

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



**Université Hadj Lakhdar Batna  
Faculté Des Sciences de l'Ingénieur  
Département d'Electronique**



**Mémoire**

*Présenté en vue de l'obtention du diplôme de Magister en Electronique*

**OPTION**

*Technologie des composants semi-conducteurs et dispositifs photovoltaïques*

**PAR**

**Mohammed BOULESBAA**

**THEME**

---

***Contribution à l'étude par spectroscopie  
infrarouge des propriétés des films de  
 $\text{SiO}_x\text{N}_y$***

---

Soutenu le : 10 / 12 / 2008

**Devant le jury :**

<i>Dr. A. BENHAYA</i>	<i>M.C. Univ. Batna</i>	<i>Président</i>
<i>Dr. R. MAHAMDI</i>	<i>M.C. Univ. Batna</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Dr. H. BOURIDAH</i>	<i>M.C. Univ. Jijel</i>	<i>Examineur</i>
<i>Dr. Z. DIBI</i>	<i>M.C. Univ. Batna</i>	<i>Examineur</i>
<i>Dr. F. DJEFFAL</i>	<i>M.C. Univ. Batna</i>	<i>Examineur</i>

*Ce travail a été réalisé avec l'appui du projet de coopération :  
CNRS (LAAS-CNRS de Toulouse)/DEF (LEMEAMED, Université de Constantine) N° 17962.*

# Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

Mes parents.

Mes frères.

Mes sœurs.

Mes amis.

Ma promotion.

## **REMERCIEMENTS**

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

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire LEMEAMED (Laboratoire d'Etude des Matériaux Electroniques pour Applications Médicales), Département d'Electronique, Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Université Mentouri de Constantine. A cet effet, je tiens à exprimer ma reconnaissance à Madame le professeur F. MANSOUR directrice du LEMEAMED pour l'accueil qu'elle ma réservé dans son laboratoire.*

*Je remercie également Monsieur le professeur S. SAHLI chef d'équipe au laboratoire LMI (Laboratoire Micro-Instrumentation), Département d'Electronique, Université Mentouri de Constantine pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.*

*Mes plus vifs remerciements vont à Monsieur R. MAHAMDI Maître de Conférences au Département d'Electronique, Université Hadj Lakhdar Batna pour la confiance qu'il ma témoigné en acceptant la direction de mes travaux, Je lui exprime toute ma gratitude et mon estime.*

*Mes sincères remerciements s'adressent à Monsieur A. BENHAYA Maître de Conférences au Département d'Electronique, Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Université de Batna qu'il m'a fait l'honneur de présider le jury de soutenance.*

*Je suis très honoré de la présence à mon jury de mémoire et je tiens également à les remercier Monsieur H. BOURIDAH Maître de Conférences au Département d'Electronique, Université de Jijel, Monsieur Z. DIBI Maître de Conférences au Département d'Electronique, Université de Batna et Monsieur F. DJEFFAL Maître de Conférences au Département d'Electronique, Université de Batna qui ont fait l'honneur de bien vouloir examiner ce travail et participer à ce jury.*

*Mes plus vifs remerciements sont également adressés à Monsieur P.TEMPLE- BOYER du LAAS-CRNS de Toulouse (France) pour sa collaboration dans le cadre de la coopération DEF/CRNS.*

*Je remercie tous les membres du laboratoire LEMEAMED pour leur sympathie, leur aide précieuse dans la progression de ce travail et leurs conseils, en particulier Mme L. SACI.*

# SOMMAIRE

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

## CHAPITRE I ELABORATION DES FILMS MINCES DE $\text{SiO}_x\text{N}_y$

1. Introduction.....	3
2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	3
2.1. Principe de la CVD.....	3
2.2. Différentes étapes d'un processus CVD.....	4
2.3. Mécanisme de formation d'un film par CVD.....	6
3. Différents procédés CVD.....	6
3.1. Procédé thermique "classique" (CVD).....	6
3.2. Procédé photo CVD.....	7
3.3. Procédé APCVD.....	7
3.4. Procédé MOCVD.....	8
3.5. Procédé LPCVD.....	8
3.6. Procédé PECVD.....	9
4. Plasmas.....	10
4.1. Définition d'un plasma.....	10
4.2. Constitution d'un plasma.....	11
4.2.1. Les électrons.....	11
4.2.2. Les ions.....	11
4.2.3. Les neutres.....	12
4.2.4. Les U.V.....	12
4.3. Propriétés du plasma.....	12
4.3.1. Température électronique et ionique.....	12
4.3.2. Degré d'ionisation et de dissociation.....	13
4.3.3. Potentiel et le gaine du plasma.....	14
4.4. Décharge électrique des gaz.....	14
4.4.1. Principe.....	14
4.4.2. Caractéristiques de la décharge.....	14
4.5. Réactions en phase gazeux.....	15
4.6. Réactions du surface.....	17
4.6.1. Gravure chimique.....	18
4.6.2. Greffage.....	18
4.6.3. Réticulation.....	18
4.6.4. Dépôt.....	18
4.7. Procédé de dépôt par plasma.....	18
5. Principe de la PECVD.....	19
6. Paramètres de dépôt par PECVD.....	20
6.1. Plasma haute et basse fréquence.....	20
6.2. Puissance.....	21
6.3. Pression.....	21
6.4. Température du substrat.....	22

6.5. Géométrie de l'enceinte.....	22
6.6. Débit des précurseurs.....	22
7. Configurations de réacteurs PECVD.....	22
7.1. PECVD en mode direct.....	23
7.2. PECVD en mode indirect.....	23
8. Elaboration des films $\text{SiO}_x\text{N}_y$ par PECVD.....	23
8.1. Réaction chimique.....	24
8.2. Conditions de dépôt.....	24
9. Conclusion.....	25

## CHAPITRE II

### TRAITEMENT THERMIQUE ET SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

1. Introduction.....	26
2. Traitement thermique.....	26
2.1. Four CARBOLITE MTF.....	26
2.2. Recuit sous azote.....	28
2.3. Étude expérimentale du recuit.....	28
2.4. Exemple de calcul.....	30
3. Spectroscopie infrarouge (FTIR).....	31
3.1. Rayonnement électromagnétique.....	32
3.2. Niveaux d'énergie d'une molécule.....	33
3.3. Interaction rayonnement - matière.....	35
3.4. Modes de vibration.....	35
3.4.1. Mode d'élongation (stretching).....	36
3.4.2. Mode torsion ou cisaillement (bending).....	36
3.4.3. Mode rotation ou balancement (rocking).....	36
3.5. Description de la technique.....	37
3.5.1. Source.....	38
3.5.2. Interféromètre de Michelson.....	38
3.5.3. Détecteur.....	39
3.6. Principe de la technique.....	40
3.7. Transformée de Fourier.....	41
3.8. Spectre FTIR.....	42
3.8.1. Information qualitative.....	43
3.8.2. Information quantitative.....	43
4. Conclusion.....	43

## CHAPITRE III

### INFLUENCE DE LA VARIATION DU DEBIT DE $\text{N}_2\text{O}$ SUR LA COMPOSITION DES FILMS DE $\text{SiO}_x\text{N}_y$

1. Introduction.....	44
2. Effet du taux d'oxygène sur la composition des films de $\text{SiO}_x\text{N}_y$ .....	44
2.1. $\text{N}_2\text{O} = 0$ sccm.....	44
2.2. $\text{N}_2\text{O} = 25$ sccm.....	46
2.3. $\text{N}_2\text{O} = 35$ sccm.....	48
2.4. $\text{N}_2\text{O} = 50$ sccm.....	50

2.5. N <sub>2</sub> O = 75 sccm.....	52
2.6. N <sub>2</sub> O = 120 sccm.....	54
2.7. N <sub>2</sub> O = 150 sccm.....	56
2.8. N <sub>2</sub> O = 250 sccm.....	58
3. Comparaison entre les différents spectres.....	60
4. Conclusion.....	63

## CHAPITRE IV INFLUENCE DU RECUIT SUR LES LIAISONS CHIMIQUES DES FILMS DE SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>

1. Introduction.....	65
2. Effet du recuit thermique sur les liaisons chimiques des films de SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> .....	65
2.1. N <sub>2</sub> O = 0 sccm.....	65
2.2. N <sub>2</sub> O = 25 sccm.....	66
2.3. N <sub>2</sub> O = 35 sccm.....	68
2.4. N <sub>2</sub> O = 50 sccm.....	70
2.5. N <sub>2</sub> O = 75 sccm.....	72
2.6. N <sub>2</sub> O = 120 sccm.....	74
2.7. N <sub>2</sub> O = 150 sccm.....	76
2.8. N <sub>2</sub> O = 250 sccm.....	78
3. Conclusion.....	80
<b>Conclusion générale et perspectives.....</b>	<b>81</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>83</b>

# GLOSSAIRES

APCVD : Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition.

CVD : Chemical Vapor Déposition.

FTIR : Fourier Transform InfraRed.

PECVD : Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition.

LPCVD : Low Pressure Chemical Vapor Deposition.

MOCVD : Metal-Organic Chemical Vapor Deposition.

sccm : Standard Cubic Centimeter per Minute.

# SYMBOLES

str : Stretching.

bend : Bending.

SiN<sub>x</sub> : nitrure de silicium.

SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> : Oxynitrure de silicium.

T<sub>e</sub> : Température des électrons.

SiO<sub>2</sub> : Oxyde de silicium.

T<sub>i</sub> : Température des ions.

T<sub>n</sub> : Température des neutres.

E<sub>c</sub> : Energie cinétique.

m : La masse des espaces.

V : La vitesse des espaces.

T : Température statistique.

K : Constante de Boltzmann.

n<sub>i+</sub> et n<sub>i-</sub> : La densité des ions positifs et négatifs.

$n_e$  : La densité d'électrons.

$n_0$  : La densité des espaces neutres.

$n_r$  : La densité des radicaux libres.

$\alpha_i$  : Le degré d'ionisation.

$\alpha_d$  : Le degré de dissociation.

$V_f$  : potentiel flottant.

$V_p$  : potentiel de plasma.

$P$  : La puissance.

$P$  : La pression.

$T_d$  : Température de dépôt.

$\sigma$  : Nombre d'onde.

$A$  : Absorbance.

$T$  : Transmittance.

$\nu$  = fréquence de l'onde.

$\lambda$  : Longueur d'onde.

$\alpha$  : Le coefficient d'absorption.

$I$  : Intensité transmise.

$I_0$  : Intensité incidente.

$f$  : La fréquence.

$t$  : Le temp.



