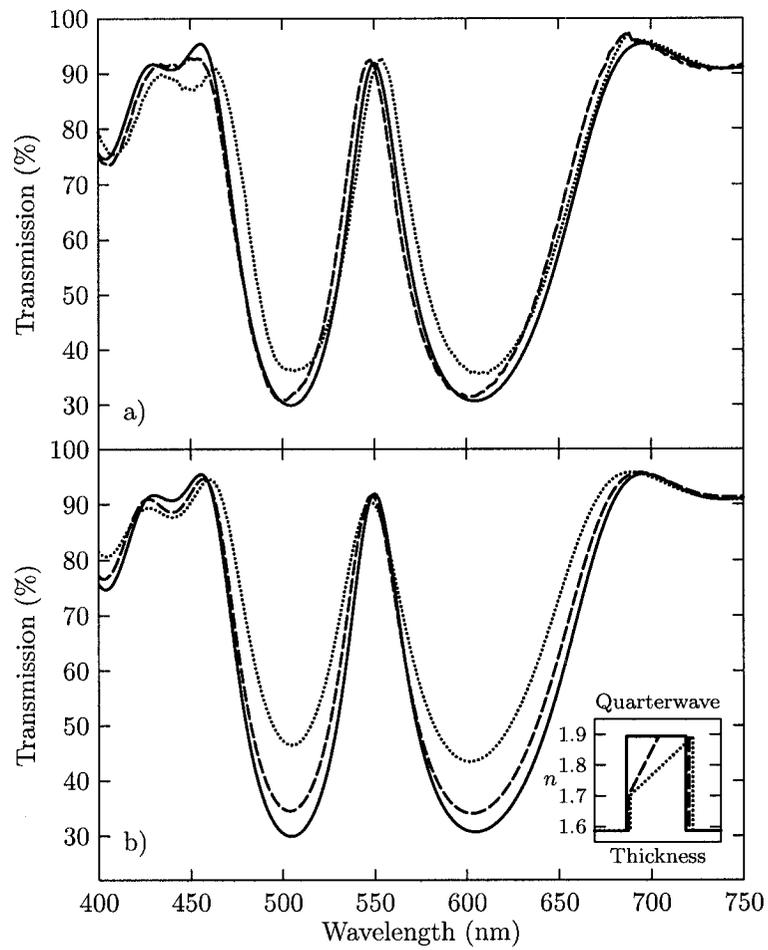


Figure 6.12 – Transmission spectra of Fabry-Perot filters: a) measurements on filters deposited with (—) and without (.....) surface treatments compared with the design (---); b) simulations with (---,) and without (—) graded interfaces.

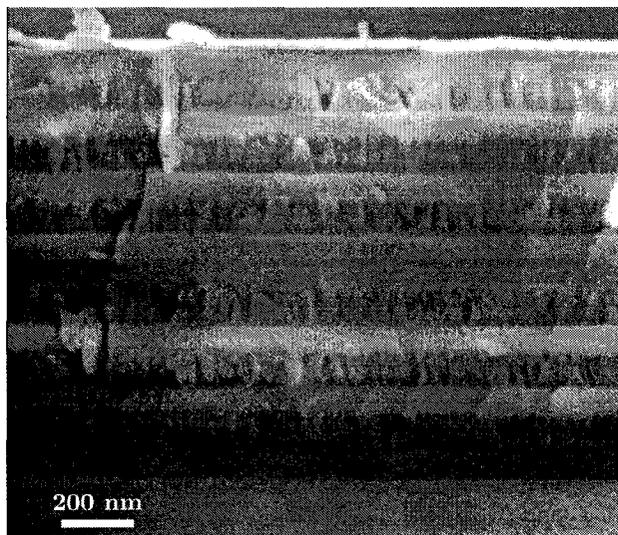


Figure 6.13 – SEM photo of a treated filter cross-section.

By comparing the rejection bands of the filters in Fig. 6.12a with the simulated spectra in Fig. 6.12b, we can estimate the thickness of the interfaces. Hence, for the untreated filter, we find that the interface thickness is about 50% of the dense layer thickness, while for the treated filter, it is lower than 10%, which demonstrates the efficiency of surface treatments.

A micrograph of the cross-section of the treated filter analyzed by field emission SEM is presented in Fig. 6.13. The dense and porous layers are clearly visible and easy to distinguish. The microstructure of the porous films seems to be columnar, in agreement with our optical model, which stated that porous layers are slightly anisotropic (see section 6.2.3.1). A significant result is the apparent abruptness of interfaces and the resemblance of all dense and porous films among themselves, which indicates that there is no apparent propagation of surface roughness and porous microstructure during filter manufacture.

The surface morphology of both untreated and treated filters was also investigated by AFM and is shown in Fig. 6.3c. Again, the treated stack presents a much smoother surface compared to the untreated one, even after 13 successive layers totalling $\approx 2 \mu\text{m}$. The rms surface roughness thickness was reduced by $\approx 60\%$ by treating the multilayer samples.

The optical stability of the filters was evaluated by comparing transmission spectra from untreated and treated filters after 30 min, 1 week and 3 weeks of aging in

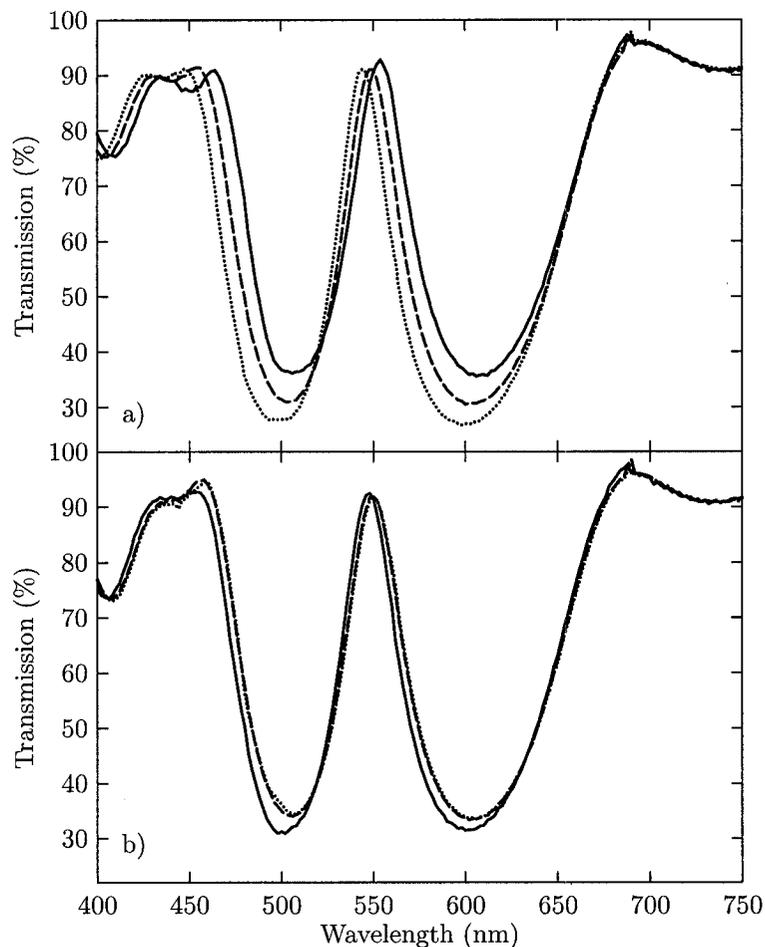


Figure 6.14 – Transmission spectra of Fabry-Perot filters after 30 min (—), 1 week (---) and 3 weeks of aging (.....): a) untreated filter; b) treated filter.

normal atmospheric conditions (Fig. 6.14). The peak positions are summarized in Tab. 6.2, and the results systematically show improvements in the optical behavior of the treated filter. The untreated filter exhibits a strong blue-shift of the peak position and significant lowering of the rejection band transmission. This is due to oxidation of porous layers, which possess a higher effective surface and a less stable chemistry than dense films (see Fig. 6.7). Oxidation leads to a decrease of n and the overall OT, and hence it increases the n contrast between porous and the dense layers (which remain more stable), and reduces the transmission in rejection bands.

The treated filter suffers only a small red-shift with a slight increase of the rejection bands after 1 week, which may be attributed to water filling of the pores, effectively reducing the n contrast between H and L layers, while increasing the overall

Table 6.2 – Summary table of the peak positions for untreated and treated filters before and after aging.

	Peak position (nm)		
	30 min	1 week	3 weeks
Design	550	550	550
Filter without treatments	554	548	544
Filter with treatments	548	550	550

OT. Contrary to the untreated case, oxidation is not observed here, probably due to the annealing effect of the surface treatments, which was previously shown to stabilize the chemistry of porous layers (see Fig 6.7). The presence of more abrupt interfaces could also play a role by blocking up the progression of water vapor throughout the coating.

6.2.4 Summary and conclusions

In this work, we demonstrated that RF plasma treatment of porous films is an effective mean to obtain more abrupt interfaces between porous and subsequent dense films. We showed that this is due to ion bombardment of the porous surface during plasma treatment, which densifies and flattens the porous microstructure, leading to a systematic reduction of surface roughness by about 70%. According to the analysis of RTSE spectra and other complementary characterizations, we found that plasma treatment of porous films leads to two additional phenomena, namely the sputtering of the surface with preferential re-sputtering of nitrogen compared to silicon, and the annealing of the porous bulk resulting in the stabilization of the film chemistry.

RTSE analysis of the dense film growth on as-deposited and treated porous layers showed that their microstructure strongly depends on the nature of the underlying surface. Indeed, we found that the refractive index of dense films deposited on untreated porous layers gradually increased during the growth, revealing a progressive densification of the layer, as well as the presence of a broad graded interface between the two layers. In contrast, dense films deposited on porous layers that were previously plasma treated at high RF bias presented no variation of refractive index during their growth, indicating that the microstructure was compact throughout the thickness, and that the interface width was minimized. We also found that dense

films grown on treated porous layers displayed a surface roughness decrease of 65% compared to those deposited on untreated porous films.

Fabry-Perot multilayer filters were successfully fabricated using this optimized process. The effect of interface characteristics on transmission spectra was simulated and compared to experimental data. We proved that filters with treated interfaces present a transmission that better matches the initial design due to abrupt transitions between porous and dense layers. The behavior of treated filters regarding aging is also enhanced, and it is explained by the annealing effect of plasma treatments on porous films.

Finally, this study shows that the use of porous materials with low refractive indices in high quality optical filters is no more an issue, provided that porous surfaces are treated by plasma or ion bombardment in order to create abrupt interfaces and inhibit propagation of the porous microstructure into the dense films.

Acknowledgements

The authors wish to thank Gilles Jalbert and Francis Turcot for their expert technical assistance, as well as the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) of Canada for supporting this project.

CHAPITRE 7

FILTRES OPTIQUES POREUX POUR SENSEURS DE GAZ

Les chapitres 5 et 6 ont démontré qu'il est possible d'utiliser des matériaux poreux, en l'occurrence le $\text{SiN}_x\text{:H}$ poreux, pour fabriquer des filtres optiques, *rugate* ou multicouches. Naturellement, l'une des raisons qui justifient l'emploi des couches poreuses dans des filtres optiques est leur indice de réfraction exceptionnellement bas et ajustable à volonté. Cependant, la principale motivation de ce projet est d'un autre ordre : en effet, les filtres optiques poreux présentant une grande surface efficace paraissent être de très bons candidats pour réaliser des senseurs optiques, en particulier des senseurs de gaz. Le principe d'un tel senseur est que certaines molécules cibles présentes dans l'air adsorbent à la surface des pores et changent l'indice de réfraction des couches. Cette variation de n est faible dans le cas d'une couche poreuse simple, mais suffisante pour causer une modification significative du spectre en transmission d'un filtre Fabry-Perot multicouche poreux/dense, en particulier au niveau de la position de la bande centrale de transmission.

La matière présentée dans ce chapitre est divisée en cinq parties : (i) une brève introduction qui décrit les principaux avantages des senseurs tout-optiques et qui compare plusieurs méthodes de fabrication des couches poreuses ; (ii) la méthodologie expérimentale propre à ce chapitre ; (iii) l'analyse des caractéristiques microstructurales des couches poreuses ; (iv) l'analyse des caractéristiques chimiques des couches poreuses ; (v) la fabrication de filtres optiques Fabry-Perot (FP) poreux/denses et leur évaluation comme prototypes pour des senseurs de gaz tout-optiques.

7.1 Mise en contexte et définition des objectifs

Pendant la dernière décennie, des améliorations constantes au niveau du contrôle et de la fabrication de matériaux nanostructurés ont stimulé le développement d'une multitude de senseurs (bio)chimiques présentant une sensibilité et une sélectivité accrues, de même que des dimensions de plus en plus réduites.^{228,229} Parmi les divers classes et concepts, les senseurs optiques présentent un intérêt particulier, par l'emploi de la lumière à la fois pour sonder et transporter l'information. Mentionnons quelques caractéristiques essentielles :

- la possibilité d'être intégré sans risque dans des environnements inflammables ou qui conduisent l'électricité,²³⁰ ou encore la possibilité de fonctionner sans contact avec le milieu analysé;²³¹
- l'immunité au bruit électromagnétique, aux rayons cosmiques ou à la radioactivité;²³²
- la combinaison des senseurs avec des fibres optiques, par exemple pour créer un vaste réseau de senseurs, ou encore dans le domaine médical, pour procéder à des analyses *in vivo* du sang ou des tissus.²³³

L'utilisation de matériaux poreux dans des senseurs optiques permet de bénéficier d'une large surface efficace dans un petit volume, et donc d'augmenter considérablement la sensibilité des dispositifs. Plusieurs groupes de recherche ont proposé d'implémenter le silicium poreux préparé par gravure électrochimique dans des filtres optiques interférentiels, dans lesquels les indices de réfraction bas et élevé (n_L , n_H) sont obtenus par la variation de la proportion de porosité le long de l'épaisseur.^{215, 234–236} Cependant, la difficulté de contrôler le procédé de fabrication, de même que l'instabilité chimique du silicium poreux ainsi que sa forte absorption optique dans le spectre visible sont des inconvénients majeurs qui rendent difficile l'emploi de cette méthode pour la réalisation de filtres optiques de haute qualité.

Les procédés de dépôt sous vide offrent plus de flexibilité, permettant de déposer divers types de matériaux sur différents substrats.⁶⁶ De plus, un contrôle plus précis des propriétés des couches peut être réalisé par l'utilisation de techniques de *monitoring in situ* en temps réel,²³⁷ menant à la fabrication de filtres complexes avec des caractéristiques optiques spécifiques.

Un exemple intéressant de matériaux poreux fabriqués sous vide sont les revêtements optiques préparés par dépôt à angle rasant (GLAD), entre autres des filtres optiques rugates à base de TiO_2 poreux.²³⁸ Cependant, cette technique de dépôt dépend de la rotation complexe du substrat par rapport au flux du matériau vaporisé, une approche qui peut rendre la production à grande échelle compliquée.

Dans cette perspective, la fabrication de couches poreuses de Si_3N_4 par plasma double-fréquence MW/RF est une alternative intéressante, d'une part du fait de sa simplicité, mais aussi parce que ce procédé permet de contrôler la croissance et les propriétés physico-chimiques des couches de façon précise. Cependant, pour être implémenté dans des capteurs, le Si_3N_4 poreux doit remplir certaines conditions. En particulier, les pores doivent être interconnectés, de telle sorte que le gaz puisse péné-

trer facilement à travers l'épaisseur complète du filtre et donc modifier ses caractéristiques. De plus, les couches poreuses doivent être chimiquement stables et présenter peu de variation de leurs propriétés optiques avec le temps. Ces aspects sont traités de façon détaillée aux sections 7.3.1 et 7.3.2.

7.2 Méthodologie expérimentale

Dans cette étude, les couches de Si_3N_4 poreuses ont été déposées dans un plasma MW pur ($P_{\text{MW}} = 100 \text{ W}$), tandis que les couches denses ont été fabriquées dans un plasma double-fréquence MW/RF ($P_{\text{MW}} = 100 \text{ W}$, $V_B = -300 \text{ V}$). Les pressions partielles d'azote et de silane étaient respectivement de 22.5 mTorr et 5 mTorr, avec une pression totale d'opération de 40 mTorr. Des substrats de silicium ont été employés pour la caractérisation ellipsométrique, tandis que des lamelles de verre, lavées avec du savon et rincées à l'eau distillée, ont été utilisées pour le dépôt des filtres optiques. Bien que toutes les couches étudiées dans ce chapitre présentent un certain niveau de porosité, on appelle « couches denses » celles avec une faible porosité et un indice de réfraction élevé (n_H) pour les distinguer des couches plus poreuses avec un indice de réfraction plus faible (n_L).

La croissance et les propriétés des couches a été étudiée par RTSE en utilisant l'ellipsomètre M2000. Les spectres ont été mesurés à un angle d'incidence de 64° sur la gamme de longueur d'onde 246-1650 nm. Le modèle optique était composé du substrat de silicium, de l'empilement des couches poreuses et denses, ainsi que de la rugosité de surface. La dispersion de l'indice de réfraction effectif (n_{eff}) a été modélisée par l'équation de Cauchy (voir équation 3.9), tandis que le coefficient d'extinction était inférieur à la limite de sensibilité de l'ellipsomètre ($k_{\text{eff}} \leq 10^{-4}$).