# **INTRODUCTION GENERALE**

## INTRODUCTION GENELALE

*Les films minces sont employés dans plusieurs dispositifs de la micro-électronique [1], de l'optique [2] ou de l'optoélectronique [3]. Le terme de film mince est assez général : il s'applique aussi bien à un matériau diélectrique qu'à un semi-conducteur ou un métal, leur épaisseur est comprise entre 1 nm et 1000 nm [4]. Le choix des matériaux utilisés dépend du domaine d'application. Dans les dernières années, une large attention se dirige vers la production des matériaux diélectriques à base de silicium [5].*

*Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à l'étude des films minces d'oxynitride de silicium ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ). Cette attention est motivée notamment pour leurs propriétés optiques intéressantes comme les faibles pertes d'absorption et la transparence qui s'étend de visible au proche infrarouge et leur indice de réfraction ajusté à une large intervalle entre 1,45 ( $\text{SiO}_2$ ) et 2,0 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) [6,7]. En plus, les propriétés de la silice et de nitrure sont combinées ensemble pour obtenir les oxynitrides de silicium, avec des propriétés souhaitées. Donc, ces films présentent des bonnes qualités diélectrique et mécanique comme la silice et l'avantage de pouvoir servir comme barrière à la diffusion des ions et de dopants [4,5].*

*Les oxynitrides de silicium sont des matériaux de grands potentiels dans de nombreux domaines d'applications. Pour les applications optiques, ils sont utilisés dans les guides d'ondes [5,2] et l'optique intégrée [8], et ainsi dans la réalisation de couches antireflet, et les miroirs à haute réflectivité [9,10]. Dans le domaine de la microélectronique, ils sont utilisés comme des isolants de passivation [11] et isolants intermétalliques [12], et ainsi ces films peuvent remplacer l'oxyde de grille des transistors métal-oxyde-semi-conducteur ou MOS (Metal Oxide Semi-conductor) [1] ....*

*Nos films d'oxynitrides de silicium sont élaborés par le procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma ou PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) qui offre plusieurs avantages, comme la possibilité de travailler à des basses températures et de haut débit de déposition [6]. En plus, la variation des nombreux paramètres permet de réaliser des films de bonne qualité et de composition variable [13]. Nous avons utilisé la technique de caractérisation Spectroscopie Infrarouge pour étudier les propriétés physico-chimiques de ces films minces.*

*L'objectif essentiel de ce travail est l'étude des propriétés physico-chimiques des films minces d'oxynitride de silicium par la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier ou FTIR (Fourier Transform InfraRed). Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de la variation du débit de protoxyde d'azote ( $N_2O$ ) sur l'évolution des liaisons chimiques de ces films. Ensuite, nous avons étudié les effets de recuit thermique sur les liaisons chimiques de nos films.*

*Le travail est présenté de la manière suivante :*

*Dans le premier chapitre, nous rappelons les différents procédés d'élaboration des films minces. Ensuite, nous détaillons le procédé PECVD employé pour la préparation de nos films. Enfin, nous présentons les conditions expérimentales d'élaboration des oxynitrides de silicium.*

*Le deuxième chapitre est consacré au traitement thermique des films par la description du four utilisé pour le recuit des films minces d'oxynitride de silicium. Nous avons détaillé par la suite la technique FTIR employée pour la caractérisation de nos films.*

*Nous présentons dans le troisième chapitre les résultats expérimentaux relatifs à l'influence de la variation des débits de  $N_2O$  sur l'évolution des liaisons chimiques des films minces d'oxynitride de silicium.*

*Dans le dernier chapitre une étude de l'influence du recuit thermique sur les liaisons chimiques des films minces d'oxynitride de silicium est présentée.*

*Nous terminons ce travail par une conclusion générale et des perspectives.*

**CHAPITRE I :**  
**ELABORATION DES FILMS**  
**MINCES DE  $\text{SiO}_x\text{N}_y$**

# I. ELABORATION DES FILMS MINCES DE

## $\text{SiO}_x\text{N}_y$

### 1. INTRODUCTION :

Dans ce chapitre, après un rappel sur le principe de dépôt chimique en phase vapeur CVD (Chemical Vapor Deposition), nous présentons brièvement les différentes techniques CVD comme la CVD à basse pression ou LPCVD (Low Pressure CVD) et la CVD sous pression atmosphérique ou APCVD (Atmospheric Pressure CVD),... Nous détaillons par la suite le procédé PECVD employé pour la préparation de nos films, avec une description des différents paramètres de dépôt telles que la température, la pression et la puissance,... Enfin, nous exposons les conditions de dépôt des films minces de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ .

### 2. DEPOT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR (CVD):

#### 2.1. PRINCIPLE DE LA CVD :

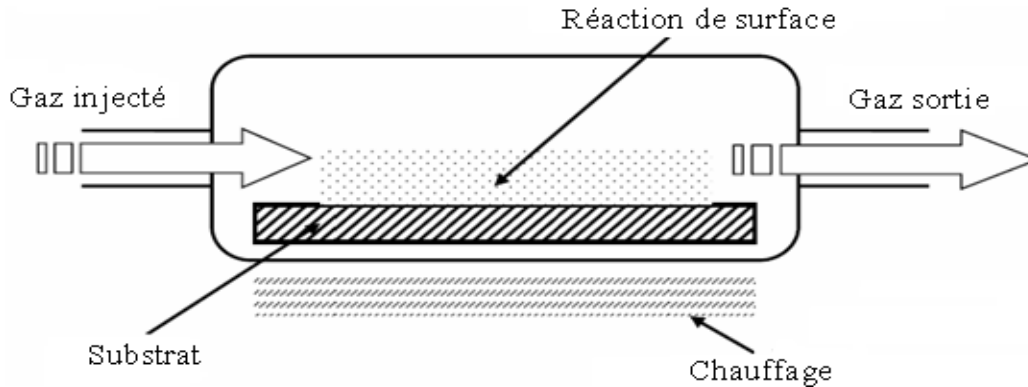
Le procédé CVD est basé sur l'élaboration d'un matériau sous forme de couche mince sur un substrat (quelques nanomètres à quelques micromètres), à partir de composés volatils [14,15] dans un milieu activé par la chaleur, la lumière ou le plasma [16]. Les réactifs gazeux contiennent un ou plusieurs éléments nécessaires à la formation d'une couche [14]. Les précurseurs gazeux nécessaires à la réaction chimique pour former la couche peuvent être dilués dans des gaz vecteurs neutres, de manière à accélérer la diffusion des espèces chimiques et de faciliter le transport d'énergie [17], et de limiter l'oxydation de dépôt à cause des vapeurs d'eau et de  $\text{CO}_2$  toujours présentes en très faibles quantités [14].

Les dépôts sont effectués dans un dispositif constitué de trois éléments essentiels :

- un système d'apport du précurseur sous forme gazeuse.

- un réacteur chimique.
- un système d'évacuation des gaz.

Il n'existe pas de dispositif CVD universel, chacun dépend du matériau élaboré, de la géométrie du substrat, de son domaine d'utilisation (figure I.1) [15].



**Fig. I.1 :** *Le réacteur standard de la CVD* [18].

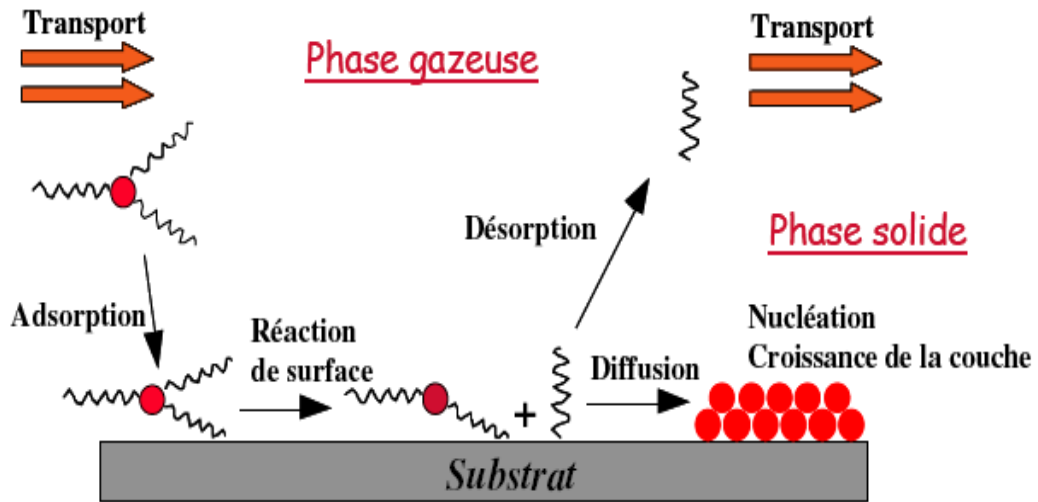
Il existe deux grands types de réacteurs : le premier type est caractérisé par leurs murs froids où seul le substrat est chauffé, le deuxième type est caractérisé par leur murs chauds présentent des gradients thermiques moins élevés que ceux présents dans les réacteurs à murs froids.

Malgré tout, les réacteurs à murs froids sont les plus répandus car ils présentent deux avantages principaux :

- les réactions en phase homogène sont peu probables sur les parois froides d'où une économie de précurseur.
- la vitesse de dépôt est plus importante [14].

## **2.2. DIFFERENTES ETAPES D'UN PROCESSUS CVD :**

La CVD est un procédé de dépôt des couches minces par réaction chimique de précurseurs gazeux à la surface d'un substrat. Cette technique constitue un système chimique complexe dans lequel interviennent plusieurs phénomènes pour la formation d'un revêtement, comme les réactions chimiques des réactifs à la surface du substrat, la chimisorption et la désorption [16].



**Fig. I.2 :** Principales étapes du procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [19].

Les différentes étapes élémentaires de dépôt par la technique CVD sont indiquées sur la figure (I.2) et regroupés dans les points suivants :

1. la vaporisation des précurseurs liquides avant l'introduction dans le réacteur.
2. le transport des réactifs au voisinage du substrat.
3. la diffusion des réactifs vers la surface du substrat.
4. l'adsorption des réactifs sur la surface.
5. la réaction chimique entre les réactifs et la surface du substrat.
6. la migration sur la surface du substrat pour la formation des germes stables.
7. la désorption des produits qui résulte à partir des réactions chimiques des réactifs sur la surface.
8. la diffusion des produits résiduels loin de la surface du substrat.
9. le transport des produits résiduels hors de la zone de dépôt.
10. les réactions en phase gazeuse (sous certaines conditions) [15,19].

Les étapes de procédé CVD qui décrites ci-dessus sont résumées en trois étapes principales :

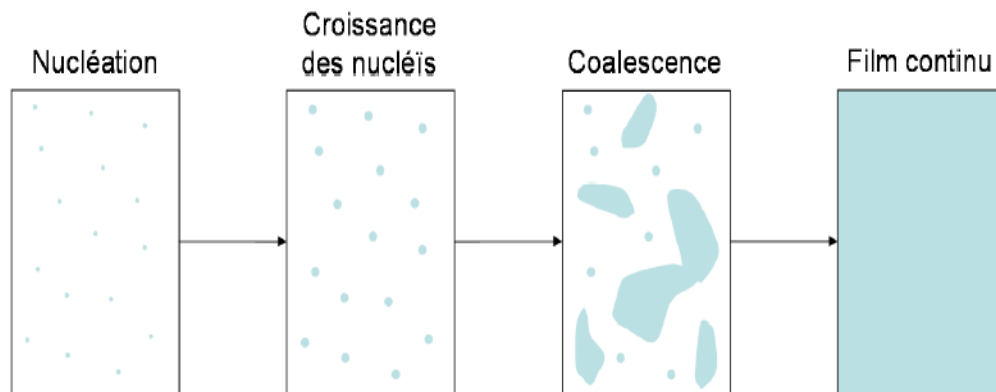
- l'introduction des réactifs dans le réacteur de la technique CVD.
- le transport des réactifs vers la surface de substrat.

- les réactions chimiques entre les réactifs et la surface du substrat [14].

La vitesse de croissance est limitée par l'étape la plus lente dans le processus de dépôt. En général, l'introduction des réactifs dans le réacteur du procédé CVD est réalisée en quantité suffisante ; donc la vitesse de croissance du dépôt est limitée soit par la diffusion des réactifs à la surface du substrat soit par les réactions de surface [14].

### 2.3. MECANISME DE FORMATION D'UN FILM PAR CVD :

La formation d'une couche mince continue s'obtient à partir d'un mécanisme de type nucléation-croissance (figure I.3). Pour obtenir un film mince avec une bonne uniformité, il faut contrôler la croissance de ce dépôt. C'est pourquoi, on se place de préférence dans les conditions telles la cinétique des réactions en surface soit lente par rapport aux processus de transport des espèces gazeuses vers la surface [20].



**Fig. I.3 :** Mécanisme de formation d'un film par CVD [20].

## 3. DIFFERENTS PROCEDES CVD :

On peut distinguer plusieurs types des procédés CVD suivant leur type d'énergie utilisée pour activer les milieux gazeux, les plus couramment utilisés sont les suivants :

### 3.1. PROCEDE THERMIQUE "CLASSIQUE" (CVD) :

La technique CVD classique est appelée aussi "CVD thermique", le type d'énergie d'activation utilisée est l'élévation de la température du gaz. Les avantages de la CVD thermique sont les suivantes :

- la technique CVD classique relativement facile à mettre en œuvre.
- l'élaboration des films minces très bonne qualité (homogène et dense) [21].



- grande vitesse de dépôt.

- contrôle de la stoechiométrie, de la morphologie et de la structure cristalline des dépôts [18].

Parmi les inconvénients de cette technique : la limitation de leur application à cause des fortes températures requises pour l'activation du milieu gazeux :

- l'impossibilité de réaliser des dépôts sur les polymères.

- le problème de diffusion entre les couches dans la microélectronique [21].

- la CVD est une technique de dépôt coûteuse [19].

### **3.2. PROCÉDE PHOTO CVD :**

Ce type de procédé est basé sur l'utilisation de la lumière comme un vecteur d'énergie pour activer les milieux gazeux. Les réactions sont initiées par des photons de longueur d'onde connue, par exemple, par un laser.

Cette technique de dépôt présente quelques avantages :

- réalisation de dépôt dans les zones localisées (en focalisant le laser).

- réalisation des dépôts à des faibles températures.

- utilisation de faibles énergies ( $<5\text{eV}$ ) ce qui évite d'endommager le film (pas de bombardement ionique) [21].

- la vitesse de dépôt est plus importante, ce qui réduit le temps de cycle.

En revanche, leur mise en œuvre n'est pas aisée et limitée quant il s'agit de traiter de grandes surfaces [21].

### **3.3. PROCÉDE APCVD :**

Le premier type de dépôt par les procédés CVD utilisé en microélectronique est le dépôt chimique en phase vapeur sous pression atmosphérique car il nécessite un appareillage relativement simple. Cette méthode est basée sur la décomposition du gaz réactif pour former un film sur un substrat.

La dilution du gaz réactif dans un gaz porteur permet d'obtenir des films minces uniformes. Les vitesses de dépôt atteintes sont assez importantes mais souvent mal contrôlées car il faut chauffer le substrat à des températures élevées (400-1100 °C) afin de déclencher la

décomposition du gaz réactif à la surface de substrat. Une fois la réaction amorcée, elle est difficilement maîtrisable. Parmi les points faibles de ce procédé est la contamination dans la couche ou aux interfaces occasionnée grâce au travail à la pression atmosphérique. Un autre inconvénient de l'APCVD, de manière générale, les dépôts CVD engendrent souvent le rejet de gaz toxiques, explosifs et corrosifs qu'il faut ensuite traiter.

### **3.4. PROCÉDE MOCVD :**

La technique de dépôt chimique en phase vapeur à partir des précurseurs métallorganiques ou MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) permet d'élaboration de films minces par la décomposition des précurseurs de types métallorganiques (MO) [15], et malgré le coût élevé de celle-ci [16], l'utilisation de ces précurseurs permettent d'abaisser considérablement la température de dépôt, ainsi une autre intérêt de ces précurseurs est la grande diversité et la disponibilité [19]. La MOCVD est donc particulièrement bien adaptée au traitement de surfaces thermiquement fragiles.

Parmi les inconvénients de ce procédé est la difficulté souvent rencontrée de la mise au point du procédé, incluant la gestion du risque d'incorporation de résidus organiques, généralement du carbone, dans le dépôt. D'autre inconvénient, des réactions parasites peuvent apparaître, entraînant l'introduction d'impuretés au sein de la couche [15].

Ce procédé de dépôt a été développé spécialement pour l'élaboration de matériaux semi-conducteurs dans l'optoélectronique. Elle permet aussi d'élaboration de films d'oxydes à propriétés ferroélectriques, diélectriques ou supraconductrices. La croissance de films par le procédé MOCVD est toujours en développement, des précurseurs métallorganiques appropriés devant être encore développée pour ces applications. Mais d'autre part, l'influence des paramètres d'élaboration et les mécanismes de dépôt en atmosphère oxydante ne sont pas encore connus, ni optimisés [16].

### **3.5. PROCÉDE LPCVD :**

Les premiers dépôts par la technique de dépôt chimique en phase vapeur à basse pression ont été réalisés au début des années 80, pour améliorer le taux de recouvrement et de limiter les contaminations. Actuellement ce procédé de dépôt de films minces est devenue l'une des plus utilisés dans le domaine de la microélectronique, surtout l'élaboration de films sur les substrats de type semi-conducteur [22].

Parmi les avantages de cette technique :

- l'élaboration des revêtements (films) uniformes et reproductibles en épaisseur et possédant une bonne conformité.

- une forte densité.
- un bon taux de recouvrement.
- une bonne résistance chimique.
- une bonne tenue mécanique.

L'inconvénient majeur de ce procédé est les températures de dépôts élevées [17, 23].

Une représentation schématique de cette technique est donnée dans la figure (I.4).

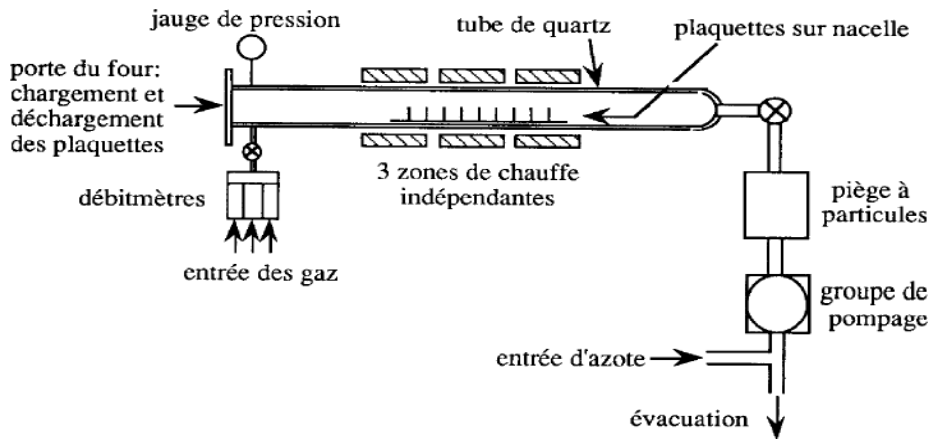


Fig. I.4 : Représentation schématique du four LPCVD [23].

### 3.6. PROCÉDE PECVD :

Les besoins croissants dans le domaine de l'électronique ont amené le développement de nouvelles techniques pour abaisser les températures d'élaboration et diminuer considérablement les contraintes internes dans les matériaux. Après avoir réussi à abaisser les températures de dépôts, le taux d'impuretés a dû être maîtrisé afin de contrôler le dopage de certains matériaux. Le procédé PECVD répond à ces attentes [14].

La PECVD est une technique basée sur le fait d'un plasma [24], qui constitue de plusieurs éléments comme les électrons, les ions et les radicaux. Ces constituants fournissent l'énergie nécessaire à l'activation du procédé. La température des électrons est largement supérieure à la température globale du milieu réactif, cette dernière reste proche de la température ambiante. Dans cette technique on utilise des décharges continues,

radiofréquence ou micro-onde. Les gammes de pression utilisées vont du mTorr à la pression atmosphérique [21].

Ce procédé consiste à faire passer les vapeurs du gaz réactifs à l'aide d'un gaz porteurs (Ar, He,  $\text{N}_2$ ,...) à proximité des substrats. La décomposition des gaz réactifs initiés par la réaction chimique, se produit principalement dans le plasma et donne le dépôt solide désiré sur le substrat [25, 26]. L'avantage majeur de cette technique est de permettre d'élaboration des films à faible température (en général inférieur à  $300^\circ\text{C}$ ) [24].

Les avantages de cette technique sont :

- une vitesse de dépôt rapide [21].
- permet de limiter le budget thermique
- permet de garantir les propriétés optiques et passivantes de qualité [17].

Les inconvénients de cette méthode sont :

- le risque de contamination chimique [2].
- la difficulté de produire des films de très bonne qualité (peu dense).
- le bombardement ionique, dans certains cas, peu endommager le substrat ou créer des défauts dans les couches.
- la complexité des phénomènes mis en jeu qui rend la compréhension et donc la maîtrise du procédé délicates.
- l'utilisation, dans la plupart des cas, d'un vide plus ou moins poussé [21].

## **4. PLASMAS :**

### **4.1. DEFINITION D'UN PLASMA :**

Le plasma est un milieu gazeux partiellement ionisé, et ainsi conducteur et globalement neutre [17, 3]. Il est constitué de particules ioniques chargées positivement ou négativement, de radicaux, de molécules, d'atomes neutres, et surtout d'électrons en quantité plus importante que dans les gaz. C'est un état qui se trouve dans de nombreux phénomènes comme par exemple les étoiles, les flammes et les arcs électriques,... Les plasmas sont considérés comme un état matériel plus actifs par rapport aux autre états solide, liquide ou gaz [20]. Un grand nombre de scientifiques s'accordent à dire que le plasma est définit le

quatrième état de la matière. L'une des caractéristiques la plus importante d'un plasma est la neutralité électrique. Cela implique que la densité des ions est égale à la densité des électrons [14].

On distingue deux catégories de plasma :

- les plasmas chauds dans lesquels toutes les espèces sont ionisées et excitées.
- les plasmas froids possédant un faible taux d'ionisation, de l'ordre de  $10^{-4}$  [3].

Le type des plasmas utilisés pour l'élaboration des films isolants est les plasmas froids non thermiques. Dans ce cas, le milieu est hors équilibre thermodynamique car les électrons ont une énergie beaucoup plus élevée que celle des autres constituants présents dans le plasma [20].