L'approximation des milieux effectifs (EMA) avec l'équation de Bruggeman (voir équation 3.15) ont été employées pour calculer la fraction volumique totale de vide (f_v) des couches poreuses à partir de n_{eff} et de l'indice de réfraction du Si_3N_4 dense ($n_b = 1.90$). Le modèle EMA avec $f_v = 50\%$ et $n_b = n_{\text{eff}}$ de la couche sous-jacente a aussi été utilisé pour modéliser la rugosité de surface. La fraction de porosité ouverte (f_o) a été évaluée en mesurant n_{eff} quand les pores sont entièrement remplis d'éthanol ($n = 1.36$ à 550 nm). Pour cela, on a utilisé l'équation de Bruggeman avec trois

- | | |
|-------------------------------|------------------------|
| ① Chambre à vide | ⑤ Pompage |
| ② Porte-échantillon chauffant | ⑥ Source de lumière |
| ③ Échantillon | ⑦ Détecteur de lumière |
| ④ Entrée des gaz | ⑧ Ordinateur |

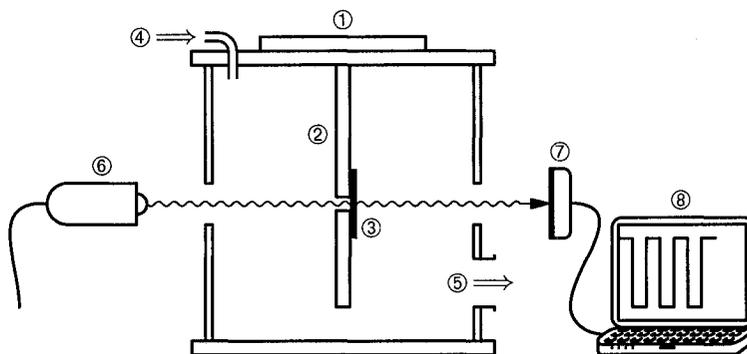


Figure 7.1 – Montage pour le traitement thermique et les tests effectués sur les filtres optiques.

composants

$$f_o \frac{1.36 - n_{\text{eff}}^2}{1.36 + 2n_{\text{eff}}^2} + (f_v - f_o) \frac{1 - n_{\text{eff}}^2}{1 + 2n_{\text{eff}}^2} + (1 - f_v) \frac{n_b^2 - n_{\text{eff}}^2}{n_b^2 + 2n_{\text{eff}}^2} = 0. \quad (7.1)$$

La taille moyenne des pores et le rapport micropores/mésopores ont été estimés en mesurant des isothermes d'adsorption d'éthanol sur les couches de Si_3N_4 , et en appliquant le modèle de Dubinin-Radushkevich (DR) décrit à la section 3.2.3.

L'effet d'un traitement thermique sur les caractéristiques chimiques des couches poreuses de Si_3N_4 a été étudié par IR-VASE. Avant l'acquisition des spectres, les échantillons ont été montés dans une chambre « environnementale », c'est-à-dire avec une atmosphère et une température contrôlées (20 to 300°C), équipée de fenêtres de KBr transparentes dans l'infrarouge. Les spectres ellipsométriques ont été mesurés à un angle d'incidence de 60° sur une gamme spectrale de 300-7000 cm^{-1} , avec une résolution de 16 cm^{-1} .

La configuration de cette chambre a aussi permis de mesurer les spectres de transmission des filtres FP et d'évaluer leur performance comme senseurs de gaz (figure 7.1). Ces mesures ont été effectuées avec une source de lumière blanche et un spectromètre (USB2000, Ocean Optics), ou avec une diode laser à 655.2 nm et un photodétecteur. La sensibilité du senseur a été testée pour différents gaz, à savoir N_2 ,

NH₃, l'éthanol et l'air.

7.3 Résultats et discussion

7.3.1 Caractéristiques microstructurales des couches poreuses de Si₃N₄

Le premier objectif était de déterminer les paramètres plasma pouvant mener à des couches de Si₃N₄ avec différentes microstructures, c'est-à-dire différentes proportions de porosité, et donc différentes valeurs de n_{eff} utilisables comme n_L et n_H dans des filtres optiques multicouches. De plus, les couches « denses » avec un indice de réfraction n_H devaient être suffisamment poreuses pour permettre la diffusion des gaz le long de l'épaisseur des filtres. En appliquant les conditions décrites à la section 7.2, les mesures par RTSE menées sous vide ont permis d'évaluer n_{eff} à 1.58 pour les couches poreuses et $n_{\text{eff}} = 1.78$ pour les couches denses à 550 nm. En utilisant l'équation 3.15 avec $n_b = 1.90$, f_v a été évalué à 34% et 13%, respectivement pour les couches poreuses et denses.

Un empilement de trois couches composé d'une couche poreuse ($d = 85$ nm) en sandwich entre deux couches denses ($d = 102$ et 62 nm) a été déposé pour vérifier la connectivité des pores et mesurer la fraction de porosité ouverte (f_o) dans les couches. n_{eff} a été évalué sous vide après le dépôt de chaque couche de l'empilement, de même qu'après l'arrivée de l'éthanol dans la chambre à vide à sa pression de saturation ($p \approx 48$ Torr à 22°C). Les résultats résumés au tableau 7.1 montrent que n_{eff} est plus élevé dans l'éthanol que sous vide pour chacune des trois couches. Ceci confirme que la sorption de l'éthanol dans les couches a bien eu lieu, et que les pores sont connectés de haut en bas de l'empilement. L'augmentation de n_{eff} est plus importante dans le cas de la couche poreuse centrale (1.582 à 1.686), du fait de sa plus grande porosité. En utilisant l'équation 7.1 avec trois composants (Si₃N₄, vide, éthanol), f_o a été déterminé (tableau 7.1). On observe que la plupart des pores de la couche poreuse sont connectés (27% sur 34%), tandis que f_o est plus faible pour les couches denses (3% sur 10%). Notons que l'épaisseur du système a augmenté de 1.6% quand la saturation a été atteinte, probablement à cause de l'adsorption de l'éthanol à la surface et du gonflement du revêtement.²³⁹

Le fait que les deux couches denses montrent différentes valeurs de n_{eff} sous vide ne signifie pas nécessairement que le procédé de dépôt n'est pas reproductible, mais plutôt que la nature du substrat sous-jacent (silicium ou couche poreuse) a un impact

Tableau 7.1 – Indices de réfraction avant et après la sorption d'éthanol, et correspondant à la fraction volumique totale de vide ainsi qu'à la fraction volumique de porosité ouverte pour un empilement de couches dense/poreuse/dense.

Empilement	n_{eff} à 550 nm sous vide	n_{eff} à 550 nm dans l'éthanol	f_v (%)	f_o (%)
1ère couche	1.806	1.816	10	3
2ème couche	1.582	1.686	34	27
3ème couche	1.785	1.791	13	2

important sur la croissance et la microstructure finale de la couche supérieure (voir chapitre 6 pour plus de détails).

Pour obtenir plus d'information sur les caractéristiques des pores, nous avons évalué des isothermes d'adsorption/désorption en mesurant n_{eff} d'une couche poreuse en fonction de la pression relative (p_r) d'éthanol. Selon la littérature,¹⁵³ la courbe d'adsorption de la figure 7.2 présente des caractéristiques correspondant aux matériaux microporeux (isotherme de type I, taille des pores inférieure à 2 nm) et mésoporeux (isotherme de type IV, taille des pores comprise entre 2 nm et 50 nm) : (i) pour $0 \leq p_r \leq 0.1$, l'augmentation abrupte de n_{eff} est causée par le remplissage des micropores du fait de leur potentiel d'attraction élevé, et par le recouvrement de la surface des mésopores par une monocouche d'adsorbat ; (ii) pour $0.1 \leq p_r \leq 0.7$, la faible augmentation de n_{eff} est due au recouvrement progressif de la surface des mésopores par des multicouches d'adsorbat ; (iii) pour $p_r \geq 0.7$, la condensation capillaire se produit, le remplissage des mésopores causant la brusque augmentation de n_{eff} . Le fait que la courbe de désorption est décalée vers le haut et ne revient pas à la valeur initiale de n_{eff} indique qu'un phénomène de chimisorption s'est produit. Ceci explique aussi pourquoi la boucle d'hystérésis résultant de la condensation capillaire à $p_r \geq 0.7$ est à peine visible. La présence de mésopores est en bon accord avec les photos SEM et TEM (voir chapitres 5 et 6), qui montrent une microstructure colonnaire avec une largeur de colonne de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres.

Selon le modèle de DR (voir section 3.2.3), la taille moyenne des micropores (L) peut être évaluée à partir du tracé de $\log(V/V_0)$ en fonction de $\log^2(1/p_r)$, tel que montré à la figure 7.3. Le fait que l'on obtient une relation linéaire pour $\log^2(1/p_r) > 2$ prouve que le modèle de DR est applicable à nos couches poreuses de Si_3N_4 . Ce-

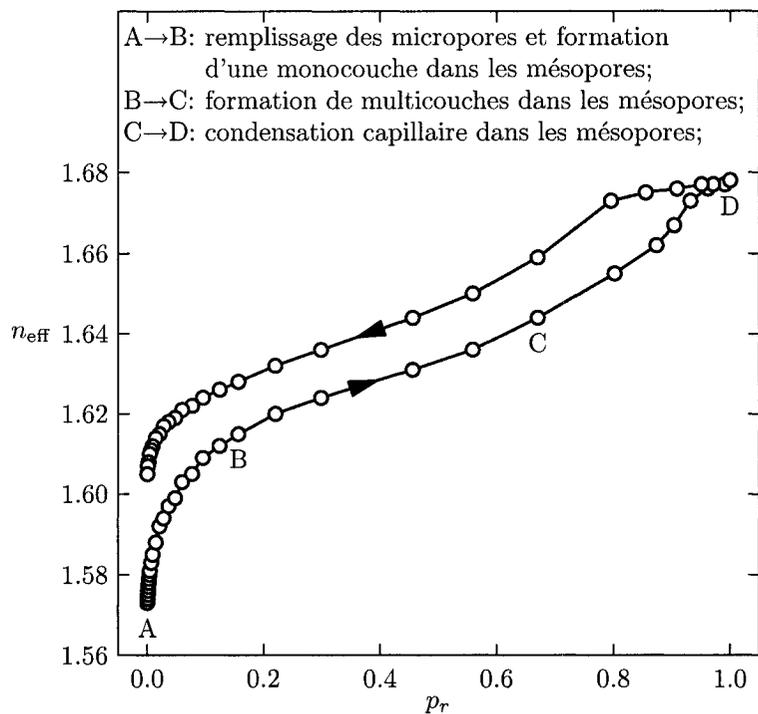


Figure 7.2 – Variations de l'indice de réfraction d'une couche poreuse en fonction de la pression relative d'éthanol durant des mesures d'isothermes d'adsorption/désorption.

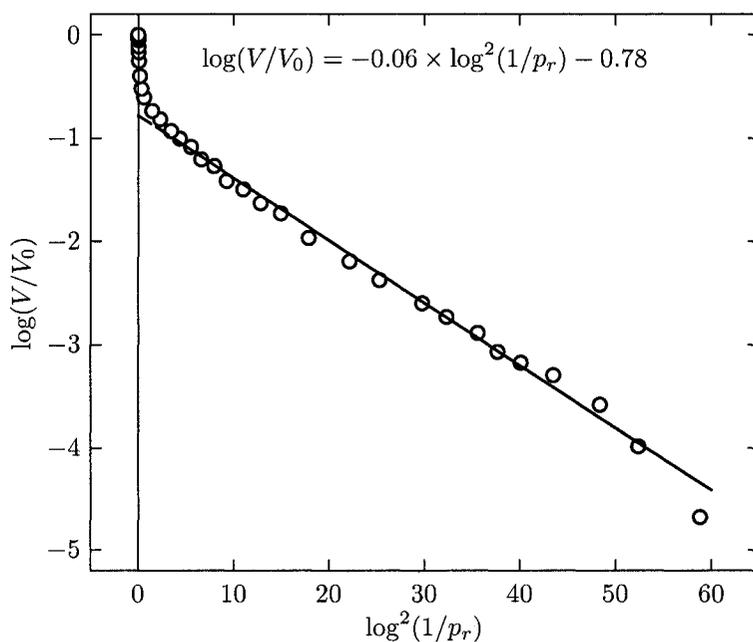


Figure 7.3 – Tracé de $\log(V/V_0)$ en fonction de $\log^2(1/p_r)$ selon le modèle de Dubinin-Radushkevich pour estimer la taille moyenne des pores.

pendant, ce modèle n'est pas valide pour des pressions proches de la pression de saturation, quand la condensation capillaire dans les mésopores domine. En utilisant l'équation 3.38 avec $12 \leq K \leq 14$ kJ, on obtient des valeurs de L comprises entre 1.5 et 1.7 nm à partir de la pente de la droite de la figure 7.3. De plus, l'extrapolation de la droite à $\log^2(1/p_r) = 0$ indique la proportion en volume des micropores/mésopores (46%/54%) relativement à f_o .

7.3.2 Caractéristiques chimiques des couches poreuses de Si_3N_4

En plus de l'analyse microstructurale, les caractéristiques chimiques des couches de Si_3N_4 poreuses ont été déterminées par IR-VASE, ainsi que leur évolution durant un traitement thermique. L'objectif de ce traitement est en particulier de tester la stabilité chimique des revêtements poreux, facteur clé qui va influencer sur la performance du senseur. La figure 7.4 présente les constantes optiques (n et k) d'une couche poreuse avec $f_v = 34\%$, évaluées sous différentes conditions dans la chambre environnementale décrite à la section 7.2.

Premièrement, la couche poreuse a été caractérisée dans l'air immédiatement après le dépôt. Comme prévu, le spectre de k montre les pics d'absorption typiques correspondant aux liens chimiques dans les couches de $\text{SiN}_x\text{:H}$ déposées par PECVD :^{134, 185} deux larges bandes à 490 et 925 cm^{-1} dues aux modes d'étirement symétrique et asymétrique du lien Si-N, et deux bandes moins intenses à 1170 et 3330 cm^{-1} associées respectivement aux modes de pliage et d'étirement des groupes N-H. Les deux petits pics à 1540 et 1640 cm^{-1} sont attribués respectivement aux modes de pliage en ciseaux des groupes NH_2 et H_2O , ce dernier mettant en évidence l'adsorption d'eau dans les pores. Notons que le mode d'étirement du groupe O-H qui devrait apparaître à 3300 cm^{-1} est entièrement convolué avec le mode d'étirement du groupe N-H. Un faible épaulement correspondant au mode d'étirement du groupe Si-O est également visible à 1040 cm^{-1} , indiquant une légère oxydation de la couche.

Après l'exposition de l'échantillon à l'air ambiant pendant 30 min, la chambre est mise sous vide, on fait l'acquisition des spectres ellipsométriques, et les spectres de n et k sont de nouveau évalués (Fig. 7.4). Le spectre de k révèle que l'oxydation de la couche se poursuit sous vide, par l'augmentation du pic de Si-O à 1040 cm^{-1} et l'apparition d'un épaulement vers 830 cm^{-1} , attribué au mode de pliage du groupe Si_2O . Ceci est accompagné par une diminution des pics à 3330 cm^{-1} et 1640 cm^{-1} , que l'on explique par la désorption d'eau des pores dans le vide. Il est cependant

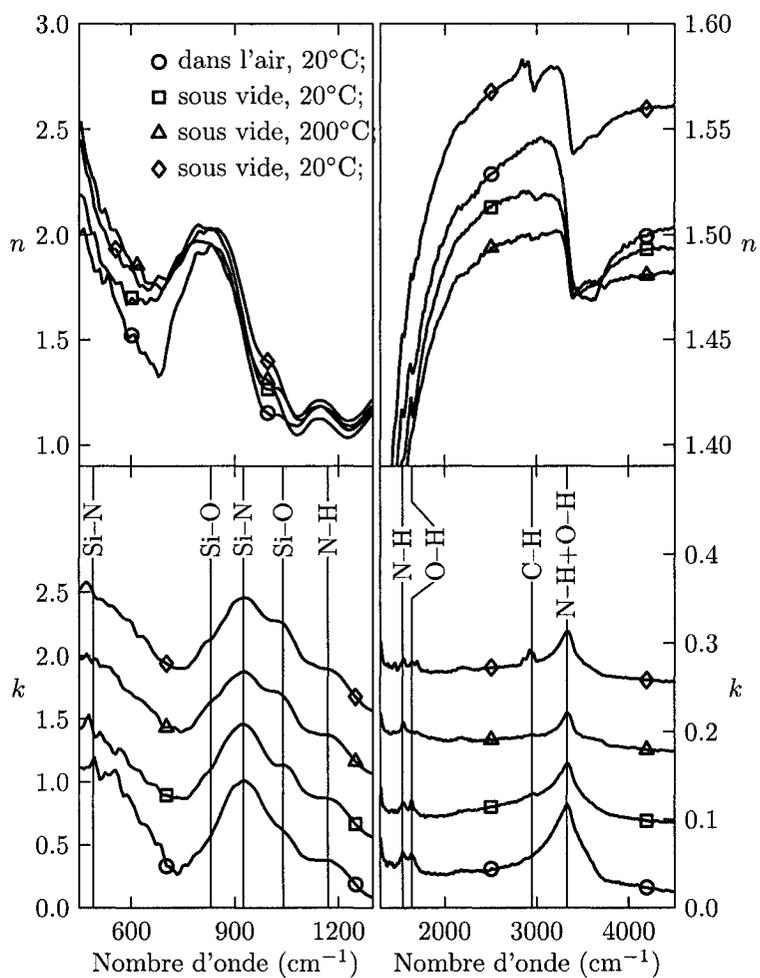


Figure 7.4 – Constantes optiques n et k d'une couche poreuse à différentes étapes durant un traitement thermique : dans l'air, 20°C (O) ; sous vide, 20°C (□) ; sous vide, 200°C (Δ) ; sous vide, 20°C (◇). Les spectres de k sont décalés vers le haut pour plus de clarté.

probable que de l'eau reste chimisorbée à la surface des pores et contribue au processus d'oxydation, ce qui est mis en évidence par les résultats de la figure 7.2. De plus, une diminution global de n est observée à la figure 7.4, qui est attribuée à la fois à la désorption d'eau et à l'oxydation de la couche ($n_{\text{SiO}_2} = 1.45$ à 550 nm).