Pour générer un plasma, les gaz réactifs sont soumis à un champ électromagnétique. Les électrons libres sont alors accélérés et acquièrent de l'énergie. Aux cours de leurs déplacements ils entrent en collision (élastique et inélastique) avec les molécules et atomes du gaz [3]. Les chocs inélastiques provoquent l'ionisation des molécules de gaz. Le gaz passe alors d'un état d'isolant électrique à un état de conducteur par production d'espèces libres chargées. L'apparition d'espèces ionisées et excitées initie un grand nombre de phénomènes réactionnels complexes (ionisation, dissociation, émission, recombinaison, neutralisation, désexcitation, attachement,...), permettant l'observation d'un phénomène de décharge luminescente [18, 3, 27].

## **4.2. CONSTITUTION D'UN PLASMA :**

### **4.2.1. Les électrons :**

L'électron est la particule fondamentale du plasma, car il est responsable des réactions principales permettent l'amorçage et l'entretien de la décharge telles que l'ionisation, l'excitation et la dissociation. Les électrons ont une mobilité plus importante par rapport aux ions. Cette mobilité les rend responsables de la conductivité du plasma [28].

### **4.2.2. Les ions :**

Ils existent sous forme d'ions positifs, plus ou moins complexes et de nombre de charge variable selon les conditions du plasma. Il ne faut cependant pas exclure la présence des ions négatifs dans le cas des gaz électronégatifs (oxygène, halogènes, monomères

contenant des éléments électronégatifs). La réponse des ions à une perturbation électrique dépend de la fréquence du champ électrique d'entretien de la décharge, de la masse des ions considérés et de la densité électrique. Dans un plasma froid, la concentration des ions est environ  $10^4$  fois plus faible que celle des neutres [28].

#### **4.2.3. Les neutres :**

Ils constituent l'espèce majoritaire du plasma et ils sont responsables de la formation des films solides. Ces particules peuvent exister dans l'état fondamental ou dans une série d'états excités. Les espèces monoatomiques peuvent être dans des états électroniques radiatifs ou métastables. Les espèces multi-atomiques, du fait de leur degré de liberté plus élevé, sont susceptibles de peupler des états excités vibrationnels ou rotationnels. Les états radiatifs se désexcitent vers l'état fondamental ou un autre état excité par émission de photons U.V. ou visibles, responsables de la luminosité du plasma. Leur durée de vie est de l'ordre de  $10^{-7}$  secondes. Les espèces excitées métastables ont une durée de vie plus longue et se désexcitent par collision avec les parois ou d'autres particules [28].

#### **4.2.4. Les ultraviolets :**

Les plasmas sont des sources absorbantes de radiations électromagnétiques, en particulier dans l'UV. Ces radiations sont dues essentiellement au retour des électrons d'un état électronique excité à un niveau plus bas [28].

### **4.3. PROPRIETES DU PLASMA :**

Le plasma est utilisé comme un apport d'énergie pour permettre de réduire la température nécessaire au processus CVD. Plusieurs grandeurs qui caractérisent un plasma utilisé pour le dépôt de films minces comme la température électronique et ionique, degré d'ionisation et de dissociation, potentiel et gaine du plasma.

#### **4.3.1. Température électronique et ionique :**

Le plasma est défini comme un milieu gazeux hors équilibres thermodynamique [3], les différentes espèces du plasma ont une énergie différente. Il est difficile d'établir une température thermodynamique pour le plasma comme on peut la définir pour un gaz neutre.

On définit trois températures selon les espèces présentes dans le plasma :  $T_e$  pour les électrons,  $T_i$  pour les ions,  $T_n$  pour les neutres. Elles correspondent à l'énergie des espèces, et

on peut utiliser globalement la relation suivante, employée pour les gaz, entre énergie cinétique et température statistique :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}k_bT \quad (\text{I.1})$$

Avec  $E_c$  l'énergie cinétique de l'espèce considérée,  $m$  sa masse,  $V$  sa vitesse,  $T$  sa température statistique et  $K_b$  la constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ). Comme les masses des ions et des molécules sont voisines, leurs températures sont équivalentes et proches de la température ambiante. Par contre, la température électronique est beaucoup plus élevée ( $T_e \# 20\,000 \text{ °K}$  et  $T_i \# T_n < 500 \text{ °K}$ ) [17, 3].

#### 4.3.2. Degré d'ionisation et de dissociation :

La quantité d'espèces dans un plasma est déterminée à partir de la densité de celle-ci, par la loi de neutralité pour les espèces chargées du fait de la neutralité globale du milieu considéré :

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

Avec  $n_{i+}$  et  $n_{i-}$  la densité en ions positifs et négatifs respectivement, et  $n_e$  la densité d'électrons. Le degré d'ionisation est défini par la formule suivante :

$$\alpha_i = \frac{n_i}{n_i + n_0} \quad (\text{I.3})$$

Avec  $n_0$  représente la densité en espèces neutres, on peut aussi définir le degré de dissociation par :

$$\alpha_d = \frac{n_r}{n_i + n_0} \quad (\text{I.4})$$

Où  $n_r$  est la densité en radicaux libres [29].

Une densité est définie comme le nombre d'espèce par  $\text{cm}^{-3}$ . Dans un plasma réactif, la densité des électrons et des ions est de l'ordre de  $10^8$ - $10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . La concentration en radicaux libres par rapport aux autres espèces est beaucoup plus importante [3].

### **4.3.3. Potentiel et gain du plasma :**

Lors du régime transitoire, lorsqu'un élément vient perturber le plasma reçoit une quantité beaucoup plus importante des électrons par rapport au quantité des ions à cause de la faible mobilité de ces dernier. Chaque élément se charge négativement par rapport au plasma. Un équilibre des flux d'ions et des électrons est atteint lorsque la charge négative, attirant les ions positifs et repoussant les électrons. L'élément prend alors un potentiel flottant  $V_f$ . La zone neutre du plasma acquiert un certain potentiel électrostatique appelé potentiel plasma  $V_p$ , légèrement supérieur à  $V_f$ . Il se forme une barrière de potentiel, et seuls les électrons les plus énergétiques peuvent la franchir. Cela conduit à deux conséquences :

- l'apparition de la gaine électrostatique. Comme la densité électronique à cet endroit, il y a peu de luminescence entre le plasma et les éléments l'entourant (paroi et substrat).

- la barrière de potentiel accélère les ions positifs qui vont se déposer sur les éléments au potentiel  $V_f$ .

## **4.4. DECHARGE ELECTRIQUE DES GAZ :**

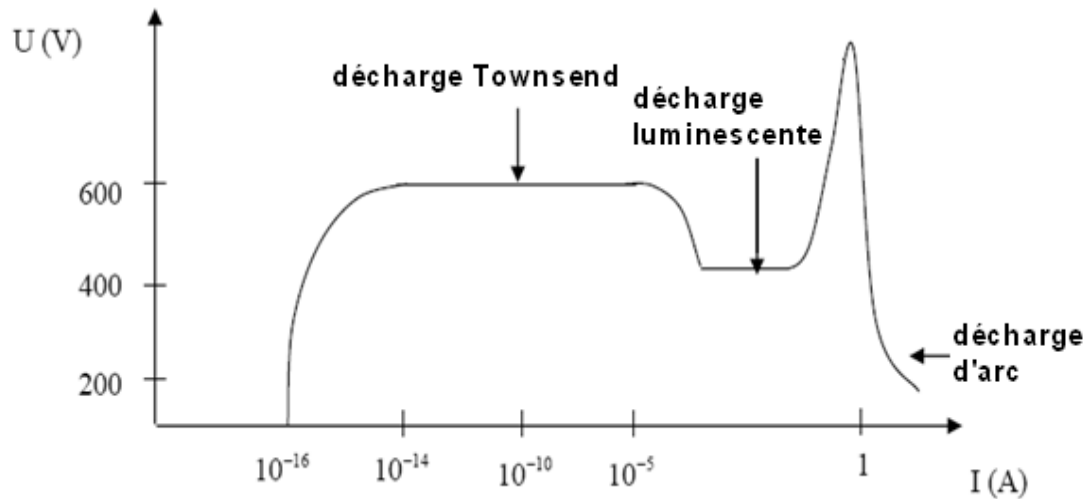
### **4.4.1. Principe :**

Pour obtenir des décharges dans un gaz, il faut appliquer un champ électrique entre les deux électrodes du réacteur. En présence de champ électrique, les électrons libres présents dans le gaz sont accélérés et deviennent assez énergétiques pour ioniser d'autres atomes, ce qui entraîne la production d'électrons supplémentaires qui sont à leur tour accélérés par le champ électrique, et ainsi de suite. Si la différence de potentiel est suffisamment élevée, c'est-à-dire supérieure à un certain seuil, on aura une cascade de collisions : c'est le phénomène d'avalanche qui conduit à l'ionisation partielle du gaz qui devient conducteur, ce qui forme un plasma [30].

### **4.4.2. Caractéristiques de la décharge :**

Le plasma est défini électriquement par une caractéristique tension/courant représentée dans la figure ci-dessous :





**Fig. I.5 :** Caractéristiques d'une décharge gazeuse [30].

D'après la figure (I.5), on distingue trois catégories de décharges électriques :

**A. La décharge de Townsend :** caractérisée par un courant très faible.

**B. La décharge luminescente :** largement utilisée dans les procédés industriels, principalement à basse pression ( $< \text{mbar}$ ) à faible courant et moyenne tension. C'est un plasma faiblement ionisé et hors équilibre. Comme pour la décharge de Townsend, les électrons sont émis par impacts ioniques à la cathode.

**C. La décharge d'arc :** caractérisée par un fort courant, une faible tension et une émission lumineuse très intense. A la différence de la décharge luminescente, les électrons sont émis par un procédé thermoionique dû au chauffage de la cathode. Le plasma d'arc haute pression peut être considéré comme étant à l'équilibre thermodynamique [31].

La décharge électrique utilisée pour déposer les matériaux en couche mince est la décharge luminescente (glow discharge).

#### **4.5. REACTIONS EN PHASE GAZEUSE :**

Le plasma est un milieu composé de nombreuses espèces, on peut distinguer plusieurs interactions plus au moins complexes entre ces espèces. Ces interactions sont dues principalement à des collisions entre les électrons et les molécules dans un plasma [17]. Il est possible de distinguer :

- les réactions primaires qui mettront en jeu des électrons et des molécules neutres stables.

- les réactions secondaires qui font intervenir les espèces instables.
- les réactions entre les particules lourdes.

Les différentes interactions entre les espèces du plasma donnent lieu à des nombreuses réactions comme l'excitation, la dissociation, l'ionisation, la recombinaison, le transfert et l'attachement, ... [3].

L'exemple suivant donne quelques réactions dans un plasma :

- les réactions primaires sous l'impact d'un électron :



- les espèces excitées lors de ces réactions primaires ont une durée de vie courte et peuvent se désexciter de plusieurs façons :



- les réactions secondaires d'une molécule sous l'impact d'un électron :



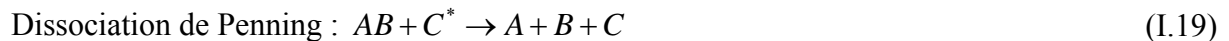
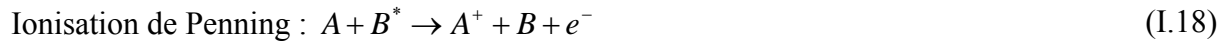
- les réactions secondaires d'un ion sous l'impact d'un électron :



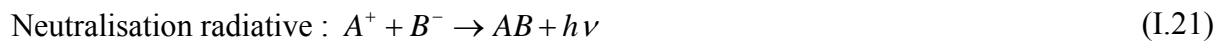
- les réactions secondaires entre molécule neutre et ion :



- les réactions secondaires entre molécules neutre et excitée :



- les réactions secondaires entre deux ions :



Pour les interactions secondaires entre les particules lourdes, les réactions ci-dessus ne sont possibles que si la durée de vie des éléments instables est suffisamment importante [3,2].

#### **4.6. REACTIONS DE SURFACE :**

Lorsqu'un flux de particules va diffuser vers le substrat. Une partie de ce flux peut être réfléchi, par contre d'autre partie de ce flux est adsorbée à la surface du substrat [18].

Il existe deux types d'adsorption. Le première type est appelée physisorption, dans ce type d'adsorption, fait intervenir des forces de Van der Waals entre la particule adsorbée et le substrat. Il en résulte une liaison faiblement énergétique qui favorise la diffusion de l'espèce à la surface. Le deuxième est dite la chimisorption, dans ce cas, les énergies de liaisons sont plus importantes (comparables à celles des liaisons chimiques). Elle peut aboutir à la dissociation de la molécule adsorbée sur la surface du substrat.

On distingue quatre réactions principales selon le type de collision entre les particules incidentes et la surface du substrat : la gravure, le greffage, la réticulation ou le dépôt [3].

#### **4.6.1. Gravure chimique :**

Dans ce type de réaction, une espèce réactive se combine avec un atome de substrat pour former une espèce volatile qui est éliminée du substrat. Cette réaction entraîne donc un arrachement de matière en créant un nouveau site actif à la surface [20].

#### **4.6.2. Greffage :**

Le principe de cette réaction est basé sur la fixation d'une espèce active sur un site actif à la surface de substrat [3].

#### **4.6.3. Réticulation :**

Le principe de cette réaction est basé sur l'ouverture d'une liaison à la surface, à partir de collision entre celle-ci et l'espèce active. Les deux liaisons pendantes peuvent s'organiser [3].

#### **4.6.4. Dépôt :**

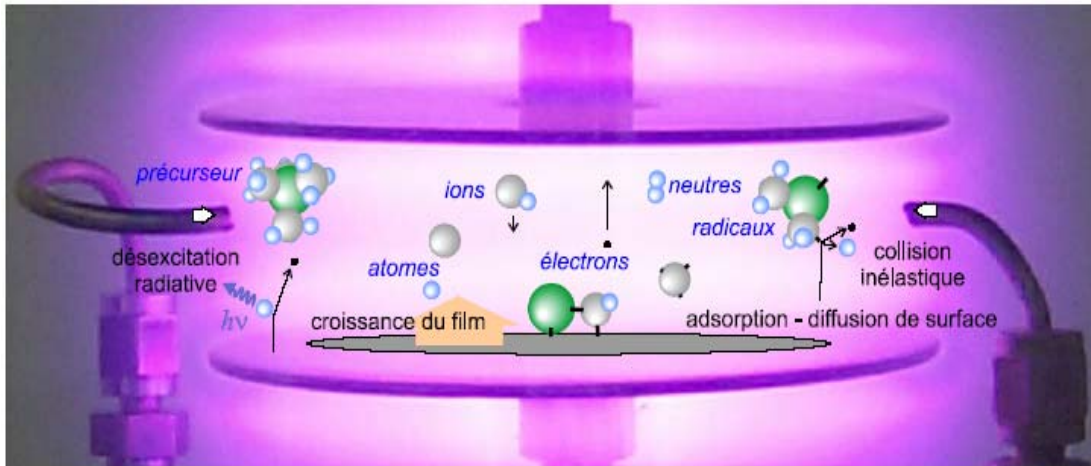
Le principe de cette réaction est basé à l'adsorption de l'espèce réactive sur la surface active du substrat pour former le film [3].

#### **4.7. PROCÉDE DE DEPOT PAR PLASMA :**

Pour former un film sur une surface d'un substrat, il faut mettre en contact ce substrat avec un plasma contenant une ou plusieurs espèces condensables. À partir des réactions entre la surface du substrat et les différentes espèces présentes dans le plasma, les molécules de la phase gazeuse forment un film qui recouvre le substrat. Plusieurs phénomènes interviennent dans la formation des films à partir d'un plasma, les principaux phénomènes qui expliquent la formation d'un film sont les suivants :

- adsorption à la surface du substrat par physisorption.
- création de sites radicalaires en surface du substrat.
- mobilité des espèces en surface du substrat (fonction de la température).
- dépôt par chimisorption de radicaux sur les sites radicalaires.
- passivation des radicaux.
- réticulation par liaisons entre deux radicaux,...

Donc le dépôt d'un film sur la surface d'un substrat est le siège d'une compétition entre plusieurs phénomènes (création de radicaux et passivation) qui mènent à des régimes de croissance distincts, variables selon les paramètres de plasma [3]. Les différents processus possibles sont représentés schématiquement sur la figure (I.6) :



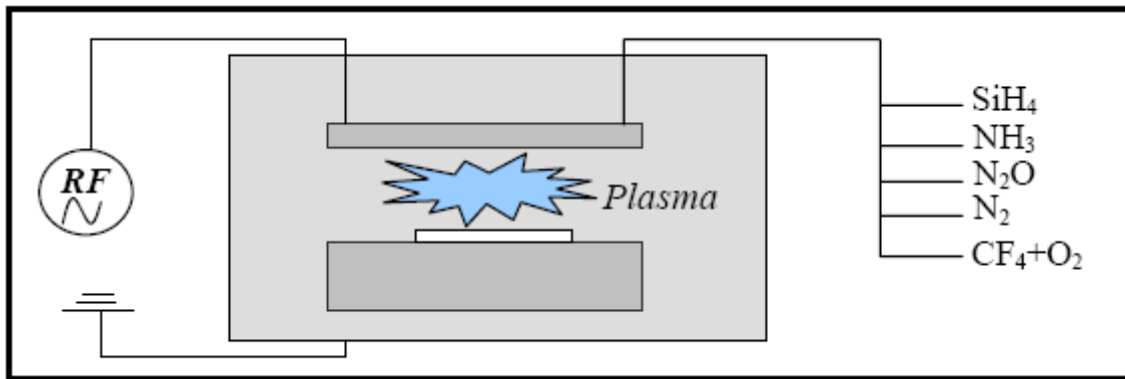
**Fig. I.6 :** *Différentes réactions du plasma* [3].

## 5. PRINCIPE DE LA PECVD :

Les dépôts de films minces par le procédé PECVD étudiés sont effectués dans un système à électrodes parallèles (figure I.7). Le principe de ce procédé est basé sur l'introduction dans la chambre du réacteur des gaz réactifs, et après la stabilisation de celle-ci dans la chambre. On applique un champ électromagnétique entre l'électrode supérieure reliée à la source radio fréquence et l'électrode inférieure reliée à la masse, pour ioniser le mélange des gaz réactifs et la formation du plasma.

L'ionisation des gaz réactifs se fait au départ à travers la collision entre les électrons issus du champ magnétique appliqué entre les électrodes et les molécules des gaz réactifs injectées dans la chambre du réacteur, de nouveaux électrons énergétiques sont alors créés et le phénomène d'avalanche prend sa place [25].

L'absorption des radicaux issus du plasma se fait alors à la surface du substrat posé sur l'électrode inférieure du réacteur qui est maintenue à basse température (entre 100 et 400°C). Ainsi, les films issus des dépôts par le procédé PECVD sont généralement amorphes. Enfin, les réactifs volatils issus de la décomposition des gaz réactifs dans le plasma sont évacués au moyen d'un système de pompage hors de la chambre [32].



**Fig. I.7 :** Schéma simplifié du bâti de dépôt PECVD à électrodes parallèles [32].

## 6. PARAMETRES DE DEPOT PAR PECVD :

Les dépôts de films minces par le procédé PECVD font intervenir plusieurs paramètres tels que la pression dans l'enceinte, la température, le débit et la nature des précurseurs injectés, la puissance et la fréquence de l'excitation de la source, le volume et la forme de l'enceinte, la nature du substrat, sa position par rapport au plasma.

La structure et la composition du film élaboré par le plasma dépendent du précurseur utilisé mais surtout des conditions dans lesquelles le plasma est généré [3].

### 6.1. PLASMA HAUTE ET BASSE FREQUENCE :

La fréquence de l'excitation de la source joue un rôle très important dans le transport des ions et des électrons du plasma jusqu'à la surface du substrat [20].

La fréquence d'oscillation d'un plasma électronique ou ionique soumis à un champ électrique est définie par la formule suivante :

$$F_{pk} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{n_k e^2}{m_k \epsilon_0}} \quad (\text{I.22})$$

Avec  $k = e$  pour l'électron ou  $i$  pour l'ion,  $n_k$  : densité de l'espèce considérée,  $m_k$  : masse de l'espèce considérée.

On distingue alors trois types de plasma selon la fréquence excitatrice :

- les plasmas basse fréquence ( $f < f_{pi} < f_{pe}$ ) dans la gamme 25 à 450 kHz, pour lesquels les ions et les électrons suivent instantanément les variations du champ.

- les plasmas radiofréquence ( $f_{pi} < f < f_{pe}$ ) dans la gamme 1MHz à 0,5GHZ, pour lesquels seuls les électrons peuvent suivre les variations du champ.
- les plasmas hyperfréquence ( $f_{pi} < f_{pe} < f$ ) dans lesquels les ions et les électrons ne peuvent plus suivre le champ.

Dans le plasma basse fréquence (BF), les ions sont très énergétiques et arrivent à suivre l'oscillation du champ électrique. Le flux des particules et le bombardement ionique sont importants et génèrent des contraintes en compression. Par contre, dans le plasma haute fréquence (HF) les ions sont moins mobiles, le flux des ions et le bombardement des particules diminue, et les films déposés sont moins denses et les contraintes moins compressives. Par ailleurs, la vitesse de dépôt en basse fréquence doit être supérieure à celle réalisée en haute fréquence [32].

### **6.2. PUISSANCE :**

Le dépôt par plasma est un processus dépendant des mécanismes de fragmentation des précurseurs dans la phase gazeuse [20]. L'augmentation de la puissance " $P$ " de la décharge se traduit par un accroissement de l'énergie cinétique des électrons qui entrent de plus en plus en collision avec les molécules gazeuses, ce qui donne un accroissement de l'ionisation du plasma. On doit s'attendre à une augmentation de la vitesse de dépôt, et à un état de contraintes de plus en plus compressif à cause de l'augmentation du bombardement [32].

### **6.3. PRESSION :**

La pression " $P$ " est un paramètre du dépôt qui joue un rôle majeur dans la stabilité du plasma. Son élévation se traduit par un accroissement du nombre de collisions entre les électrons et les molécules gazeuses. La mobilité des électrons chute et leur impact sur la surface du substrat diminue [3]. On doit s'attendre avec une élévation de la pression à une augmentation de la vitesse de dépôt, et à une diminution des contraintes compressives. La composition chimique du film est modifiée.

Pour avoir des propriétés de procédés semblables entre HF et BF, il faut donc à priori que  $P_{HF} < P_{BF}$  et  $P_{BF} > P_{HF}$ , pour avoir une ionisation et un bombardement électronique similaire [32].