Les prochains spectres de n et k ont été évalués à une température de 200°C sous vide. Les pics de Si–O à 830 et 1040 cm^{-1} sur le spectre de k ont encore augmenté, du fait de l'activation thermique de l'oxydation. Le pic à 1640 cm^{-1} a disparu, indiquant la désorption totale de l'eau des pores. Ceci signifie également que le pic restant à 3330 cm^{-1} représente la vraie proportion des liens N–H dans la couche poreuse. De nouveau, la diminution de n est expliquée par la désorption d'eau ainsi que le processus d'oxydation. Notons qu'aucun gonflement ou contraction n'ont été observés durant le chauffage, ce qui semble indiquer qu'aucune modification microstructurale importante ne s'est produite.

Finalement, l'échantillon a été refroidi et des spectres ellipsométriques ont été mesurés à température ambiante sous vide. On peut voir que le pic de Si–O demeure constant, ce qui prouve que le traitement thermique est un moyen efficace pour stabiliser la chimie des couches poreuses. Le pic à 3330 cm^{-1} a augmenté et celui à 1640 cm^{-1} est réapparu, révélant que de l'eau est de nouveau adsorbée dans les pores. De plus, un faible pic est visible à 2950 cm^{-1} , relié à la présence de composés hydrocarbures dans les pores. L'adsorption à la fois de l'eau et des hydrocarbures semble indiquer une possible contamination de la chambre à vide. Cet artefact démontre clairement que les couches poreuses présentant une surface interne importante peuvent être utilisées comme matériau actif pour la détection de vapeurs en trace. La prochaine section propose une méthode pour augmenter l'effet optique de l'adsorption dans le Si_3N_4 poreux en fabriquant un filtre optique interférentiel avec une structure multicouche poreuse/dense périodique.

7.3.3 Fabrication et évaluation des filtres Fabry-Perot comme senseurs

Après cette caractérisation détaillée de la microstructure et de la chimie des couches poreuses de Si_3N_4 , on a utilisé ce matériau pour la réalisation de filtres Fabry-Perot multicouches poreux/denses, suivie de l'évaluation de leur performance comme senseur de gaz optique.

Un filtre FP composé de 43 couches ($[\text{HL}]^{10}\text{HLLH}[\text{LH}]^{10}$) a été conçu et fabriqué en utilisant le Si_3N_4 poreux et dense respectivement comme matériau à indice de

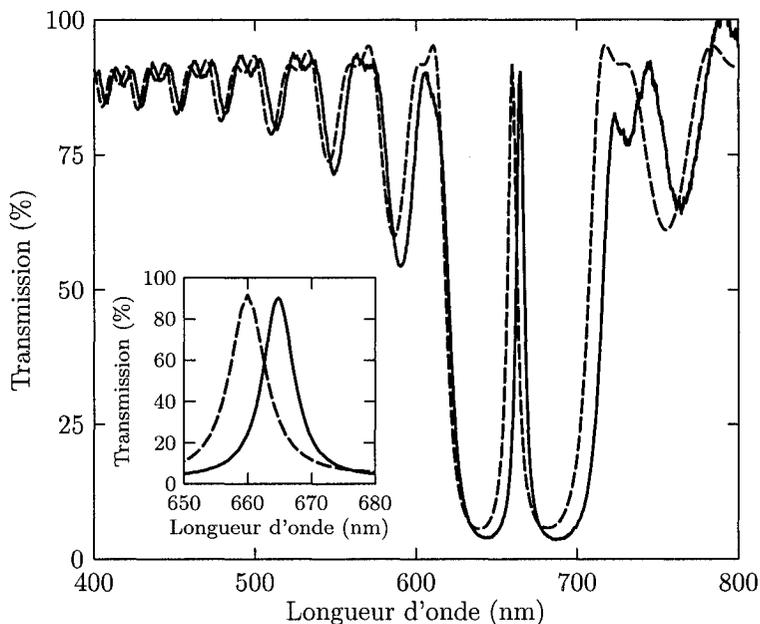


Figure 7.5 – Transmission optique d'un filtre Fabry-Perot sous vide : données expérimentales (—); modèle (---).

réfraction bas (n_L) et élevé (n_H). Le Si_3N_4 dense a été employé dans les couches initiales et finales du filtre pour augmenter son adhérence au substrat et améliorer sa résistance à la rayure. De plus, la cavité centrale était composée de Si_3N_4 poreux pour amplifier l'effet de l'adsorption des gaz et vapeurs dans les pores sur le spectre de transmission optique. L'épaisseur des couches quart-d'onde et demi-onde a été calculée pour obtenir une bande de transmission centrale à 660 nm. Durant la fabrication, l'épaisseur des couches a été contrôlée par les taux de dépôt calibrés.

Après le dépôt, on a placé le filtre dans la chambre environnementale décrite à la section 7.2, et son spectre de transmission optique a été mesuré sous vide (voir figure 7.5). La longueur d'onde de la bande centrale de transmission a été évaluée à 665 nm, ce qui est proche de la valeur prédite par le modèle (660 nm). De plus, l'amplitude et la largeur de la bande, de même que la forme globale du spectre, correspondent bien au modèle, ce qui indique que les taux de dépôt et les indices de réfraction sont restés constants durant la fabrication du filtre. Cet exemple montre clairement la possibilité de réaliser des filtres optiques complexes de haute qualité à partir de matériaux poreux. Notons qu'une meilleure précision sur la position de la bande de transmission pourrait être obtenue par *monitoring* optique pendant le dépôt.

Dans la prochaine étape, le filtre FP a été recuit sous oxygène (300°C, 300 Torr), et des spectres de transmission ont été mesurés chaque 10 s pour contrôler le procédé. Ce traitement thermique présente deux avantages : d'une part, il stabilise la chimie du revêtement poreux en éliminant les liaisons les plus faibles (par exemple les liens N–H) et en les remplaçant par des liens Si–O, tel que décrit à la section 7.3.1 ; d'autre part, l'oxydation cause une diminution de n_{eff} , et donc une diminution de l'épaisseur optique du filtre, menant à un décalage du spectre de transmission vers le bleu. En utilisant cette approche, il est possible d'ajuster la longueur d'onde de la bande centrale à la longueur d'onde d'une source de lumière monochromatique, telle qu'une diode laser (655.2 nm) dans notre cas.

La figure 7.6 montre l'évolution de la position de la bande centrale à différents stades du recuit : (i) avant le recuit, un spectre de transmission est mesuré avec le filtre FP dans l'air à 20°C, et la position est évaluée à 675 nm ; (ii) la chambre est ensuite mise sous vide et les mesures de transmission donnent une position de 665 nm, à cause de la désorption de l'eau des pores ; (iii) le filtre FP est recuit à 300°C sous vide pendant 15 min, ce qui provoque le décalage de la bande à 662 nm. Comme on l'a montré à la section 7.3.1, ce phénomène est attribué à la présence d'eau résiduelle dans la chambre et les pores, ce qui cause l'oxydation du revêtement ; (iv) l'oxygène est admis dans la chambre (300 Torr) pour continuer l'oxydation et donc ajuster la bande à la longueur d'onde de la diode laser. Puisque les liens chimiques les plus faibles ont déjà été éliminés, le processus d'oxydation est plus lent que pour les étapes (i)–(iv), et 3 h sont nécessaires pour atteindre 656.5 nm ; (v) après le pompage et le refroidissement de la chambre, on obtient une position de la bande à 655.9 nm, à cause de la contraction thermique du revêtement. Ce léger décalage du maximum de la bande par rapport à la longueur d'onde de la diode laser est volontaire et permet d'obtenir une réponse plus linéaire du senseur. Soulignons aussi que les changements d'amplitude en transmission sont des artéfacts causés par des variations de l'intensité de la source blanche et ne représentent donc pas des modifications significatives des propriétés optiques du filtre FP.

Après le traitement thermique, le filtre FP est prêt pour être utilisé comme senseur de gaz. La source blanche et le spectromètre ont été remplacés par la diode laser et un photodétecteur de silicium (voir figure 7.1), et les variations d'intensité de la lumière passant à travers le filtre ont été mesurées sous différentes conditions. La figure 7.7 montre la réponse du senseur lorsque celui-ci est exposé de façon cyclique à 200 mTorr

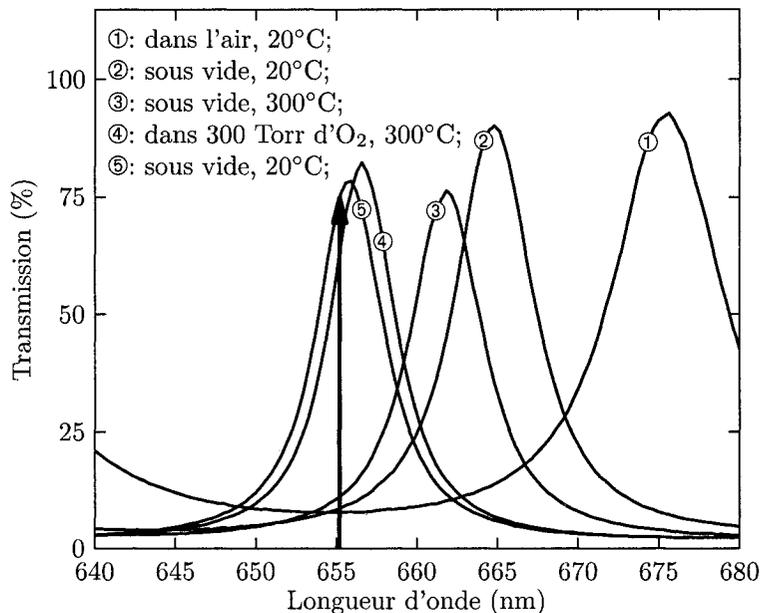


Figure 7.6 – Décalage de la longueur d'onde centrale de transmission d'un filtre Fabry-Perot à différentes étapes d'un recuit : ① dans l'air, 20°C ; ② sous vide, 20°C ; ③ sous vide, 300°C ; ④ dans 300 Torr d'O₂, 300°C ; ⑤ sous vide, 20°C. La flèche verticale indique la longueur d'onde de la diode laser.

d'éthanol, 1 atm d'air et 300 mTorr de NH₃, en alternance avec le vide. On observe que le signal du senseur chute en quelques secondes quand les gaz sont introduits dans la chambre, et qu'il se stabilise ensuite entre 30 s et 1 min, selon la nature du gaz. Cette chute est clairement causée par l'adsorption de molécules sur les parois des pores au fur et à mesure que la vapeur pénètre à travers l'épaisseur du revêtement et augmente n_{eff} . Notons que dans le cas de l'air, le senseur est surtout sensible à la vapeur d'eau (40% d'humidité relative dans le laboratoire), l'effet de N₂ et O₂ pouvant être négligé.

La réponse du senseur est forte pour les trois vapeurs, mais elle est plus prononcée pour l'éthanol et l'air que pour NH₃. Ceci peut être expliqué par la pression de vapeur plus faible des deux premiers, menant à une plus grande quantité d'adsorbat dans les pores. Pour la même raison, l'intensité du signal est presque complètement rétablie après cinq cycles dans le cas de l'éthanol et de NH₃, alors qu'elle reste plus faible pour l'air, étant donné que l'eau présente une pression de vapeur plus petite. Le senseur montre une bonne reproductibilité d'un cycle à l'autre pour tous les gaz. À partir de ces résultats, on peut conclure que ce dispositif remplit trois des plus importantes conditions pour un senseur : une réponse rapide, une sensibilité élevée et une bonne

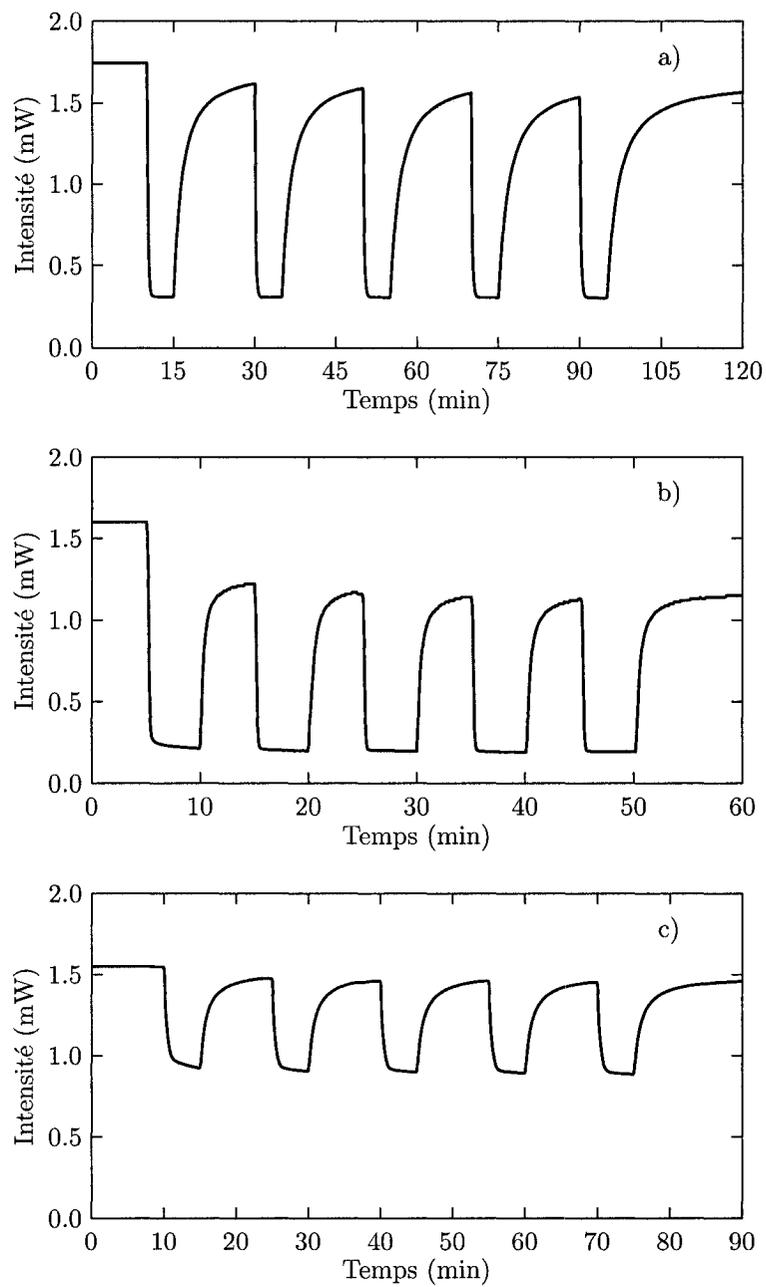


Figure 7.7 – La réponse du senseur lorsque soumis à différents gaz (cinq cycles) : a) 200 mTorr éthanol ; b) 1 atm d'air ; c) 300 mTorr de NH₃.

reproductibilité.

Pour tester la limite de sensibilité du senseur et pour évaluer ses performances dans un environnement plus réaliste, nous avons exposé le filtre FP à diverses quantités d'éthanol et de NH_3 diluées dans 300 Torr d'azote (figure. 7.8). En comparant les figures 7.8b et 7.7c, on observe que la dilution diminue la sensibilité du senseur : par exemple, il faut 850 mTorr de NH_3 dilué dans N_2 (2840 ppm) pour obtenir le même niveau d'intensité que pour 300 mTorr de NH_3 pur. Ceci est relié au fait qu'une fraction des sites d'adsorption sur la paroi des pores sont occupés par des molécules de N_2 plutôt que NH_3 , avec très peu d'effet sur la réponse du senseur (voir les deux premiers cycles de la figure 7.8).