#### 6.4. TEMPERATURE DU SUBSTRAT :

La température est un paramètre du dépôt influe principalement sur la réaction des ions en surface du substrat. Une élévation de la température du substrat se traduit par une augmentation de la densification des films élaborés. Cela se traduit par une diminution de la vitesse de dépôt et par l'augmentation des contraintes compressives [32].

#### 6.5. GEOMETRIE DE L'ENCEINTE :

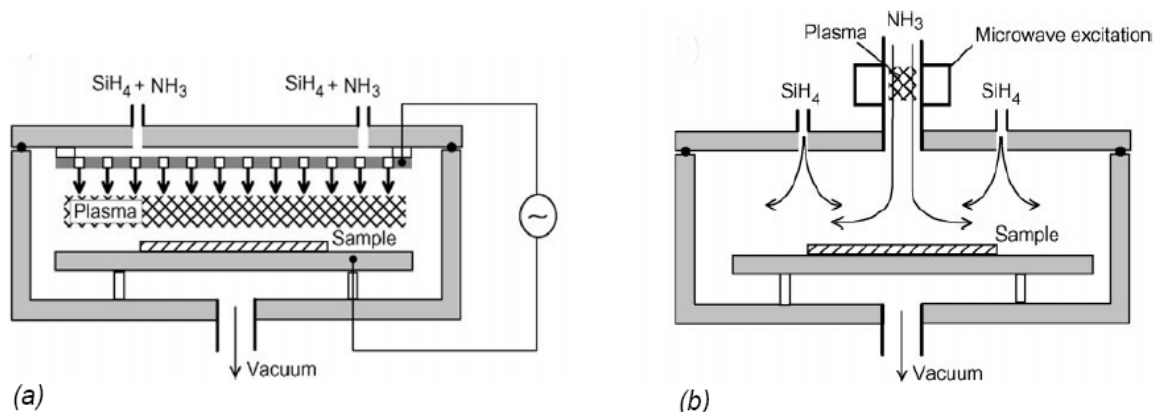
Le volume et la forme de l'enceinte, la position du substrat par rapport au plasma et la zone d'introduction du précurseur modifient les paramètres de transport des espèces intervenants dans le processus de dépôt [3].

#### 6.6. DEBITS DES PRECURSEURS :

Les débits des gaz réactifs déterminent la composition du film élaboré. Ils influencent directement sur la vitesse de dépôt, sur la composition chimique et sur les contraintes du matériau [32]. Généralement, les débits sont exprimés en centimètre cubique standard par minute ou sccm (Standard Cubic Centimeter per Minute).

### 7. CONFIGURATIONS DE REACTEURS PECVD :

Il existe deux types principaux des réacteurs PECVD (figure I.8). Dans le premier type du réacteur, le substrat est directement placé en contact avec le plasma. Ce réacteur est appelé de type direct, le plus répandu dans l'industrie. Par contre, le deuxième type est basé sur l'excitation des espèces gazeuses par le plasma se produit en amont de la chambre de dépôt, ce dernier est appelé le réacteur de type remote ou en post-décharge [26].



**Fig. I.8 :** (a) Réacteur PECVD de type direct et (b) réacteur PECVD de type remote [28].



### **7.1. PECVD EN MODE DIRECT :**

Dans ce type de réacteur, tous les gaz réactifs sont excités par le champ électromagnétique et les substrats à traiter sont en contact avec le plasma (Figure 8.a). Ce réacteur se compose en deux électrodes parallèles, une électrode inférieure pour supporter le substrat et une électrode supérieure pour l'injection des gaz réactifs dans la chambre, entre lesquelles se développe le plasma. Le substrat est chauffé par son support, en général en graphite. Le champ électromagnétique a une fréquence d'excitation qui est soit de 13,56 MHz (méthode HF), soit comprise entre 10 et 500 kHz (méthode BF) [33].

Pour les applications industrielles, afin d'améliorer la vitesse de production, des réacteurs PECVD direct ont été développés sur le modèle des fours de diffusion et d'oxydation de la microélectronique : on parle de réacteurs de type batch. Les substrats sont alors placés sur des électrodes connectées en parallèle, permettant de traiter simultanément plus de 100 wafers et d'atteindre des cadences de production de plus de 1000 plaques par heure [17].

### **7.2. PECVD EN MODE INDIRECT :**

Dans ce cas, il existe une séparation entre le substrat et le lieu de génération d'un plasma. Ce plasma est excité par plusieurs modes tels que le couplage inductifs en radiofréquence, et notamment à partir d'excitation micro-ondes (2,45 GHz). Le plasma est créé à l'extérieur de la zone de dépôt et les espèces réactives sont ensuite redirigées sur le substrat par l'intermédiaire d'un tube en quartz. En général, il est possible de séparer l'injection de précurseur, (par exemple le silane) peut être introduit proche du substrat par un autre arrivée de gaz et réagir avec les espèces actives provenant du plasma d'un gaz réactif (par exemple l'ammoniac) [33]. Cette méthode permet d'éviter la dégradation de substrat liée aux bombardements. L'avantage réside également dans le fait que la densité du plasma est plus importante, ce qui implique des vitesses de dépôt plus élevées que dans les réacteurs de type direct [17].

## **8. ELABORATION DES FILMS DE $\text{SiO}_x\text{N}_y$ PAR PECVD :**

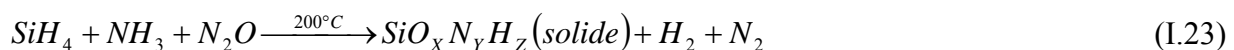
Les films minces d'oxynitrides de silicium ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ) sont des couches diélectriques ils ont été déposés par la technique de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) au sien du LAAS/CNRS de Toulouse dans le cadre d'un accord programme entre le

Laboratoire LEMEAMED du Département d'Electronique de l'Université de Constantine et le LAAS/CNRS de Toulouse. Ces films minces sont obtenus par un mélange entre des gaz réactifs suivantes : le silane ( $\text{SiH}_4$ ) dilué dans l'azote ( $\text{N}_2$ ), le protoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ) et l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ), à une température de dépôt ( $T_d$ ) de 200 °C.

La pression total (donc le débit des quatre gaz) et la puissance de la décharge ont été choisies de façons à contrôler le procédé réactif et obtenir un matériau avec une large phase de composition allant de nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) à l'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ).

### **8.1. REACTION CHIMIQUE :**

La réaction globale est donnée par l'équation ci-dessous [32] :



### **8.2. CONDITIONS DE DEPOT :**

L'élaboration des films minces d'oxynitrides de silicium est basée sur le maintien des conditions de dépôt fixe telles que : la puissance, la pression, la température et la fréquence. De même les débits des gaz  $\text{NH}_3$  et  $\text{SiH}_4$  sont constants. Par contre, les débits de protoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ) et d'azote ( $\text{N}_2$ ) sont variables.

La variation du débit de protoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ) modifie la composition chimique de chaque film d'oxynitride de silicium. Nous commençons, par un débit de  $\text{N}_2\text{O} = 0$  sccm, qui permet d'obtenir un film mince de type de nitrure de silicium (procédé 1), jusqu'à un débit de  $\text{N}_2\text{O} = 250$  sccm qui permet d'obtenir un film mince d'oxynitride de silicium plus riche en oxygène.

L'azote ( $\text{N}_2$ ) n'est pas suffisamment réactif, son rôle major est basé sur le transport des gaz réactifs et influe sur le débit total dans l'enceinte. La somme des gaz réactifs a été ainsi maintenue constante à 2010 sccm grâce au débit de l'azote.

Les paramètres expérimentaux de dépôt des films d'oxynitrides de silicium sont donnés sur le tableau (I.1), avec une pression de 650 mtorr, la puissance 180 W, la fréquence 380 K Hz, et la température de dépôt 200°C pour une durée de 5 min.

$T_d = 200^\circ\text{C}$	Débits			
Gaz réactifs	$\text{SiH}_4$	$\text{NH}_3$	$\text{N}_2\text{O}$	$\text{N}_2$
Unités	sccm			
Procédé 1	35	15	0	1960
Procédé 2	35	15	25	1935
Procédé 3	35	15	35	1925
Procédé 4	35	15	50	1910
Procédé 5	35	15	75	1885
Procédé 6	35	15	120	1840
Procédé 7	35	15	150	1810
Procédé 8	35	15	250	1710

**Tableau. I.1 :** Paramètres des dépôts d'oxynitride de silicium par PECVD de chaque procédé.

## 9. CONCLUSION :

Après avoir rappelé le principe de la technique standard de dépôt chimique en phase vapeur CVD, nous avons décrit brièvement le long de ce chapitre les différentes techniques de dépôt chimique en phase vapeur comme LPCVD, APCVD, MOCVD et PECVD, avec les avantages et les inconvénients de chaque procédé. Ensuite, nous avons présenté une description détaillée de la technique PECVD employée dans la préparation de nos films d'oxynitride de silicium, avec les différents paramètres de dépôt telles que la pression, la puissance et la température,... Enfin, nous avons exposé le principe d'élaboration des oxynitrides de silicium et les conditions expérimentales utilisés dans le dépôt.

**CHAPITRE II :**

**TRAITEMENT THERMIQUE**

**ET SPECTROSCOPIE**

**INFRAROUGE**

## **II. TRAITEMENT THERMIQUE ET SPECTROSCOPIE INFRAROUGE**

### **1. INTRODUCTION :**

Dans ce chapitre, nous abordons la présentation des dispositifs expérimentaux utilisés dans notre travail. Dans la première partie, nous décrivons le four utilisé dans les traitements thermiques de nos échantillons. Une étude expérimentale de ces recuits sera présentée. Dans la deuxième partie, nous exposons une description détaillée sur la technique de la spectroscopie infrarouge employée dans l'étude des propriétés physico-chimiques des différents films d'oxynitride de silicium.

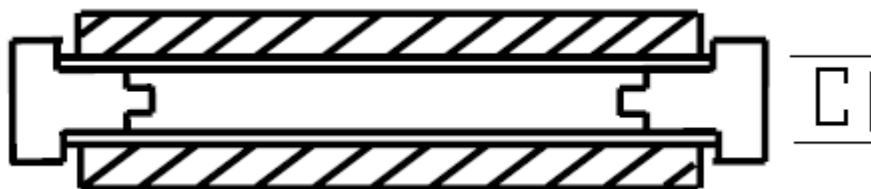
### **2. TRAITEMENT THERMIQUE :**

Les films minces d'oxynitride de silicium ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ) déposés par la technique PECVD sont à l'état amorphe car ils sont obtenus par simple condensation à basse température sur un substrat de silicium monocristallin. Pour certaines applications comme l'optique intégrée et le guide d'onde, un traitement thermique de la couche d'oxynitride de silicium est obligatoire pour minimiser la concentration de l'hydrogène. Dans notre travail les couches d'oxynitride de silicium déposée par PECVD ont subi un traitement thermique classique à des températures comprises entre 400 et 1000°C.

#### **2.1. FOUR CARBOLITE MTF :**

Les traitements thermiques sont réalisés au sien du laboratoire LEMEAMED, Département d'Electronique, Université de Constantine, au moyen d'un four de type CARBOLITE MTF 12/38/250. Ce dernier est un four électrique composé des résistances de

chauffage autour desquelles est enroulé un corps isolant. Ces résistances sont arrangées de façon à générer une température uniforme autour du tube de travail, le corps est fabriqué par des matériaux bons isolants de température (céramique), de telle façon que la température générée ne diffuse pas à l'extérieur ; il est perforé sur deux côtés par des trous.



**Fig. II.1 :** Coupe transversale du four.

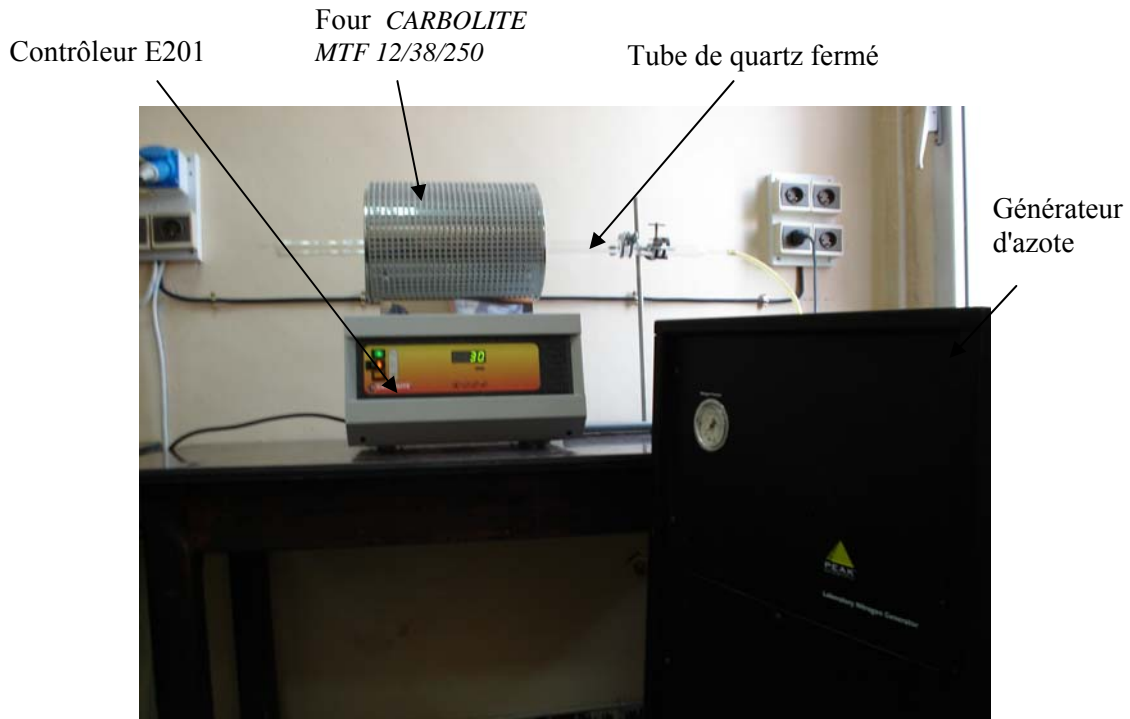
Les caractéristiques techniques et le dimensionnement du four sont représentés sur le tableau suivant :

Modèle	MFT 12/38/250
Contrôleur	E201
Température Max (°C)	1200
Longueur du tube (mm)	300
Diamètre intérieur de tube (mm)	38
Puissance Max (W)	1000
Longueur externe du four (mm)	370
Largeur externe du four (mm)	375
Hauteur externe du four (mm)	430

**Tableau. II.1 :** Caractéristiques techniques du four.

Le four est équipé d'un contrôleur E201, fabriqué par CARBOLITE EURO THERM CONTROLLER, et qui partage beaucoup de caractéristiques avec la série EURO THERM 2000, spécialement le modèle 2132. C'est un instrument numérique avec PID, de haute

précision. La photographie ci-dessous montre le four de recuit classique utilisé dans notre travail.



**Fig. II.2 :** La photographie du four CARBOLITE MTF 12/38/250.

## **2.2. RECUIT SOUS AZOTE :**

Un générateur de gaz azote modèle NG250A fabriqué par Peak Scientific, a été utilisé pour effectuer les recuits thermiques des échantillons sous atmosphère neutre, pour éviter leur oxydation qui risque de se produire lorsqu'on réalise des recuits à l'atmosphère ambiante (l'air).

Nous avons commencé par l'étape de la purge qui consiste à faire évacuer l'air du tube. Comme le cylindre de quartz est équipé de caches à ses deux extrémités, il s'agit ensuite de maintenir une atmosphère neutre dans le four. La durée de cette étape de purge est de deux heures afin d'assurer une pureté d'azote plus de 99%. Après l'étape de purge nous amorçons la programmation des différents paramètres de four tels que la température et la durée de recuit, la vitesse de la montée, et le mode du cycle de recuit.

## **2.3. ÉTUDE EXPERIMENTALE DU RECUIT :**

Dans notre travail, il s'agit d'effectuer des recuits isothermes (température constante), à haute température : pour éviter l'enfournement et le défournement direct de nos

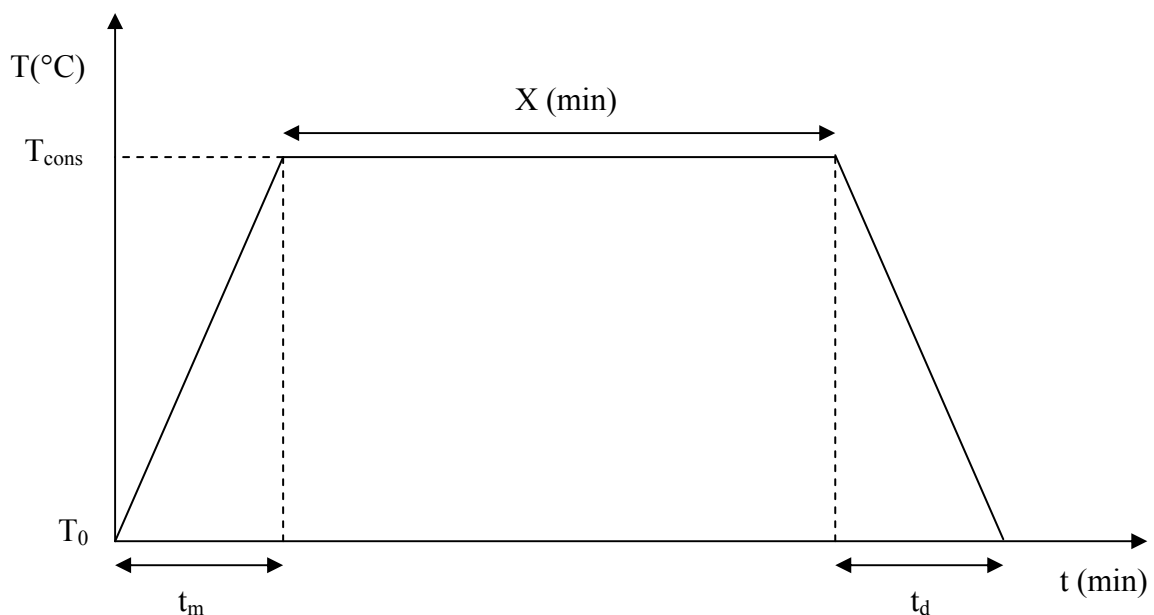
échantillons, nous avons procédé à un cycle de recuit, c'est-à-dire nous avons appliqué des montées et des descentes en température.

La figure (II.4) montre l'allure d'un profil de recuit typique LTA (Low Thermal Annealing) représentant la variation de la température en fonction de la durée de recuit.

Pour ce cycle, la montée débute à partir d'une température initiale  $T_0$  (préalablement fixée), et la durée de cette montée est  $t_m$  (temps de montée). Le palier est atteint à la température  $T_{cons}$  (température de consigne) et sa durée est de  $X$  minutes, qui est considérée comme étant la durée effective du recuit. La descente permet de revenir à la température initiale  $T_0$ , sa durée est  $t_d$  (temps de descente), pour ce cycle les vitesses de montée et descente sont identiques d'où  $t_m = t_d$ .

Pour mieux contrôler le cycle de recuit, il faut savoir distinguer la durée réelle "t" du recuit et la durée effective  $X$  qui tient compte des temps de montée et de descente. En effet, les durées de montée et de descente peuvent, dans certain cas, ne pas être négligeables devant la durée réelle "t". Ceci va donc imposer la prise en compte de l'apport thermique emmagasiné par l'échantillon durant les deux phases (montée, descente) qui s'ajoute évidemment à l'énergie thermique reçue durant la phase de palier.

Ainsi, si nous voulons tenir compte des trois phases du cycle typique LTA, il est nécessaire de calculer la durée effective  $X$  du recuit à la température de consigne (ou palier). On peut déjà en conclure que la durée  $X$  va être nécessairement inférieure au temps  $t$  prévue initialement pour le recuit à  $T_{cons}$ .



**Fig. II.3 :** Représentation d'un cycle de recuit typique.



Pour obtenir cette durée effective  $X$ , il faut d'abord calculer le temps  $t_{m,d}$ . Le calcul de ce temps  $t_{m,d}$  prend en compte l'apport thermique reçu par l'échantillon durant les deux phases de montée et de descente, il est défini par la formule suivante :

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

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

Avec :

$E_a$  : énergie d'activation apparente du matériau ( $E_a=2.7\text{eV}$  pour le poly-silicium).

$k$  : constante de Boltzman.

$t$  : Variable temporelle ou représentant la durée du recuit.

$T_{m,d}$  : est obtenu par la résolution de l'équation (II.1), à l'aide d'un programme que nous avons établi en MATLAB, en appliquant le théorème de TCHEBYCHEV.

Après l'obtention de la valeur  $t_{cons}$ , il s'en découle que la durée effective du recuit s'exprime par :

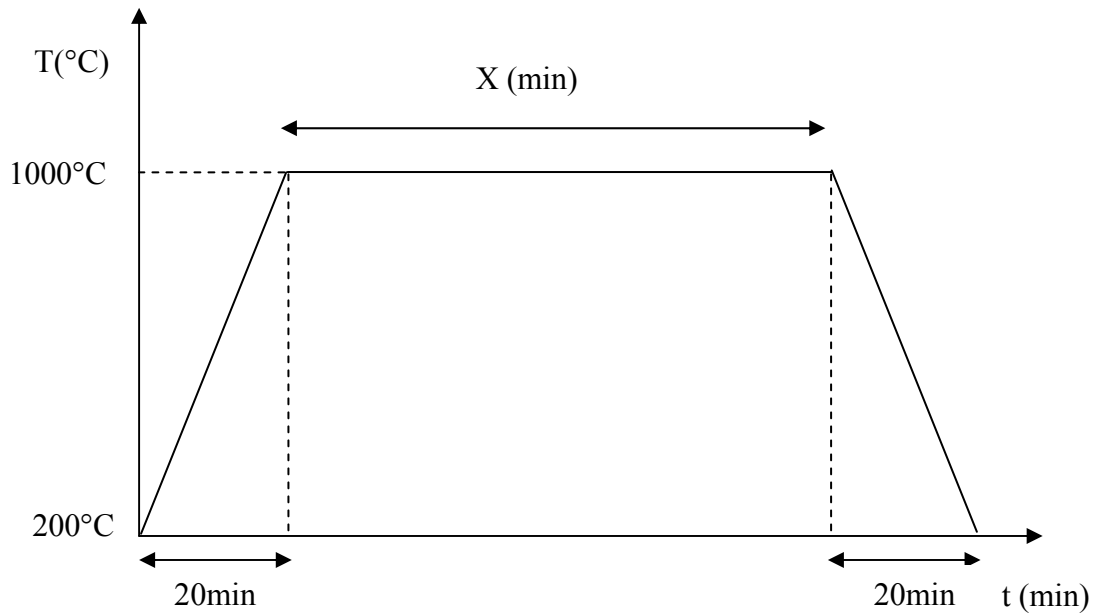
$$X = (t - t_{cons}) \quad (II.2)$$

Où  $t$  la durée de recuit initialement prévue.