De plus, en comparant l'inclinaison des pentes immédiatement après l'admission des gaz, on peut conclure que la dilution ralentit la réponse du senseur : avec 426 mTorr de NH_3 dilué dans l'azote (1420 ppm) (figure. 7.8b), il faut environ 150 s pour que le signal se stabilise, tandis que moins de 60 s sont nécessaires dans le cas de 300 mTorr de NH_3 pur (figure 7.7c). Ainsi, le rapport des temps normalisé par le rapport des pressions ($150/60 \times 426/300$) donne une réponse 3.5 fois plus faible pour le NH_3 dilué que pour le NH_3 pur. Ce comportement peut être expliqué par la plus grande pression totale dans le cas du NH_3 dilué (300 Torr par rapport à 300 mTorr), qui produit une diminution du libre parcours moyen des molécules avec un ralentissement de la diffusion du NH_3 à travers le revêtement, et donc une diminution du temps de réponse du senseur. En ce qui concerne la limite de sensibilité, une modification du signal évidente est observée pour 10 ppm d'éthanol (quatrième cycle à la figure 7.8a) et 28 ppm de NH_3 (quatrième cycle à la figure 7.8b), par comparaison avec l'azote pur. Ainsi, le senseur demeure plus sensible à l'éthanol qu'au NH_3 .

Dans la dernière partie de cette étude, nous démontrons la possibilité de régénérer le senseur, En effet, nous avons montré à la figure 7.7 que les gaz avec une faible pression de vapeur ne désorbent pas entièrement du filtre FP après le pompage, menant à une déviation du signal du senseur. À la figure 7.9, nous montrons qu'un chauffage rapide du filtre peut vider les pores par la désorption de l'adsorbat résiduel. Les étapes pour prouver ce concept sont les suivantes : (1) le senseur est exposé à l'air jusqu'à ce que le signal se stabilise à un faible niveau d'intensité ; (2) l'air est pompé pendant 5 min, provoquant la désorption partielle de l'eau et donc une augmentation de l'intensité du signal ; (3) le filtre est chauffé sous vide jusqu'à ce que la température atteigne 300°C ; (4) la température est maintenue constante à 300°C pendant 20 min

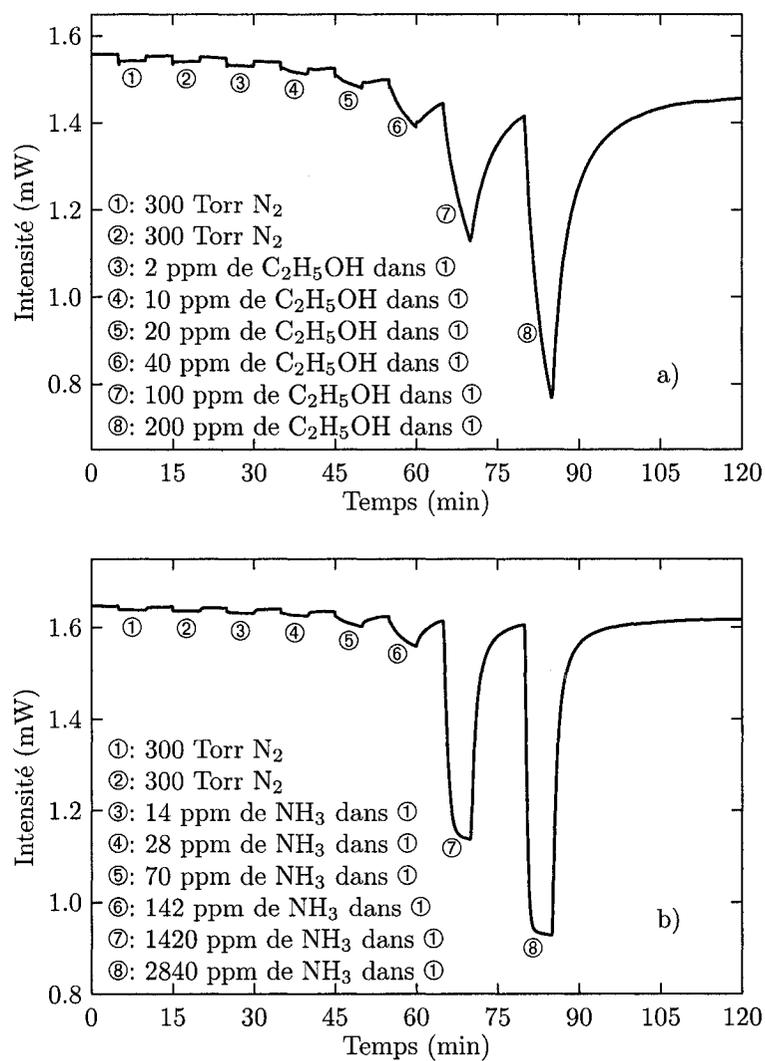


Figure 7.8 – Réponse du senseur à l'éthanol (a) et NH₃ (b) dilués dans diverses proportion avec 300 Torr d'azote.

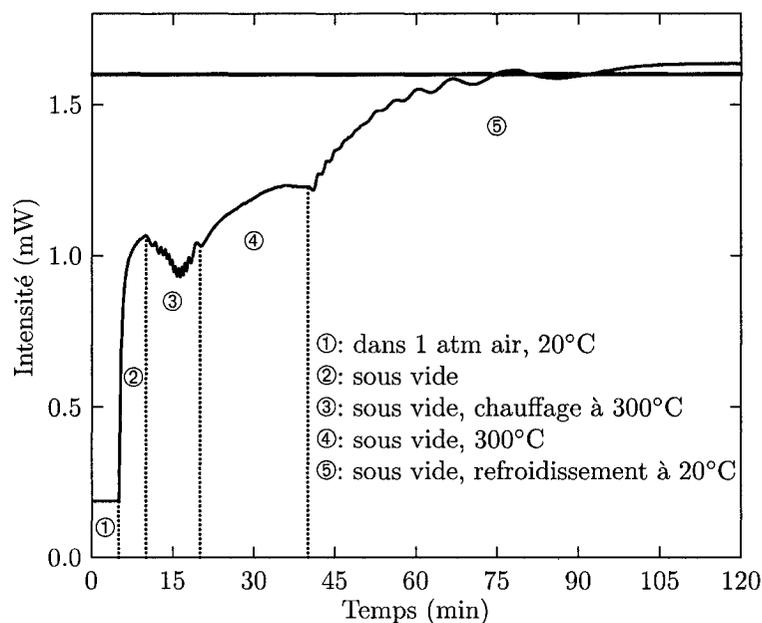


Figure 7.9 – Réponse du senseur durant le processus de régénération. La ligne horizontale montre l'intensité initiale avant l'exposition à l'air.

et le processus de désorption est observé, avec comme conséquence une augmentation de l'intensité; (5) le filtre est refroidi à température ambiante sous vide.

La diminution d'intensité au début de l'étape 3 (voir figure 7.9) et la présence de petites franges d'interférence sont associées respectivement à la dilatation thermique du filtre et du substrat de verre. De façon similaire, la lente augmentation de l'intensité à l'étape 5 et l'apparition de large franges d'interférence sont causées par la contraction thermique de l'échantillon. Après le traitement, l'intensité lumineuse est légèrement plus élevée que la valeur initiale (1.6 mW), ce qui démontre la régénération du senseur. Mentionnons que la température et le temps de chauffage pourraient être optimisés pour améliorer la reproductibilité du procédé. De plus, on s'attend à ce qu'implémenter le senseur dans un dispositif intégré de petite taille réduise considérablement les temps de chauffage et de refroidissement.

7.4 Conclusion

Le comportement de filtres optiques nanoporeux de Si_3N_4 déposés par plasma a été étudié en fonction de l'exposition à différents gaz et vapeurs. On a trouvé que les couches poreuses ($n_{\text{eff}} = 1.58$) et denses ($n_{\text{eff}} = 1.78$) contiennent une fraction vo-

luminique totale de vide f_v respectivement égale à 34% et 10%, avec une fraction volumique de porosité ouverte f_o égale à 27% et 3%. En se basant sur les mesures de sorption d'éthanol dans les couches poreuses et en appliquant le modèle de Dubinin-Radushkevich, on a estimé la taille moyenne des pores à environ 2 nm et la proportion de micropores/mésopores à 46%/54% de f_o . La chimie des couches poreuses a été étudiée par spectroscopie ellipsométrique infrarouge ; en particulier, il a été montré qu'un traitement thermique est un moyen efficace de stabiliser la matrice de Si_3N_4 . Pour augmenter l'effet optique d'un adsorbat dans les pores, un filtre Fabry-Perot multicouche poreux/dense a été fabriqué comme prototype de senseur de gaz. Après le recuit du filtre pour la stabilisation chimique et l'ajustement précis de la bande centrale de transmission, celui-ci a montré une grande sensibilité à l'éthanol (10 ppm), l'ammoniac (28 ppm) et l'air contenant de l'humidité. De plus, la réponse du senseur était rapide (quelques secondes pour les gaz purs), avec une bonne reproductibilité, et la régénérescence du senseur est possible par un traitement thermique approprié.

Les principaux avantages de cette approche sont : (i) un contrôle précis du procédé de fabrication, permettant de déposer des revêtements optiques de haute qualité avec des caractéristiques bien définies ; (ii) la possibilité de déposer des filtres poreux/denses sur différents types de substrats, tels que des plastiques ou des fibres optiques ; (iii) la simplicité du concept, permettant d'intégrer et de miniaturiser le dispositif de façon aisée et à bas coût, en vue de le produire à plus vaste échelle et de le commercialiser.

CHAPITRE 8

DISCUSSION GÉNÉRALE, CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Dans ce chapitre, nous présentons une brève récapitulation des principaux résultats obtenus au cours de cette thèse, justifiant ainsi l'affirmation que les objectifs définis au chapitre 1 ont été atteints. En particulier, on met en lumière les deux aspects clés de la thèse, à savoir le contrôle des propriétés optiques des revêtements de $\text{SiN}_x\text{:H}$ par l'ajustement de la composition chimique d'une part (section 8.1), et par la variation de la microstructure d'autre part (section 8.2). L'interprétation de l'évolution des constantes optiques en fonction des différents paramètres plasma est étayée par des observations qui portent sur la stœchiométrie des couches (rapport N/Si, présence d'hydrogène), leur structure chimique, leur morphologie de surface, leur porosité (proportion de porosité, tailles des pores), etc. On s'applique également à relier les caractéristiques des couches aux mécanismes physico-chimiques intervenant durant le dépôt. Enfin, la section 8.3 propose les prochaines étapes du projet.

8.1 Couches de nitrure de silicium à composition chimique variable

Dans la première partie de cette étude, des couches de $\text{SiN}_x\text{:H}$ dont la composition chimique est ajustable à volonté ont été déposées par plasma RF dans un mélange N_2/SiH_4 fixe. Dans un tel procédé, la proportion de silicium finale dans les couches dépend directement de l'énergie fournie au plasma, qui peut être variée soit en jouant sur la puissance P_{RF} et le potentiel d'autopolarisation V_B , soit en pulsant le signal RF et en faisant varier le facteur d'utilisation D_C avec P_{RF} et V_B constants.

On a ainsi montré que l'ajustement de D_C entre 100% et 5% permet de déposer des couches de $\text{SiN}_x\text{:H}$ avec une gamme d'indice de réfraction comprise entre 1.9 et 2.7 à 550 nm. Les valeurs de n proches de 2.0 obtenues pour des D_C élevés sont caractéristiques des couches de nitrure de silicium stœchiométrique ($x \approx 1.3$), tandis que l'augmentation de n pour des D_C plus faibles correspond à un enrichissement des couches en silicium. Pendant les dépôts, plusieurs facteurs ont été identifiés qui peuvent influencer sur les mécanismes de croissance des couches : concentration relative de radicaux de silane et d'azote dans la phase gazeuse, bombardement ionique moyen pendant chaque cycle, composition chimique à la surface des films.

Les analyses des couches par ellipsométrie infrarouge ont confirmé l'augmentation de la concentration en silicium lorsque D_C est diminué. Elles ont également démontré que l'hydrogène n'est pas lié de la même manière pour différents rapports N/Si : alors que les groupes N–H sont présents en grande quantité dans les couches riches en azote, ils sont progressivement remplacés par les groupes Si–H lorsque D_C est diminué et que la concentration en silicium augmente. En faisant la somme des deux contributions (N–H et Si–H), on observe une diminution de la concentration d'hydrogène lié lorsque D_C décroît, alors que les mesures ERD montrent que la concentration totale d'hydrogène (lié et non-lié) augmente. Ce comportement semble relié à l'interaction de divers phénomènes : diminution du bombardement ionique moyen, augmentation de la proportion de radicaux SiH_3^\bullet dans la phase gazeuse, modifications microstructurales, etc.

Parce que les alliages de $\text{SiN}_x\text{:H}$ sous-stœchiométriques ($\text{N/Si} < 1.3$) présentent un coefficient d'extinction élevé dans le visible ($k \geq 10^{-4}$ à 550 nm), on vise essentiellement des applications dans le domaine de l'infrarouge pour ce matériau. Le premier dispositif présenté est un filtre Fabry-Perot avec une bande centrale à 1550 nm, composé de 29 couches de $\text{SiN}_x\text{:H}$ déposées sur un substrat polymérique (polycarbonate). Ceci permet entre autres de tester la fiabilité et le bon contrôle du procédé et de démontrer la qualité optique et la tenue mécanique des revêtements. Un avantage majeur de cette technique est la basse température d'opération ($T < 100^\circ\text{C}$) permettant de déposer des filtres optiques sur des substrats sensibles (polymères, semi-conducteurs, etc.).

Un deuxième type d'application a pour base les propriétés photoluminescentes des couches de $\text{SiN}_x\text{:H}$ riches en silicium. On a ainsi fabriqué un superréseau constitué de 92 couches minces de $\text{SiN}_x\text{:H}$ avec différentes concentrations de silicium et présentant un pic intense de photoluminescence entre 600 et 800 nm. Dans ce cas précis, l'utilisation du paramètre D_C pour changer la composition chimique des couches présente plusieurs avantages par rapport à la technique « traditionnelle » où l'on modifie le mélange gazeux : d'une part ce procédé est plus simple et direct, avec un temps de réponse du système plus court ; d'autre part, parce que le taux de dépôt est plus faible pour les couches de $\text{SiN}_x\text{:H}$ riches en silicium que pour les couches stœchiométriques, on a un meilleur contrôle sur l'épaisseur des premières — qui doit être de l'ordre du nanomètre dans les superréseaux —, alors qu'on peut déposer les deuxièmes à un rythme plus rapide.

8.2 Couches de nitrure de silicium à microstructure variable

La deuxième partie de cette thèse a été consacrée à l'étude des couches poreuses de $\text{SiN}_x\text{:H}$ stœchiométrique ($x \approx 1.3$), ainsi que la possibilité de les intégrer dans des dispositifs optiques. On a montré que le dépôt de couches à microstructure variable est possible grâce à l'emploi d'un plasma double-fréquence MW/RF où la valeur de V_B , directement liée à l'intensité du bombardement ionique à la surface des échantillons, détermine la porosité et le type de microstructure des couches.

Dans une première étape, on a évalué les conditions de dépôt permettant de déposer des couches de $\text{SiN}_x\text{:H}$ transparentes avec une gamme d'indice de réfraction comprise entre 1.6 et 1.9 à 550 nm. Des revêtements inhomogènes simples ont été déposés et caractérisés en variant de façon continue les paramètres du plasma (V_B , P_{MW}). Une fois cette base établie, on a fabriqué des filtres rugate avec un profil de n variant de façon sinusoïdale sur une vingtaine de périodes. La performance optique de ces filtres a été comparée à celle de filtres multicouches composés de couches homogènes poreuses et denses, montrant la supériorité des filtres rugate : spectres en transmission plus proches de ceux calculés lors de la conception, meilleures propriétés mécaniques, etc.

La deuxième étape se focalise sur les filtres multicouches poreux/dense et les moyens d'améliorer le contrôle lors de la fabrication ainsi que leurs caractéristiques optiques. Plusieurs problèmes ont été identifiés, liés à la difficulté de déposer une couche dense sur une couche poreuse : diminution de l'épaisseur des couches poreuses au début de la croissance des couches denses, propagation de la porosité dans les couches denses avec formation d'une large interface, et rugosité de surface élevée dans les systèmes multicouches. Pour remédier à cela, on a proposé de traiter systématiquement les surfaces poreuses par un plasma RF d'azote ou d'argon avec V_B élevé, dans le but de créer des interfaces abruptes entre les couches poreuses et denses. Plus précisément, on a montré par des analyses ellipsométriques et AFM que les surfaces sont densifiées et plus lisses après traitement plasma, ce qui permet de faire croître les couches denses sur une surface « neuve » équivalente à celle d'un substrat. D'autres phénomènes physico-chimiques ont été observés lors des traitements par ellipsométrie *in situ* en temps réel, et confirmés ensuite par d'autres techniques de caractérisation. On a entre autres montré qu'un effet de gravure préférentielle de l'azote par rapport au silicium se produisait à la surface des couches poreuses, résultant en un enrichissement en

silicium de la surface. Les revêtements semblent aussi être chimiquement plus stables après traitement par plasma RF, probablement à cause du chauffage local provoqué par le bombardement ionique. Des filtres multicouches ont été fabriqués en utilisant cette méthode et leurs caractéristiques ont été comparées à celles de filtres non-traités, montrant la supériorité des premiers en termes de performance optique et résistance au vieillissement (oxydation, remplissage des pores par la vapeur d'eau).

Finalement, on a étudié la possibilité d'employer des filtres optiques poreux comme senseur de gaz, en utilisant le fait que des molécules adsorbées à la surface des pores peuvent modifier l'indice de réfraction des couches et donc entraîner une variation considérable des caractéristiques des filtres en transmission. Pour réaliser cet objectif, plusieurs conditions doivent être remplies, telles que l'interconnection des pores ou la stabilité chimique des couches. Ainsi, les caractéristiques des pores ont été analysées par ellipsométrie *in situ* en étudiant les hystérésis de sorption/désorption d'éthanol, montrant par exemple que la taille moyenne des micropores est de l'ordre du nanomètre. On a aussi démontré qu'un recuit à 200°C stabilise efficacement la chimie des couches poreuses. Un dispositif simple comprenant un filtre Fabry-Perot de $\text{SiN}_x\text{:H}$ poreux, une diode laser et un photodétecteur a été fabriqué pour éprouver la validité du concept. La sensibilité de ce senseur à des vapeurs d'éthanol, d'ammoniac et d'eau à des concentrations de l'ordre de 10 ppm a été prouvée, avec une vitesse de réaction élevée (de l'ordre de la seconde) et une bonne reproductibilité. Le senseur peut également être régénéré par chauffage sous vide à 300°C.

8.3 Prochaines étapes du projet

8.3.1 Alliages de $\text{SiN}_x\text{:H}$

Les futurs travaux sur les alliages de $\text{SiN}_x\text{:H}$ suivront deux directions, l'une centrée sur l'approfondissement de notre compréhension des mécanismes de croissance sous différentes conditions de dépôt (effet de l'énergie, la composition chimique du plasma, etc.), et l'autre focalisée sur la réalisation de dispositifs photoluminescents plus performants.

En particulier, l'interaction plasma-surface sera étudiée de manière quantitative, en déterminant les paramètres E_i , ϕ_i , ϕ_i/ϕ_n , et E_p pour différentes valeurs de D_C , au moyen de techniques de caractérisation spécifiques : spectroscopie de masse, spectroscopie des photoélectrons à rayons X, etc. On cherchera également à élucider diverses

questions qui restent en suspens, comme la provenance de l'hydrogène dans les groupes N–H (réaction dans le plasma ou à la surface des couches, quel type de réaction ?), et la raison de leur formation préférentielle à D_C élevé.

Un autre aspect intéressant est de savoir si, pour les alliages de $\text{SiN}_x\text{:H}$ les plus riches en silicium ($\text{N/Si} < 0.5$), le silicium est en solution solide dans le réseau atomique, ou si il ségrège en nanoparticules dans la matrice de $\text{SiN}_x\text{:H}$. Si la seconde possibilité s'avère vraie, on pourrait également analyser ces particules pour évaluer si elles sont de nature cristallines ou amorphes. Le recuit de telles couches, associé à des mesures XRD, permettrait sans doute d'en apprendre davantage à ce sujet.

En ce qui concerne la fabrication de superréseaux photoluminescents, un gros travail d'optimisation reste à faire pour réaliser un dispositif électroluminescent performant, l'objectif final étant de créer une LED viable. En premier lieu, il faudra étudier la possibilité de faire varier la position du pic de photoluminescence, et particulièrement d'obtenir une luminescence dans le bleu. Si les couches de $\text{SiN}_x\text{:H}$ contiennent effectivement des nanoparticules de silicium, la variation de la taille de ces particules devrait modifier la position du pic. Là encore, le recuit des couches permettrait peut-être de remplir cette fonction. Il sera aussi nécessaire de fabriquer un superréseau en sandwich entre deux électrodes, et de tester les propriétés électroluminescentes du système.

8.3.2 Couches poreuses de $\text{SiN}_x\text{:H}$

Avant de présenter les prochaines étapes du projet concernant les couches poreuses de $\text{SiN}_x\text{:H}$, faisons un bref rappel sur le développement des matériaux poreux en optique.

Dans un article publié en 1985,²⁴⁰ H. Angus MacLeod notait : *“Major research effort is now being devoted to attempts to modify the microstructure so that the films are more bulklike material. Little attention has so far been devoted to the opposite question of using some of these strange properties of thin films to our advantage. It is at least clear that research topics are unlikely to be exhausted in the near future.”*

Cette prédiction semble aujourd'hui se vérifier, avec l'apparition d'un nombre croissant de publications traitant de l'emploi des matériaux poreux pour des applications variées. À titre d'exemple, on peut citer l'oxyde de titane et l'oxyde de silicium poreux employés pour des applications biomédicales,^{241,242} et surtout le silicium poreux utilisé pour ses propriétés photoluminescentes,²⁴³ pour fabriquer des cristaux photoniques,²⁴⁴ ou même dernièrement des piles à combustibles.²⁴⁵ Les méthodes de

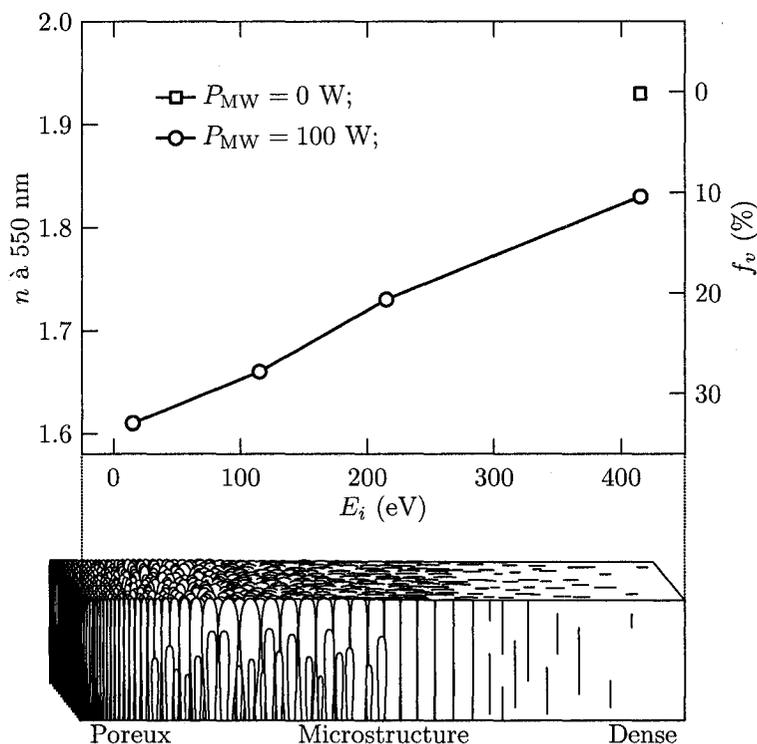


Figure 8.1 – Schéma récapitulatif montrant l'influence de l'énergie des ions sur les propriétés optiques, la fraction volumique de vide, et la microstructure de couches minces de Si_3N_4 fabriquées par PECVD MW/RF (d'après les données de la figure 5.4). La fraction volumique de vide a été calculée à partir de l'équation de Bruggeman (équation 3.15). La microstructure colonnaire provient du SZM présenté à la figure 2.7, par comparaison avec la figure 6.13.

préparation de tels matériaux sont également multiples : gravure électrochimique (silicium), technique sol-gel (silica), couches minces auto-assemblées, procédés de dépôt de couches minces sous vide (évaporation, ablation laser). Les procédés sous vide présentent plusieurs avantages, d'une part parce qu'ils sont établis dans l'industrie depuis plusieurs décennies et que leur technologie est donc bien maîtrisée, d'autre part parce qu'ils permettent un contrôle précis des caractéristiques physiques des revêtements déposés (microstructure, composition chimique, épaisseur des couches, etc.). En outre, toute une science du *monitoring* optique s'est développée depuis plus de 20 ans, permettant d'étudier *in situ* les mécanismes de croissance des couches, et de mieux contrôler le procédé de dépôt.

Le sujet de la présente thèse s'inscrit dans cette perspective, en utilisant un procédé de dépôt PECVD double-fréquence MW/RF pour contrôler et ajuster la microstructure et la composition chimique du nitrure de silicium, et en développant des

stratégies permettant d'incorporer ce matériau dans des filtres optiques interférentiels complexes. Plus spécifiquement, la figure 8.1 présente un condensé des résultats ayant trait aux couches poreuses de $\text{SiN}_x\text{:H}$, en reliant la fraction volumique de vide, les propriétés optiques et la morphologie microstructurale des revêtements à l'énergie des ions employée lors des dépôts. On constate ainsi que la gamme d'indice de réfraction obtenue s'étend entre 1.6 et 1.9 avec une proportion de porosité variant de 35% à 0%. La microstructure observée est typique des zones 1 et T du SZM (comparer avec la micrographie à la figure 6.13).

Il est utile de noter certains avantages caractéristiques du matériau poreux synthétisé au cours de ce projet :

- le $\text{SiN}_x\text{:H}$ fabriqué par PECVD contient à la fois des mésopores et des micropores à proportion pratiquement égale. Ceci implique qu'un gaz ou une vapeur peut rapidement diffuser de couche en couche à travers les mésopores, tandis que les micropores offrent une grande surface effective pour le processus d'adsorption. Cette caractéristique est importante pour la mise en œuvre de senseurs de gaz présentant un temps de réponse rapide ainsi qu'une sensibilité élevée ;
- le $\text{SiN}_x\text{:H}$ est un matériau fabriqué et étudié depuis plus de 40 ans, particulièrement dans le domaine de la microélectronique, et la production industrielle de nitrure de silicium poreux par PECVD serait donc aisée à implémenter ;
- malgré sa porosité effective élevée (35%), le $\text{SiN}_x\text{:H}$ poreux garde de bonnes propriétés mécaniques (adhérence au substrat, résistance à la rayure), ce qui facilite sa manipulation et son incorporation dans des dispositifs portables ou fonctionnant en milieu agressif ;
- par comparaison avec le silicium poreux, le $\text{SiN}_x\text{:H}$ poreux est un matériau relativement stable aux points de vue chimique et thermique. On peut donc l'employer dans des filtres optiques sans craindre de voir ses caractéristiques se détériorer avec le temps. De plus, le fait qu'il soit transparent à la fois dans le visible et l'infrarouge permet une plus grande flexibilité en ce qui concerne ses applications optiques.

Parmi les divers dispositifs présentés dans cette thèse, la fabrication de senseurs de gaz à base de $\text{SiN}_x\text{:H}$ poreux semble à la fois originale et prometteuse. Comme mentionné au chapitre 7, ce type de capteur tout-optique présente des spécificités intéressantes par rapport aux autres types de technologie, comme l'insensibilité aux interférences électromagnétiques, à la radioactivité, et aux rayons cosmiques, ou la

possibilité d'opérer dans les milieux liquides ou inflammables (pas de risque d'étincelle). Les prochaines étapes du projet se focaliseront donc sur l'amélioration de tels capteurs, avec pour but final la réalisation d'un dispositif performant avec un faible coût de production, et donc commercialisable.

Trois axes distincts seront explorés pour atteindre cet objectif. D'une part, il est nécessaire de désensibiliser les couches poreuses de $\text{SiN}_x\text{:H}$ à la vapeur d'eau, le remplissage des pores par l'eau empêchant l'adsorption d'autres composés volatiles. Ceci sera réalisé par l'exposition des couches à des vapeurs organosiliciées immédiatement après le dépôt, avec pour effet la diminution de l'énergie de surface des pores, et donc éventuellement la réduction de la quantité d'eau absorbée dans les couches. D'autre part, on souhaite augmenter la sélectivité des senseurs en fonctionnalisant la surface des pores de telle sorte que certains composés ciblés adsorbent en priorité. Enfin, il serait intéressant de déposer les filtres poreux directement sur des fibres optiques. Ceci permettrait de contrôler le dépôt en temps réel par un système de monitoring optique utilisant la fibre pour guider la lumière. Ce projet ouvrirait aussi la voie à de nouveaux types de dispositifs, comme la réalisation de réseaux de fibres/senseurs optiques connectés à un centre de traitement de l'information, permettant de détecter la présence de substances dangereuses dans différents milieux (usine, bâtiment public), ou bien de suivre à la trace tel ou tel composé chimique, par exemple pour le contrôle dans les aéroports ou le métropolitain.

RÉFÉRENCES

- [1] M. R. LEE, S. S. RUSSELL, J. W. ARDEN et C. T. PILLINGER, « Nierite (Si_3N_4), a new mineral from ordinary and enstatite chondrites », *Meteoritics*, vol. 30, p. 387–398, 1995.
- [2] H. S.-C. DEVILLE et F. WÖHLER, « Ueber die directe bildung des stickstoffsiliciums », *Liebigs Ann. Chem.*, vol. 110, p. 248, 1859.
- [3] W. C. LESLIE, K. G. CARROLL et R. M. FISHER, « Diffraction patterns and crystal structure of Si_3N_4 and Ge_3N_4 », *J. Metals*, vol. 4, p. 204–206, 1952.
- [4] J. F. COLLINS et R. W. GERBY, « New refractory uses for silicon nitride reported », *J. Metals*, vol. 7, p. 612–615, 1955.
- [5] C. R. BARNES et C. R. GEESNER, « Silicon nitride thin film dielectric », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 107, p. 98–100, 1960.
- [6] G. G. DEELEY, J. M. HERBERT et N. C. MOORE, « Dense silicon nitride », *Powder Metallurgy*, vol. 8, p. 145–151, 1961.
- [7] D. R. MESSIER et P. WONG, « Kinetics of nitridation of Si powder compacts », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 56, p. 480–485, 1973.
- [8] J. A. MANGELS, « Effect of rate-controlled nitriding and nitriding atmospheres on the formation of reaction-bonded Si_3N_4 », *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 60, p. 613–617, 1981.
- [9] W. B. LI, B. Q. LEI et T. LINDBACK, « A kinetic model for reaction bonding process of silicon powder compact », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 17, p. 1119–1129, 1997.
- [10] M. MAALMI, A. VARMA et W. C. STRIEDER, « Reaction-bonded silicon nitride synthesis: Experiments and model », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 53, p. 679–689, 1998.
- [11] G. R. TERWILLIGER, « Properties of sintered Si_3N_4 », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 57, p. 48–49, 1974.

- [12] G. R. TERWILLIGER et F. F. LANGE, « Pressureless sintering of Si_3N_4 », *J. Mater. Sci.*, vol. 10, p. 1169–1174, 1975.
- [13] F. L. RILEY, « Silicon nitride and related materials », *J. Am. Soc.*, vol. 83, p. 245–265, 2000.
- [14] D. R. MESSIER et W. J. CROFT, « Growth mechanisms and silicon nitride », dans *Preparation and properties of solid state materials* (W. R. WILCOX, éd.), vol. 7, p. 131–211, Marcel Dekker, Inc., New York, USA, 1982.
- [15] R. C. SANGSTER, *Formation of silicon nitride*. Trans Tech Publications Ltd, 2005.
- [16] H. F. STERLING et R. C. G. SWANN, « Chemical vapour deposition promoted by r.f. discharge », *Solid-State Electron.*, vol. 8, p. 653–654, 1965.
- [17] V. Y. DOO, D. R. NICHOLS et G. A. SILVEY, « Preparation and properties of pyrolytic silicon nitride », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 113, p. 1279–1281, 1966.
- [18] A. R. JANUS et G. A. SHIRN, « Preparation and properties of reactively sputtered silicon nitride », *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 4, p. 37–40, 1966.
- [19] S. M. HU, « Properties of amorphous silicon nitride films », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 113, p. 693–698, 1966.
- [20] D. V. TSU et G. LUCOVSKY, « Silicon nitride and silicon diimide grown by remote plasma enhanced chemical vapor deposition », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 4, p. 480–485, 1986.
- [21] W. M. M. KESSELS, F. J. H. van ASSCHE, P. J. van den OEVER et M. C. M. van de SANDEN, « The growth kinetics of silicon nitride deposited from the $\text{SiH}_4\text{-N}_2$ reactant mixture in a remote plasma », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 338–340, p. 37–41, 2004.
- [22] C. YE, Z. NING, M. SHEN, S. CHENG et Z. GAN, « Microstructure and dielectric properties of silicon nitride films deposited by electron cyclotron resonance plasma chemical vapor deposition », *J. Appl. Phys.*, vol. 83, p. 5978–5984, 1998.

- [23] H. KAKIUCHI, Y. NAKAHAMA, H. OHMI, K. YASUTAKE, K. YOSHII et Y. MORI, « Investigation of deposition characteristics and properties of high-rate deposited silicon nitride films prepared by atmospheric pressure plasma chemical vapor deposition », *Thin Solid Films*, vol. 479, p. 17–23, 2005.
- [24] J. K. HOLT, D. G. GOODWIN, A. M. GABOR, F. JIANG, M. STAVOLA et H. A. ATWATER, « Hot-wire chemical vapor deposition of high hydrogen content silicon nitride for solar cell passivation and anti-reflection coating applications », *Thin Solid Films*, vol. 430, p. 37–40, 2003.
- [25] S. V. DESHPANDE, E. GULARI, S. W. BROWN et S. C. RAND, « Optical properties of silicon nitride films deposited by hot filament chemical vapor deposition », *J. Appl. Phys.*, vol. 77, p. 6534–6541, 1995.
- [26] S. OSONO, Y. UCHIYAMA, M. KITAZOE, K. SAITO, M. HAYAMA, A. MASUDA, A. IZUMI et H. MATSUMURA, « Coverage properties of silicon nitride film prepared by the Cat-CVD method », *Thin Solid Films*, vol. 430, p. 165–169, 2003.
- [27] M. SHE, T.-J. KING, C. HU, W. ZHU, Z. LUO, J.-P. HAN et T.-P. MA, « JVD silicon nitride as tunnel dielectric in p-channel flash memory », *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 23, p. 91–93, 2002.
- [28] J. T. MILEK, « Silicon nitride for microelectronic applications, part II: applications and devices », dans *Handbook of electronic materials*, vol. 6, IFI/Plenum Data Corporation, New York, 1972.
- [29] D. R. COTE, S. V. NGUYEN, A. K. STAMPER, D. S. ARMBRUST, D. TOBBEN, R. A. CONTI et G. Y. LEE, « Plasma-assisted chemical vapor deposition of dielectric thin films for ULSI semiconductor circuits », *IBM J. Res. Dev.*, vol. 43, p. 5–38, 1999.
- [30] C. H. NG, K. W. CHEW et S. F. CHU, « Characterization and comparison of PECVD silicon nitride and silicon oxynitride dielectric for MIM capacitors », *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 24, p. 506–508, 2003.
- [31] D. WANG, T.-P. PING, J. W. GOLZ, B. L. HALPERN et J. J. SCHMITT, « High-

- quality MNS capacitors prepared by jet vapor deposition at room temperature », *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 13, p. 482–484, 1992.
- [32] M. A. KHALIQ, Q. A. SHAMS, W. D. BROWN et H. A. NASEEM, « Memory characteristics of MNOS capacitors fabricated with PECVD silicon nitride », *Solid-State Electron.*, vol. 31, p. 1229–1233, 1988.
- [33] Y. KUO, « Plasma enhanced chemical vapor deposited silicon nitride as a gate dielectric film for amorphous silicon thin film transistors—a critical review », *Vacuum*, vol. 51, p. 741–745, 1998.
- [34] M. H. WHITE, D. A. ADAMS et J. BU, « On the go with SONOS », *IEEE Circuits Devices Mag.*, vol. 16, p. 22–31, 2000.
- [35] M. SHE, H. TAKEUCHI et T.-J. KING, « Silicon-nitride as a tunnel dielectric for improved SONOS-type flash memory », *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 24, p. 309–311, 2003.
- [36] R. RANICA, A. VILLARET, P. MAZOYER, S. MONFRAY, D. CHANEMOUGAME, P. MASSON, A. REGNIER, C. N. DRAY, R. BEZ et T. SKOTNICKI, « A new 40-nm SONOS structure based on backside trapping for nanoscale memories », *IEEE Trans. Nanotechnol.*, vol. 4, p. 581–587, 2005.
- [37] Y. M. WAN, N. BUFFET, K. van der JEUGD, P. MUR, D. MARIOLLE, G. NICOTRA et S. LOMBARDO, « Development of silicon nitride dots for nanocrystal memory cells », *Solid-State Electron.*, vol. 48, p. 1519–1524, 2004.
- [38] R. HEZEL et E. F. KRIMMEL, « Silicon nitride in microelectronics and solar cells », dans *Gmelin handbook of inorganic chemistry* (F. SCHRÖDER et A. PEBLER, édés), vol. Silicon suppl. vol. B5e, p. 1–400, Springer Verlag, New York, 1991.
- [39] G. CALIANO, F. GALANELLO, A. CARONTI, R. CAROTENUTO, M. PAPPALARDO, V. FOQLIETTI et N. LAMBERTI, « Micromachined ultrasonic transducers using silicon nitride membrane fabricated in PECVD technology », dans

Proc. of the 2000 IEEE Ultrasonics Symposium, vol. 1, p. 963–968, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2000.

- [40] B. FOLKMER, P. STEINER et W. LANG, « Silicon nitride membrane sensors with monocrystalline transducers », *Sens. Actuators A*, vol. 51, p. 71–75, 1995.
- [41] R. SCHELLIN, G. HESS, W. KÜHNEL, C. THIELEMANN, D. TROST et J. WACKER, « Measurements of the mechanical behaviour of micromachined silicon and silicon-nitride membranes for microphones, pressure sensors and gas flow meters », *Sens. Actuators A*, vol. 41, p. 287–292, 1994.
- [42] P. M. SARRO, A. W. van HERWAARDEN et W. van der VLIST, « A silicon-silicon nitride membrane fabrication process for smart thermal sensors », *Sens. Actuators A*, vol. 42, p. 666–671, 1994.
- [43] J. E. KLEMBERG-SAPIEHA, L. MARTINU, M. R. WERTHEIMER, P. GUNTHER, R. SCHELLIN, C. THIELEMANN et G. M. SESSLER, « Plasma deposition of low-stress electret films for electroacoustic and solar cell applications », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 14, p. 2775–2779, 1996.
- [44] R. J. GROW, S. C. MINNE, S. R. MANALIS et C. F. QUATE, « Silicon nitride cantilevers with oxidation-sharpened silicon tips for atomic force microscopy », *J. Microelectromech. Syst.*, vol. 11, p. 317–321, 2002.
- [45] R. M. BOSTOCK, J. D. COLLIER, R.-J. E. JANSEN, R. JONES, D. F. MOORE et J. E. TOWNSEND, « Silicon nitride microclips for the kinematic location of optic fibres in silicon V-shaped grooves », *J. Micromech. Microeng.*, vol. 8, p. 343–360, 1998.
- [46] L. DOMASH, M. WU, N. NEMCHUK et E. MA, « Tunable and switchable multiple-cavity thin film filters », *J. Lightwave Technol.*, vol. 22, p. 126–135, 2004.
- [47] H. T. PHILIPP, K. N. ANDERSEN, W. SVENDSEN et H. OU, « Amorphous silicon rich silicon nitride optical waveguides for high density integrated optics », *Electron. Lett.*, vol. 40, p. 419–421, 2004.

- [48] P. DOSHI, G. E. JELLISON, Jr. et A. ROHATGI, « Characterization and optimization of absorbing plasma-enhanced chemical vapor deposited antireflection coatings for silicon photovoltaics », *Appl. Opt.*, vol. 36, p. 7826–7837, 1997.
- [49] L. MARTINU et J. E. KLEMBERG-SAPIEHA, « Optical coatings on plastics », dans *Optical interference coatings* (N. KAISER et H. K. PULKER, éd.), p. 359–391, Springer-Verlag, Berlin, 2003.
- [50] L. MARTINU, « Plasma deposition and testing of hard coatings on plastics », dans *Plasma treatments and deposition of polymers* (R. D'AGOSTINO, éd.), p. 247–272, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1997.
- [51] A. BERGERON, J. E. KLEMBERG-SAPIEHA et L. MARTINU, « Structure of the interfacial region between polycarbonate and plasma-deposited $\text{SiN}_{1.3}$ and SiO_2 optical coatings studied by ellipsometry », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 16, p. 3227–3234, 1998.
- [52] A. BERGERON, D. POITRAS et L. MARTINU, « Interphase in plasma-deposited silicon nitride optical films on polycarbonate: in situ ellipsometric characterization », *Opt. Eng.*, vol. 39, p. 825–831, 2000.
- [53] D. RATS, D. POITRAS, J. M. SORO, L. MARTINU et J. von STEBUT, « Mechanical properties of plasma-deposited silicon-based inhomogeneous optical coatings », *Surface and Coatings Technol.*, vol. 111, p. 220–228, 1999.
- [54] D. RATS, V. HAJEK et L. MARTINU, « Micro-scratch analysis and mechanical properties of plasma-deposited silicon-based coatings on polymer substrates », *Thin Solid Films*, vol. 340, p. 33–39, 1999.
- [55] J. E. KLEMBERG-SAPIEHA, D. POITRAS, L. MARTINU, N. L. S. YAMASAKI et C. W. LANTMAN, « Effect of interface on the characteristics of functional films deposited on polycarbonate in dual-frequency plasma », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 15, p. 985–991, 1997.
- [56] S. C. GUJRATHI, « Depth profiles of thin films and interfaces by the elastic recoil detection technique », dans *Metallization of polymers* (E. SACHER, J.-J.

- PIREAUX et S. P. KOWALCZYK, éd(s), p. 89–109, American Chemical Society, Washington, 1990.
- [57] R. TENNYSON, W. MORISON, J. E. KLEMBERG, L. MARTINU, M. R. WERTHEIMER et D. G. ZIMCIK, « Evaluation of plasma-deposited protective coatings for spacecraft applications », dans *AIAA-92-2152, Materials Specialist Conference - Coating Technology for Aerospace Systems*, p. 11–20, 1992.
- [58] G. CZEREMUSZKIN, M. R. WERTHEIMER, J. CERNY, J. E. KLEMBERG-SAPIEHA et L. MARTINU, « Plasma deposited coatings for the protection of spacecraft materials against atomic oxygen erosion », dans *Protection of materials and structures from low earth orbit space environment* (J. I. KLEIMAN et R. C. TENNYSON, éd(s)), p. 139–153, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1999.
- [59] J. E. KLEMBERG-SAPIEHA, M. R. WERTHEIMER et D. G. ZIMCIK, « Plasma-deposited multipurpose protective coatings for space applications », *ESA Journal*, vol. 13, p. 117–126, 1989.
- [60] J. E. KLEMBERG-SAPIEHA, L. MARTINU, O. M. KÜTTEL et M. R. WERTHEIMER, « Transparent gas barrier coatings produced by dual-frequency PECVD », dans *Proc. of the 36th Ann. Tech. Conf. of the Society of Vacuum Coaters*, p. 445–449, SVC, 1993.
- [61] G. DENNLER, « PECVD de composés de silicium sur polymères : étude de la première phase du dépôt », Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal, 2003.
- [62] D. POITRAS, « Étude de couches optiques inhomogènes déposées par plasma », Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal, 2000.
- [63] D. POITRAS, P. LEROUX, J. E. KLEMBERG-SAPIEHA, S. GUJRATHI et L. MARTINU, « Characterization of homogeneous and inhomogeneous Si-based optical coatings deposited in dual-frequency plasma », *Opt. Eng.*, vol. 35, p. 2693–2699, 1996.

- [64] D. POITRAS, J. E. KLEMBERG-SAPIEHA, A. MOUSSI et L. MARTINU, « Properties of multilayer and graded index Si-based coatings deposited in dual-frequency plasma », dans *Inhomogeneous and quasi-inhomogeneous optical coatings* (P. G. VERLY et J. A. DOBROWOLSKI, édés), vol. 2046, p. 179–188, SPIE, 1993.
- [65] D. POITRAS, S. LAROUCHE et L. MARTINU, « Design and plasma deposition of dispersion-corrected multiband rugate filters », *Appl. Opt.*, vol. 41, p. 5249–5255, 2002.
- [66] L. MARTINU et D. POITRAS, « Plasma deposition of optical films and coatings: A review », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 18, p. 2619–2645, 2000.
- [67] S. LAROUCHE, A. AMASSIAN, S. C. GUJRATHI, J. E. KLEMBERG-SAPIEHA et L. MARTINU, « Multilayer and inhomogeneous optical filters fabricated by PECVD using titanium dioxide and silicon dioxide », dans *Proc. of the 44th Ann. Tech. Conf. of the Society of Vacuum Coaters*, p. 277–281, SVC, 2001.
- [68] S. LAROUCHE, « Étude de mélanges de SiO₂/TiO₂ déposés par PECVD et fabrication de filtres à gradient d'indice », Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal, 2003.
- [69] S. LAROUCHE, H. S. SZYMANOWSKI, J. E. KLEMBERG-SAPIEHA, L. MARTINU et S. C. GUJRATHI, « Microstructure of plasma-deposited SiO₂/TiO₂ optical films », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 22, p. 1200–1207, 2004.
- [70] L. MARTINU, J. E. KLEMBERG-SAPIEHA, O. M. KÜTTEL, A. RAVEH et M. R. WERTHEIMER, « Critical ion energy and ion flux in the growth of films by plasma-enhanced chemical-vapor deposition », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 12, p. 1360–1364, 1994.
- [71] J. E. KLEMBERG-SAPIEHA, O. M. KÜTTEL, L. MARTINU et M. R. WERTHEIMER, « Dual microwave-rf plasma deposition of functional coatings », *Thin Solid Films*, vol. 193–194, p. 965–972, 1990.
- [72] L. MARTINU, J. E. KLEMBERG-SAPIEHA et M. R. WERTHEIMER, « Dual-mode

- microwave/radio frequency plasma deposition of dielectric thin films », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 54, p. 2645–2647, 1989.
- [73] H. CONRADS et M. SCHMIDT, « Plasma generation and plasma sources », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 9, p. 441–454, 2000.
- [74] M. A. LIEBERMAN et A. J. LICHTENBERG, *Principles of plasma discharges and materials processing*. Wiley, New York, 1994.
- [75] N. S. J. BRAITHWAITE, « Introduction to gas discharges », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 9, p. 517–527, 2000.
- [76] M. MOISAN et M. R. WERTHEIMER, « Comparison of microwave and r.f. plasmas : fundamentals and applications », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 59, p. 1–13, 1993.
- [77] M. OHRING, *The material science of thin films*. Academic Press, San Diego, 1992.
- [78] A. HALLIL, O. ZABEIDA, M. R. WERTHEIMER et L. MARTINU, « Mass-resolved ion energy distributions in continuous dual mode microwave/radio frequency plasmas in argon and nitrogen », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 18, p. 882–890, 2000.
- [79] C. WILD et P. KOIDL, « Ion and electron dynamics in the sheath of radio-frequency glow discharges », *J. Appl. Phys.*, vol. 69, p. 2909–2922, 1991.
- [80] O. ZABEIDA, « Study of ion bombardment characteristics in high frequency plasmas », Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal, 2000.
- [81] O. ZABEIDA, A. HALLIL, M. R. WERTHEIMER et L. MARTINU, « Time-resolved measurements of ion energy distributions in dual mode pulsed-microwave/radio frequency plasma », *J. Appl. Phys.*, vol. 88, p. 635–642, 2000.
- [82] P. ZIEMANN et E. KAY, « Model of bias sputtering in a dc-diode configuration applied to the production of Pd films », *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 21, p. 828–832, 1982.

- [83] P. ZIEMANN et E. KAY, « Correlation between the ion bombardment during film growth of Pd films and their structural and electrical properties », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 1, p. 512–516, 1983.
- [84] E. KAY, F. PARMIGIANI et W. PARRISH, « Microstructure of sputtered metal films grown in high- and low- pressure discharges », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 6, p. 3074–3081, 1988.
- [85] P. J. KELLY et R. D. ARNELL, « Development of a novel structure zone model relating to the closed-field unbalanced magnetron sputtering system », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 16, p. 2858–2869, 1998.
- [86] D. M. MATTOX, « Particle bombardment effects on thin-film deposition: A review », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 2, p. 500–503, 1984.
- [87] A. AMASSIAN, P. DESJARDINS et L. MARTINU, « Ion-surface interactions on c-Si(001) at the radiofrequency-powered electrode in low-pressure plasmas: Ex situ spectroscopic ellipsometry and Monte-Carlo simulation study », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 24, p. 45–54, 2006.
- [88] Y. LIFSHITZ, S. R. KASI, J. W. RABALAIS et W. ECKSTEIN, « Subplantation model for film growth from hyperthermal species », *Phys. Rev. B*, vol. 41, p. 10468–10480, 1990.
- [89] W. A. P. CLASSEN, « Ion bombardment-induced mechanical stress in plasma-enhanced deposited silicon nitride and silicon oxynitride films », *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 7, p. 109–124, 1987.
- [90] B. A. MOVCHAN et A. V. DEMCHISHIN, « Investigation of the structure and properties of thick vacuum- deposited films of nickel, titanium, tungsten, alumina and zirconium dioxide », *Fiz. Met. Metalloved.*, vol. 28, p. 653–660, 1969.
- [91] J. A. THORNTON, « The microstructure of sputter-deposited coatings », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 4, p. 3059–3065, 1986.
- [92] R. MESSIER, A. P. GIRI et R. A. ROY, « Revised structure zone model for thin film physical structure », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 2, p. 500–503, 1984.

- [93] J. A. THORNTON, « Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings », *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 11, p. 666–670, 1974.
- [94] R. MESSIER et J. E. YEHODA, « Geometry of thin-film morphology », *J. Appl. Phys.*, vol. 58, p. 3739–3746, 1985.
- [95] T. KARABACAK, Y.-P. ZHAO, G.-C. WANG et T.-M. LU, « Growth front roughening in silicon nitride films by plasma-enhanced chemical vapor deposition », *Phys. Rev. B*, vol. 66, p. 075329–1–10, 2002.
- [96] I. PETROV, P. B. BARNA, L. HULTMAN et J. E. GREENE, « Microstructural evolution during film growth », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 21, p. 117–128, 2003.
- [97] J. J. CUOMO, S. M. ROSSNAGEL et H. R. KAUFMAN, *Handbook of ion beam processing technology*. Noyes publications, Park Ridge, New Jersey, USA, 1989.
- [98] R. A. ROY et D. S. YEE, « Control of film properties by ion-assisted deposition using broad beam sources », dans *Handbook of ion beam processing technology* (J. J. CUOMO, S. M. ROSSNAGEL et G. R. KAUFMAN, édés), p. 205–226, Noyes Publications, Park Ridge, 1989.
- [99] J. M. E. HARPER, J. J. CUOMO, R. J. GAMBINO et H. R. KAUFMAN, « Modification of thin film properties by ion bombardment during deposition », dans *Ion Bombardment Modification of Surfaces* (O. AUCIELLO et R. KELLY, édés), p. 127–162, Elsevier, New York, 1984.
- [100] C.-M. WANG, X. PAN, M. RÜHLE, F. L. RILEY et M. MITOMO, « Review: Silicon nitride crystal structure and observations of lattice defects », *J. Mater. Sci.*, vol. 31, p. 5281–5298, 1996.
- [101] A. ZERR, G. MIEHE, G. SERGHIU, M. SCHWARZ, E. KROKE, R. RIEDEL, H. FUESS, P. KROLL et R. BOEHLER, « Synthesis of cubic silicon nitride », *Nature*, vol. 400, p. 340–342, 1999.

- [102] J. Z. JIANG, K. STAHL, R. W. BERG, D. J. FROST, T. J. ZHOU et P. X. SHI, « Structural characterization of cubic silicon nitride », *Europhys. Lett.*, vol. 51, p. 62–67, 2000.
- [103] I. TANAKA, F. OBA, T. SEKINE, E. ITO, A. KUBO, K. TATSUMI, H. ADACHI et T. YAMAMOTO, « Hardness of cubic silicon nitride », *J. Mater. Res.*, vol. 17, p. 731–733, 2002.
- [104] W. BOLSE, « Amorphization and recrystallization of covalent tetrahedral networks », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, vol. 148, p. 83–92, 1999.
- [105] L. W. HOBBS, « Network topology in aperiodic networks », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 192-193, p. 79–91, 1995.
- [106] S. J. ZINKLE, « Microstructure of ion irradiated ceramic insulators », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, vol. 91, p. 234–246, 1994.
- [107] J. N. CHIANG et D. W. HESS, « Mechanistic considerations in the plasma deposition of silicon nitride films », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, p. 2222–2226, 1990.
- [108] A. von KEUDELL, « Surface processes during thin-film growth », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 9, p. 455–467, 2000.
- [109] C. RATSCH et J. A. VENABLES, « Nucleation theory and the early stages of thin film growth », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 21, p. 96–109, 2003.
- [110] D. L. SMITH, « Controlling the plasma chemistry of silicon nitride and oxide deposition from silane », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 11, p. 1843–1850, 1993.
- [111] D. L. SMITH, A. S. ALIMONDA, C.-C. CHEN, S. E. READY et B. WACKER, « Mechanism of SiN_xH_y deposition from $\text{NH}_3\text{-SiH}_4$ plasma », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, p. 614–623, 1990.
- [112] D. L. SMITH, A. S. ALIMONDA et F. J. von PREISSIG, « Mechanism of SiN_xH_y deposition from $\text{N}_2\text{-SiH}_4$ plasma », *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 8, p. 551–557, 1990.

- [113] M. T. K. SOH, N. SAVVIDES, C. A. MUSCA, M. P. MARTYNIUK et L. FARAONE, « Local bonding environment of plasma deposited nitrogen-rich silicon nitride thin films », *J. Appl. Phys.*, vol. 97, p. 093714-1-8, 2005.
- [114] W. M. M. KESSELS, F. J. H. van ASSCHE, J. HONG et D. C. SCHRAM, « Plasma diagnostic study of silicon nitride film growth in a remote Ar-H₂-N₂-SiH₄ plasma: Role of N and SiH_n radicals », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 22, p. 96-106, 2004.
- [115] B. F. HANYALOGLU et E. S. AYDIL, « Low temperature plasma deposition of silicon nitride from silane and nitrogen plasmas », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 16, p. 2794-2803, 1998.
- [116] Y. WIDJAJA, A. HEYMAN et C. B. MUSGRAVE, « Density functional theory study of atomic nitrogen on the Si(100)-(2 × 3) surface », *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, p. 2643-2948, 2002.
- [117] S. YOSHIDA, K. DOI, K. NAKAMURA et A. TACHIBANA, « Theoretical study on the initial processes of nitridation of silicon thin film », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 216, p. 141-148, 2003.
- [118] C. JUANG, J. H. CHANG et R. Y. HWANG, « Properties of very low temperature plasma deposited silicon nitride films », *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 10, p. 1221-1223, 1992.
- [119] T. M. KLEIN, T. M. ANDERSON, A. I. SHOWDHURY et G. N. PARSONS, « Hydrogenated silicon nitride thin films deposited between 50 and 250 °C using nitrogen/silane mixtures with helium dilution », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 17, p. 108-112, 1999.
- [120] Z. LU, P. SANTOS-FILHO, G. STEVENS, M. J. WILLIAMS et G. LUCOVSKY, « Fourier transform infrared study of rapid thermal annealing of a-Si:N:H(D) films prepared by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 13, p. 607-613, 1995.
- [121] Z. LU, S. S. HE, Y. MA et G. LUCOVSKY, « Control of bonded-hydrogen in

- plasma-deposited silicon nitrides: Combined plasma-assisted deposition and rapid thermal annealing for the formation of device-quality nitride layers for applications in multilayer dielectrics », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 187, p. 340–346, 1995.
- [122] Y. KUO, « Etch mechanism in the low refractive index silicon nitride plasma-enhanced chemical vapor deposition process », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63, p. 144–146, 1993.
- [123] R. E. ROCHELEAU, Z. ZHANG, D. W. NILES et A. MASON, « Effect of hydrogen dilution on the properties and bonding in plasma-deposited silicon nitride », *J. Appl. Phys.*, vol. 72, p. 282–284, 1992.
- [124] V. J. KAPOOR et R. S. BAILEY, « Hydrogen-related memory traps in thin silicon nitride films », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 1, p. 600–603, 1983.
- [125] L. CAI, A. ROHATGI, D. YANG et M. A. EL-SAYED, « Effects of rapid thermal anneal on refractive index and hydrogen content of plasma-enhanced chemical vapor deposited silicon nitride films », *J. Appl. Phys.*, vol. 80, p. 5384–5388, 1996.
- [126] E. C. PALOURA, Y. KUO et W. BRAUN, « On the effect of bonded hydrogen in the local microstructure of PECVD $\text{SiN}_x\text{:H}$ films », *Physica B*, vol. 208–209, p. 562–564, 1995.
- [127] S. Y. LIN, « Electronic defect states of amorphous silicon nitride », *Opt. Mat.*, vol. 23, p. 93–98, 2003.
- [128] S. Y. LIN, « Hydrogen-induced electronic states and vibrational modes in hydrogenated amorphous silicon nitride », *Thin Solid Films*, vol. 395, p. 101–104, 2001.
- [129] J. ROBERTSON, « Electronic structure of silicon nitride », *Philos. Mag. B*, vol. 63, p. 47–77, 1991.
- [130] J. PETALAS, S. LOGOTHETIDIS, S. BOULTADAKIS et S. MARKWITZ, « The effect of hydrogen and temperature on the optical gaps of silicon nitride and

- comparative stoichiometry studies on SiN thin films », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 187, p. 291–296, 1995.
- [131] J.-W. LEE, R. RYOO, M. S. JHON et K.-I. CHO, « Bond density and physicochemical properties of a hydrogenated silicon nitride film », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 56, p. 293–299, 1995.
- [132] J. A. TAYLOR, « The mechanical properties and microstructure of plasma enhanced chemical vapor deposited silicon nitride thin films », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 9, p. 2464–2468, 1991.
- [133] W. A. LANFORD et M. J. RAND, « The hydrogen content of plasma-deposited silicon nitride », *J. Appl. Phys.*, vol. 49, p. 2473–2477, 1978.
- [134] E. BUSTARRET, M. BENSOUDA, M. C. HABRARD et J. C. BRUYÈRE, « Configurational statistics in $a\text{-Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$ alloys: a quantitative bonding analysis », *Phys. Rev. B*, vol. 38, p. 8171–8184, 1988.
- [135] E. A. DAVIS, N. PIGGINS et S. C. BAYLISS, « Optical properties of amorphous $\text{SiN}_x(\text{:H})$ films », *J. Phys. C*, vol. 20, p. 4415–4427, 1987.
- [136] Z. YIN et F. W. SMITH, « Tetrahedron model for the optical dielectric function of hydrogenated amorphous silicon nitride alloys », *Phys. Rev. B*, vol. 42, p. 3658–3665, 1990.
- [137] Z. YIN et F. W. SMITH, « Optical dielectric function and infrared absorption of hydrogenated amorphous silicon nitride films: experimental results and effective-medium-approximation analysis », *Phys. Rev. B*, vol. 42, p. 3666–3675, 1990.
- [138] J. PETALAS et S. LOGOTHETIDIS, « Tetrahedron-model analysis of silicon nitride thin films and the effect of hydrogen and temperature on their optical properties », *Phys. Rev. B*, vol. 50, p. 11801–11816, 1994.
- [139] T.-R. JI et J. GERLING, « A versatile microwave plasma applicator », *J. of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, vol. 23, p. 3–10, 1988.

- [140] G. SAUVÉ, M. MOISAN et Z. ZAKRZEWSKI, « Slotted waveguide field applicator for the generation of long uniform plasmas », *J. Microwave Power Electromagn. Energy*, vol. 28, p. 123–131, 1993.
- [141] O. M. KÜTTEL, J. E. KLEMBERG-SAPIEHA, L. MARTINU et M. R. WERTHEIMER, « Energy fluxes in mixed microwave-r.f. plasma », *Thin Solid Films*, vol. 193–194, p. 155–163, 1990.
- [142] J. C. MORENO-MARÍN, I. ABRIL et R. GARCIA-MOLINA, « Radial profile of energetic particles bombarding the substrate in a glow discharge », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 17, p. 528–534, 1999.
- [143] F. WOOTEN, *Optical properties of solids*. Academic Press Inc., New York, 1972.
- [144] D. E. ASPNES, « Optical properties of thin films », *Thin Solid Films*, vol. 89, p. 249–262, 1982.
- [145] D. E. ASPNES et J. B. THEETEN, « Dielectric function of Si-SiO₂ and Si-Si₃N₄ mixtures », *J. Appl. Phys.*, vol. 50, p. 4928–4935, 1979.
- [146] A. R. FOROUHI et I. BLOOMER, « Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics », *Phys. Rev. B*, vol. 34, p. 7018–7026, 1986.
- [147] D. CAMPI et C. CORIASSO, « Prediction of optical properties of amorphous tetrahedrally bonded materials », *J. Appl. Phys.*, vol. 64, p. 4128–4134, 1988.
- [148] D. CAMPI et C. CORIASSO, « Relationships between optical properties and band parameters in amorphous tetrahedrally bonded materials », *Mater. Lett.*, vol. 7, p. 134–137, 1988.
- [149] G. E. JELLISON, Jr. et F. A. MODINE, « Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, p. 371–373, 1996.
- [150] G. E. JELLISON, Jr. et F. A. MODINE, « Erratum: Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region », *Appl. Phys.*

- Lett.*, vol. 69, p. 2137, 1996.
- [151] H. G. TOMPKINS, *A user's guide to ellipsometry*. Academic Press, Inc., San Diego, USA, 1993.
- [152] R. M. A. AZZAM et N. M. BASHARA, *Ellipsometry and polarized light*. North-Holland Publishing Company, New York, USA, 1977.
- [153] S. J. GREGG et K. S. W. SING, *Adsorption, surface area and porosity*. Academic Press Inc., New York, 1982.
- [154] M. M. DUBININ et H. F. STOECKLI, « Homogeneous and heterogeneous micropore structures in carbonaceous adsorbents », *J. Col. Inter. Sci.*, vol. 75, p. 34–42, 1980.
- [155] C. LASTOSKIE, K. E. GUBBINS et N. QUIRKE, « Pore size heterogeneity and the carbon slit pore: A density functional theory model », *Langmuir*, vol. 9, p. 2693–2702, 1993.
- [156] A. SAITO et H. C. FOLEY, « Argon porosimetry of selected molecular sieves. Experiments and examination of the adapted Horvath-Kawazoe model », *Microporous Mater.*, vol. 3, p. 531–542, 1995.
- [157] D. L. VALLADARES, F. R. REINOSO et G. ZGRABLICH, « Characterization of active carbons: The influence of the method in the determination of the pore size distribution », *Carbon*, vol. 36, p. 1491–1499, 1998.
- [158] J. C. GROEN, L. A. A. PEFFER et J. PEREZ-RAMIREZ, « Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 60, p. 1–17, 2003.
- [159] F. N. DULTSEV, « Investigation of the microporous structure of porous layers using ellipsometric adsorption porometry », *Thin Solid Films*, vol. 458, p. 137–142, 2004.

- [160] T. OHBA et K. KANEKO, « GCMC study on relationship between DR plot and micropore width distribution of carbon », *Langmuir*, vol. 17, p. 3666–3670, 2001.
- [161] H. A. MACLEOD, *Thin-film optical filters*. Institute of Physics Publishing, Bristol, UK, 2001.
- [162] S. LEE et A. GOPINATH, « Plasma deposited silicon nitride encapsulant for rapid thermal annealing of Si-implanted GaAs », *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 8, p. 402–406, 1990.
- [163] M. M. ALKAISI, R. J. BLAIKIE et S. J. MCNAB, « Nanolithography using wet etched silicon nitride phase masks », *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 16, p. 3929–3933, 1998.
- [164] K. J. WINCHESTER et J. M. DELL, « Tunable Fabry-Perot cavities fabricated from PECVD silicon nitride employing zinc sulphide as the sacrificial layer », *J. Micromech. Microeng.*, vol. 11, p. 589–594, 2001.
- [165] H. BARTZSCH, S. LANGE, P. FRACH et K. GOEDICKE, « Graded refractive index layer systems for antireflective coatings and rugate filters deposited by reactive pulse magnetron sputtering », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 180–181, p. 616–620, 2004.
- [166] A. G. ABERLE, « Surface passivation of crystalline silicon solar cells: a review », *Prog. Photovolt., Res. Appl.*, vol. 8, p. 473–487, 2000.
- [167] Z.-T. JIANG, T. YAMAGUCHI, K. OHSHIMO, M. AOYAMA et L. ASINOVSKY, « The application of silicon rich nitride films for use as deep-ultraviolet lithography phase-shifting masks », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 37, p. 571–576, 1998.
- [168] L. B. MA, Y. M. MIAO, C. R. LI, Y. Q. WANG et Z. X. CAO, « Blue-violet photoluminescence from amorphous Si-in-SiN_x thin films with external quantum efficiency in percentages », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, p. 093102–1–3, 2006.
- [169] C. SUMMONTE, R. RIZZOLI, R. GALLONI, F. GIORGIS, F. GIULIANI, C. F. PIRRI, E. TRESSO, A. DESALVO, F. ZIGNANI et P. RAVA, « Photoluminescence

- and electroluminescence properties of a-Si_{1-x}N_x:H based superlattice structures », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 227–230, p. 1127–1131, 1998.
- [170] C. LIU, C. LI, A. JI, L. MA, Y. WANG et Z. CAO, « Exploring extreme particle density and size for blue photoluminescence from as-deposited amorphous Si-in-SiN_x films », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, p. 223111, 2005.
- [171] A. SERPENGÜZEL et S. TANRISEVEN, « Controlled photoluminescence in amorphous-silicon-nitride microcavities », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, p. 1388–1390, 2001.
- [172] P. S. NAYAR, « Refractive index control of silicon nitride films prepared by radio-frequency reactive sputtering », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 20, p. 2137–2139, 2002.
- [173] M. VETTER et M. ROJAHN, « Properties of amorphous Si-rich silicon nitride prepared by rf-magnetron sputtering », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 71, p. 321–326, 2000.
- [174] X.-J. LIU, J.-J. ZHANG, X.-W. SUN, Y.-B. PAN, L.-P. HUANG et C.-Y. JIN, « Growth and properties of silicon nitride films prepared by low pressure chemical vapor deposition using trichlorosilane and ammonia », *Thin Solid Films*, vol. 460, p. 72–77, 2004.
- [175] M. H. W. M. van DELDEN et P. J. van der WEL, « Reliability and electric properties for PECVD a-SiN_x:H films with an optical band-gap ranging from 2.5 to 5.38 eV », dans *Proc. of the 41th IEEE International Reliability Physics Symposium*, p. 293–297, IEEE, 2003.
- [176] R. VERNHES, O. ZABEIDA, J. E. KLEMBERG-SAPIEHA et L. MARTINU, « Single-material inhomogeneous optical filters based on microstructural gradients in plasma-deposited silicon nitride », *Appl. Opt.*, vol. 43, p. 97–103, 2004.
- [177] C. MUKHERJEE, C. ANANDAN, T. SETH, P. N. DIXIT et R. BHATTACHARYYA, « Optoelectronic properties of hydrogenated amorphous silicon films

- grown using a modified pulsed plasma discharge », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, p. 194–196, 1996.
- [178] A. C. W. BIEBERICHER, J. BEZEMER, W. F. van der WEG et W. J. GOEDHEER, « Deposition rate in modulated radio-frequency silane plasmas », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, p. 2002–2004, 2000.
- [179] L. J. OVERZET et J. T. VERDEYEN, « Enhancement of the plasma density and deposition rate in RF discharges », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, p. 695–697, 1986.
- [180] C. CHARLES et R. W. BOSWELL, « Stress reduction in silicon dioxide layers by pulsing an oxygen/silane helicon diffusion plasma », *J. Appl. Phys.*, vol. 84, p. 350–354, 1998.
- [181] G. E. JELLISON, Jr., F. A. MODINE, P. DOSHI et A. ROHATGI, « Spectroscopic ellipsometry characterization of thin-film silicon nitride », *Thin Solid Films*, vol. 313–314, p. 193–197, 1998.
- [182] H. R. PHILIPP, « Optical properties of silicon nitride », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 120, p. 295–300, 1973.
- [183] D. E. ASPNES, A. A. STUDNA et E. KINSBRON, « Dielectric properties of heavily doped crystalline and amorphous silicon from 1.5 to 6.0 eV », *Phys. Rev. B*, vol. 29, p. 768–779, 1984.
- [184] J. AUÉ et J. T. M. D. HOSSON, « Influence of atomic force microscope tip-sample interaction on the study of scaling behavior », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, p. 1347–1349, 1997.
- [185] G. LUCOVSKY, J. YANG, S. S. CHAO, J. E. TYLER et W. CZUBATYJ, « Nitrogen-bonding environments in glow-discharge-deposited a-Si:H films », *Phys. Rev. B*, vol. 28, p. 3234–3240, 1983.
- [186] K. ZELLAMA, L. CHAHED, P. SLÁDEK, M. L. THÈYE, J. H. von BARDELEBEN et P. R. i CABARROCAS, « Hydrogen-effusion-induced structural changes and defects in a-Si:H films: Dependence upon the film microstructure », *Phys. Rev. B*, vol. 53, p. 3804–3812, 1996.

- [187] H. ONO, T. IKARASHI, Y. MIURA, E. HASEGAWA, K. ANDO et T. KITANO, « Bonding configurations of nitrogen absorption peak at 960 cm^{-1} in silicon oxynitride films », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, p. 203–205, 1999.
- [188] M. MAEDA et H. NAKAMURA, « Hydrogen bonding configurations in silicon nitride films prepared by plasma-enhanced deposition », *J. Appl. Phys.*, vol. 58, p. 484–489, 1985.
- [189] A. AMASSIAN, R. VERNHES, J. E. KLEMBERG-SAPIEHA, P. DESJARDINS et L. MARTINU, « Interface engineering during plasma-enhanced chemical vapor deposition of porous/dense SiN_x optical multilayers », *Thin Solid Films*, vol. 469–470, p. 47–53, 2004.
- [190] R. VERNHES, A. AMASSIAN, J. E. KLEMBERG-SAPIEHA et L. MARTINU, « RF plasma treatment of porous $\text{SiN}_x\text{:H}$ films for the fabrication of porous-dense multilayer optical filters with minimized interfaces », *J. Appl. Phys.*, vol. 99, p. 114315–1–12, 2006.
- [191] R. A. ROY et R. MESSIER, « Preparation-physical structure relations in SiC sputtered films », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 2, p. 312–315, 1984.
- [192] A. SAKAI et T. TATSUMI, « Ge growth on Si using atomic hydrogen as a surfactant », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 64, p. 52–54, 1994.
- [193] J. HEITMANN, F. MÜLLER, L. YI, M. ZACHARIAS, D. KOVALEV et F. HEICHHORN, « Excitons in Si nanocrystals: Confinement and migration effects », *Phys. Rev. B*, vol. 69, p. 195309–1–7, 2004.
- [194] E. EDELBERG, S. BERGH, R. NAONE, M. HALL et E. S. AYDIL, « Luminescence from plasma deposited silicon films », *J. Appl. Phys.*, vol. 81, p. 2410–2417, 1997.
- [195] R. RIZZOLI, C. SUMMONTE, P. RAVA, G. BARUCCA, A. DESALVO et F. GIORGIS, « a-SiN:H multilayer versus bulk structure: a real improvement of radiative efficiency ? », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 266–269, p. 1062–1066, 2000.
- [196] W. H. SOUTHWELL et R. L. HALL, « Rugate filter sidelobe suppression using quintic and rugated quintic matching layers », *Appl. Opt.*, vol. 28, p. 2949–2951,

1989.

- [197] M.-A. RAYMOND, S. LAROCHE, O. ZABEIDA, L. MARTINU et J. E. KLEMBERG-SAPIEHA, « Tribological properties of PECVD optical coatings », dans *Proc. of the 44th Ann. Tech. Conf. of the SVC*, p. 301–305, SVC, 2001.
- [198] R. JACOBSSON, « Light reflection from films of continuously varying refractive index », dans *Progress in Optics* (E. WOLF, éd.), p. 247–286, North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1966.
- [199] R. JACOBSSON, « A review of the optical properties of inhomogeneous thin films », dans *Inhomogeneous and quasi-inhomogeneous optical coatings* (P. G. VERLY et J. A. DOBROWOLSKI, édés), vol. 2046, p. 2–8, SPIE, 1993.
- [200] W. E. JOHNSON et R. L. CRANE, « Introduction to rugate filter technology », dans *Inhomogeneous and quasi-inhomogeneous optical coatings* (P. G. VERLY et J. A. DOBROWOLSKI, édés), vol. 2046, p. 88–108, SPIE, 1993.
- [201] B. BOVARD, F. J. V. MILLIGEN, M. J. MESSERLY, S. G. SAXE et H. A. MACLEOD, « Optical constants derivation for an inhomogeneous thin film from *in situ* transmission measurements », *Appl. Opt.*, vol. 24, p. 1803–1807, 1985.
- [202] M. F. OUELLETTE, R. V. LANG, K. L. YAN, R. W. BERTRAM et R. S. OWLES, « Experimental studies of inhomogeneous coatings for optical applications », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 9, p. 1188–1192, 1991.
- [203] W. J. GUNNING, R. L. HALL, F. J. WOODBERRY, W. H. SOUTHWELL et N. S. GLUCK, « Codeposition of continuous composition rugate filters », *Appl. Opt.*, vol. 28, p. 2945–2948, 1989.
- [204] E. P. DONOVAN, D. V. VECHTEN, A. D. F. KAHN, C. A. CAROSELLA et G. K. HUBLER, « Near infrared rugate filter fabrication by ion beam assisted deposition of $\text{Si}_{(1-x)}\text{N}_x$ films », *Appl. Opt.*, vol. 28, p. 2940–2944, 1989.
- [205] P. L. SWART, P. V. BULKIN et B. M. LACQUET, « Properties and applications of electron cyclotron plasma deposited SiO_xN_y films with graded refractive index », *J. Non-Crys. Solids*, vol. 187, p. 484–488, 1995.

- [206] G. K. HUBLER, P. R. MALMBERG et T. P. SMITH III, « Refractive index profiles and range distributions of silicon implanted with high-energy nitrogen », *J. Appl. Phys.*, vol. 50, p. 7147–7155, 1979.
- [207] M. R. WERTHEIMER, L. MARTINU et M. MOISAN, « Microwave and dual-frequency plasma processing », dans *Plasma processing of polymers* (R. D'AGOSTINO, F. FRACASSI et P. FAVIA, édés), vol. 346 of Applied Sciences Series, p. 101–127, Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands, 1997.
- [208] W. C. OLIVER et G. M. PHARR, « An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments », *J. Mater. Res.*, vol. 7, p. 1564–1583, 1992.
- [209] P. JEDRZEJOWSKI, J. E. KLEMBERG-SAPIEHA et L. MARTINU, « Relationship between the mechanical properties and the microstructure of nanocomposite TiN/SiN_{1.3} coatings prepared by low temperature plasma enhanced chemical vapor deposition », *Thin Solid Films*, vol. 426, p. 150–159, 2003.
- [210] A. AMASSIAN, S. LAROUCHE, R. VERNHES, J. E. KLEMBERG-SAPIEHA, P. DESJARDINS et L. MARTINU, « Analysis and control of optical film growth by *in situ* real-time spectroscopic ellipsometry », dans *Proc. OptoCanada, SPIE Meeting on Optoelectronics, Photonics and Imaging*, vol. TD01, p. 493–495, SPIE, 2002.
- [211] P. JEDRZEJOWSKI, J. CIZEK, A. AMASSIAN, J. E. KLEMBERG-SAPIEHA, J. VLCEK et L. MARTINU, « Mechanical and optical properties of hard SiCN coatings prepared by PECVD », *Thin Solid Films*, vol. 447–448, p. 201–207, 2004.
- [212] C. BALLIF, J. DICKER, D. BORCHERT et T. HOFMANN, « Solar glass with industrial porous SiO₂ antireflection coating: measurements of photovoltaic module properties improvement and modelling of yearly energy yield gain », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 82, p. 331–344, 2004.
- [213] P. NOSTELL, A. ROOS et B. KARLSSON, « Optical and mechanical properties of sol-gel antireflective films for solar energy applications », *Thin Solid Films*, vol. 351, p. 170–175, 1999.

- [214] I. M. THOMAS, « Method for the preparation of porous silica antireflection coatings varying in refractive index from 1.22 to 1.44 », *Thin Solid Films*, vol. 31, p. 6145–6149, 1992.
- [215] J. VOLK, J. BALÁZS, A. L. TÓTH et I. BÁRSONY, « Porous silicon multilayers for sensing by tuneable IR-transmission filtering », *Sens. Actuators B*, vol. 100, p. 163–167, 2004.
- [216] G. LAMMEL, S. SCHWEIZER et P. RENAUD, « Microspectrometer based on a tunable optical filter of porous silicon », *Sens. Actuators A*, vol. 92, p. 52–59, 2001.
- [217] K. KORDÁS, S. BEKE, A. E. PAP, A. UUSIMÄKI et S. LEPPÄVUORI, « Optical properties of porous silicon. Part II: Fabrication and investigation of multilayer structures », *Opt. Mat.*, vol. 25, p. 257–260, 2004.
- [218] M. KRÜGER, S. HILBRICH, M. THÖNISSEN, D. SCHEYEN, W. THEISS et H. LÜTH, « Suppression of ageing effects in porous silicon interference filters », *Optics Commun.*, vol. 146, p. 309–315, 1998.
- [219] S. BILLAT, M. THÖNISSEN, R. ARENS-FISCHER, M. G. BERGER, M. KRÜGER et H. LÜTH, « Influence of etch stops on the microstructure of porous silicon layers », *Thin Solid Films*, vol. 297, p. 22–25, 1997.
- [220] G. LÉRONDEL, R. ROMESTAIN et J. C. VIAL, « Porous silicon superlattices », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, p. 196–198, 1997.
- [221] K. KAMINSKA et K. ROBBIE, « Birefringent omnidirectional reflector », *Appl. Opt.*, vol. 43, p. 1570–1576, 2004.
- [222] K. KAMINSKA, M. SUZUKI, K. KIMURA, Y. TAGA et K. ROBBIE, « Simulating structure and optical response of vacuum evaporated porous rugate filters », *J. Appl. Phys.*, vol. 95, p. 3055–3062, 2004.
- [223] H. NAGEL, A. METZ et R. HEZEL, « Porous SiO₂ prepared by remote plasma-enhanced chemical vapour deposition - a novel antireflection coating technology

- for photovoltaic modules », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 65, p. 71–77, 2001.
- [224] K. KAMINSKA, A. AMASSIAN, L. MARTINU et K. ROBBIE, « Growth of vacuum evaporated ultraporous silicon studied with spectroscopic ellipsometry and scanning electron microscopy », *J. Appl. Phys.*, vol. 97, p. 13511–1–8, 2005.
- [225] A. AMASSIAN, P. DESJARDINS et L. MARTINU, « Study of TiO₂ film growth mechanisms in low-pressure plasma by in situ real-time spectroscopic ellipsometry », *Thin Solid Films*, vol. 447–448, p. 40–45, 2004.
- [226] J. F. ZIEGLER, « RBS/ERD simulation problems: Stopping powers, nuclear reactions and detector resolution », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, vol. 136–138, p. 141–146, 1998.
- [227] S. LAROUCHE, A. AMASSIAN, B. BALOUKAS et L. MARTINU, « Turning-point monitoring is not simply optical thickness compensation », dans *Optical Interference Coatings on CD-ROM, OSA Technical Digest*, OSA, 2004. TuE8.
- [228] J. SHI, Y. ZHU, X. ZHANG, W. R. G. BAEYENS et M. GARCÍA-CAMPAÑA, « Recent developments in nanomaterial optical sensors », *TRAC Trends Anal. Chem.*, vol. 23, p. 351–360, 2004.
- [229] R. W. BOGUE, « Nanotechnology: What are the prospects for sensors ? », *Sensor Review*, vol. 24, p. 253–260, 2004.
- [230] K. E. ROMO-MEDRANO, S. N. KHOTIAINTSEV et V. GARCIA-GARDUNO, « Optical-fibre sensor system for monitoring the performance of the gas-propellant centrifuge separator of a spacecraft », *Meas. Sci. Technol.*, vol. 15, p. 1568–1575, 2004.
- [231] R. W. BOGUE, « Non-contacting optical sensors for real-time water quality monitoring », *Sensor Review*, vol. 23, p. 24–25, 2003.
- [232] P. FERDINAND, S. MAGNE, O. ROY, V. D. MARTY, S. ROUGEAULT et M. BUGAUD, « Optical fiber sensors for the nuclear environment », dans *Optical Sensors and Microsystems: New Concepts, Materials, Technologies* (S. MARTEL-

- LUCCI, A. N. CHESTER et A. G. MIGNANI, éd(s), p. 205–226, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2000.
- [233] S. A. GRANT et R. S. GLASS, « A sol-gel based fiber optic sensor for local blood pH measurements », *Sens. Actuators B*, vol. 45, p. 35–42, 1997.
- [234] L. D. STEFANO, I. RENDINA, L. MORETTI, S. TUNDO et A. M. ROSSI, « Smart optical sensors for chemical substances based on porous silicon technology », *Appl. Opt.*, vol. 43, p. 167–172, 2004.
- [235] V. MULLONI, Z. GABURRO et L. PAVESI, « Porous silicon microcavities as optical and electrical chemical sensors », *Phys. Status Solidi A*, vol. 182, p. 479–484, 2000.
- [236] Y. Y. LI, F. CUNIN, J. R. LINK, T. GAO, R. E. BETTS, S. H. REIVER, V. CHIN, S. N. BATHIA et M. J. SAILOR, « Polymer replicas of photonic porous silicon for sensing and drug delivery applications », *Science*, vol. 299, p. 2045–2047, 2003.
- [237] H. A. MACLEOD, « Turning value monitoring of narrow-band all-dielectric thin-film optical filters », *Opt. Acta*, vol. 19, p. 1–28, 1972.
- [238] A. C. van POPTA, M. M. HAWKEYE, J. C. SIT et M. J. BRETT, « Gradient-index narrow-bandpass filter fabricated with glancing-angle deposition », *Opt. Lett.*, vol. 29, p. 2545–2547, 2004.
- [239] C. H. AMBERG et R. MCINTOSH, « A study of adsorption hysteresis by means of length changes of a rod of porous glass », *Can. J. Chem.*, vol. 30, p. 1012–1032, 1952.
- [240] H. A. MACLEOD, « Structure-related optical properties of thin films », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 4, p. 418–422, 1985.
- [241] P. M. MARTIN, B. F. MONZYK, E. C. BURCKLE, J. R. BUSCH, R. J. GILBERT et K. A. DASSE, « Progress towards development of a photolytic artificial lung », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 119, p. 246–251, 2005.

- [242] I. D. BLOCK, L. L. CHAN et B. T. CUNNINGHAM, « Photonic crystal optical biosensor incorporating structured low-index porous dielectric », dans *Proc. of the 2005 IEEE Sensors Symposium*, IEEE, 2005.
- [243] R. M. MEHRA, V. AGARWAL et P. C. MATHUR, « Development and characterization of porous silicon (a review) », *Diffus. Defect Data B*, vol. 55, p. 71–76, 1997.
- [244] S. MATTHIAS, R. HILLEBRAND, F. MULLER et U. GOSELE, « Macroporous silicon : homogeneity investigations and fabrication tolerances of a simple cubic three-dimensional photonic crystal », *J. Appl. Phys.*, vol. 99, p. 113102–1–5, 2006.
- [245] K.-L. CHU, M. A. SHANNON et R. I. MASEL, « An improved miniature direct formic acid fuel cell based on nanoporous silicon for portable power generation », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, p. A1562–7, 2006.