#### **2.4. EXEMPLE DE CALCUL :**

Cet exemple représente l'allure d'un cycle de recuit idéal (montée et décente linéaire), pour une température de  $1000^\circ\text{C}$  pendant une durée de 30 min, réalisée par le four CARBOLITE avec une vitesse de montée " $\text{spr} = 40^\circ\text{C}/\text{min}$ ".

La température d'enfournement a été choisie à  $200^\circ\text{C}$ , voisine de la température de dépôt " $T_d$ ".



**Fig. II.4 :** Profil de recuit à 1000°C.

Le temps  $t_{1000}$  correspondant à la température 1000°C et obtenu à partir de la résolution de l'équation.

$$t_{1000} \exp \left[ \frac{-E_a}{kT_{1000}} \right] = 2 \int_0^{20} \exp \left( - \frac{E_a/k}{T_{200} + (T_{1000} - T_{200}) \frac{30}{1}} \right) dt \quad (\text{II.3})$$

L'application numérique donne :  $t_{1000} = 2$  min.

Ainsi, si nous souhaitons faire un recuit de 30 min à 1000°C, nous prenons  $X = 28$  min.

### 3. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est un procédé d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons chimiques entre les noyaux atomiques et leurs arrangements. Cette technique permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation conformationnelle et structurale des matériaux analysés. Sous l'effet du rayonnement infrarouge IR, les molécules d'un échantillon analysé vont subir des changements d'état vibrationnel, à des fréquences de vibration caractéristique de chaque groupement moléculaire.

Cette technique d'analyse basée sur l'analyse vibrationnel, non destructrice, qualitative et peut être quantitative. Les spectromètres représentent l'atténuation de l'énergie de radiation que l'échantillon absorbe en fonction des nombres d'onde (en  $\text{cm}^{-1}$ ), permet l'identification des liaisons chimique et une évaluation de leur concentration.

Cette méthode d'analyse permet la réalisation des grands types des montages expérimentaux qui permettent de caractérisation de la plupart des types d'échantillon, quelque soit leur état physique ou de la surface. Pour des couches ultraminces l'épaisseur est inférieure à 500 Å, la spectroscopie FTIR atteint ses limites de sensibilité de et de détectivité [17, 35].

### **3.1. RAYONNEMENT ELECTROMAGNETIQUE :**

Les rayonnements électromagnétiques constituent une forme de transport d'énergie. Ce rayonnement correspond à un faisceau de particules de masse nulle appelées photons. Un photon est assimilable à un petit "paquet" d'énergie (appelé quantum d'énergie) auquel est associé une onde électromagnétique [36]. Ce rayonnement présente double nature, la première nature est appelée ondulatoire caractérisée par son paramètre principal la fréquence  $\nu$ , exprimée en Hertz. La longueur d'onde  $\lambda$  d'un rayonnement est la distance parcourue pendant un cycle complet. Elle est reliée à la fréquence par la formule (II.4) :

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (\text{II.4})$$

Avec  $c$  la célérité de la lumière ( $3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ ).

La deuxième nature de ce rayonnement est appelée quantique qui permet la description des interactions énergétiques avec la matière au niveau moléculaire. Une radiation lumineuse se comporte comme si elle était composée de corpuscules appelés photons [37]. Ces photons possèdent la propriété de transporter une quantité d'énergie finie, liée à la fréquence du rayonnement par l'équation fondamentale de Planck :

$$E = h \cdot \nu \quad (\text{II.5})$$

Avec :  $h$  = la constante de Planck ( $h = 6,626176 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ ).

$E$  = quantum d'énergie en J.

$\nu$  = fréquence de l'onde en  $\text{s}^{-1}$  ou Hz et  $\nu = c/\lambda$  ( $c$  en  $\text{ms}^{-1}$  et  $\lambda$  en m) [38].

Le spectre électromagnétique est généralement divisé comme indiqué sur la figure (II.5) en diverses régions en fonction de la longueur d'onde des radiations. Le domaine spectral de l'infrarouge est subdivisé en proche, moyen et lointain infrarouge. Le domaine du moyen infrarouge, allant de 4 000 à 400  $\text{cm}^{-1}$  représente le domaine de la spectroscopie infrarouge.

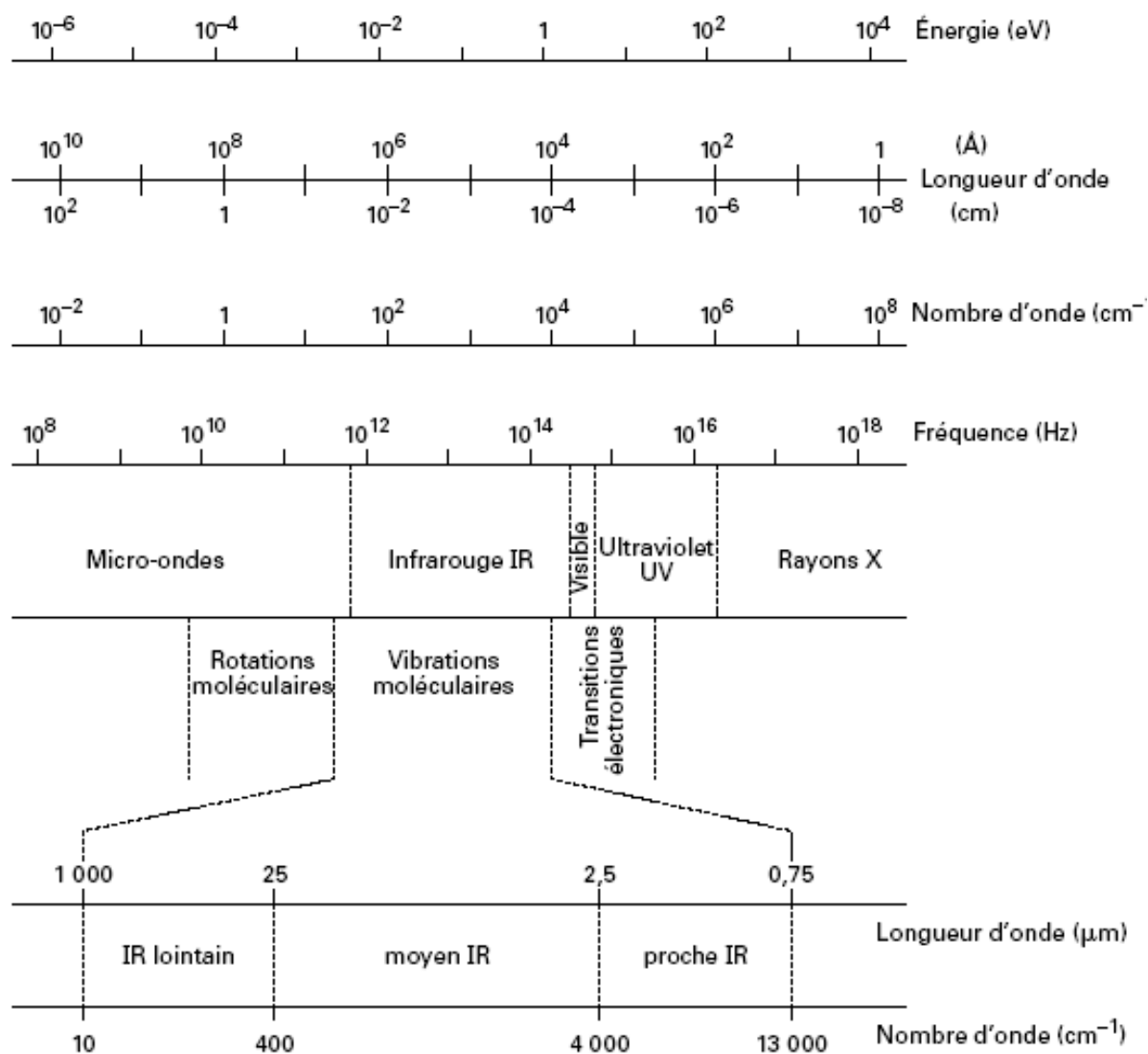


Fig. II.5 : Domaines spectraux du rayonnement électromagnétique [36].

### 3.2. NIVEAUX D'ENERGIE D'UNE MOLECULE :

D'après la mécanique quantique, l'énergie  $E$  d'une molécule (à l'exception de son énergie cinétique) est quantifiée (c'est-à-dire qu'elle ne peut pas prendre n'importe quelle valeur) et dépend de la molécule, cette molécule peut schématiquement être considérée comme formée d'atomes dont les électrons assurent la liaison chimique (covalente) [36].

Chaque deux atomes situés aux deux extrémités d'une liaison chimique sont animés d'un mouvement de vibration l'un par rapport à l'autre, avec une fréquence d'oscillation donnée. S'ils sont différents, ils forment un dipôle électrique oscillant à cette même fréquence.

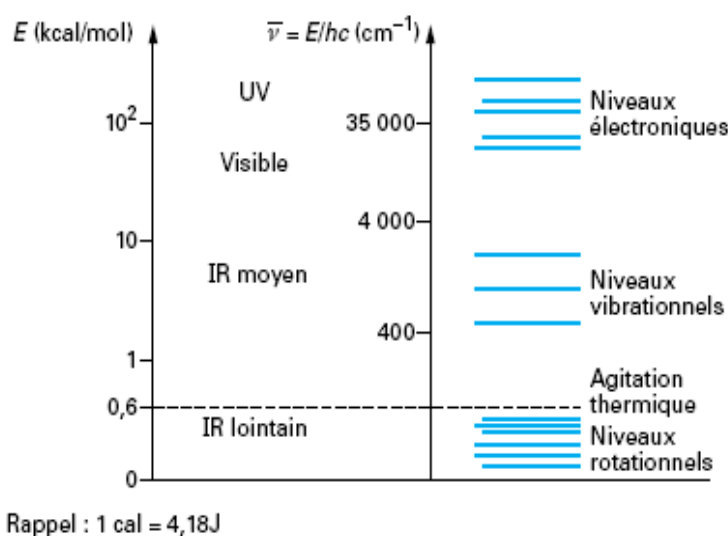
L'approximation de Born-Oppenheimer revient à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, bien plus légers, et donc à découpler leurs énergies respectives. En première approximation,  $E_{\text{totale}}$  donné par la formule (II.6) peut s'écrire comme la somme d'un terme électronique  $E_e$  dû à l'énergie des électrons, d'un terme  $E_v$  dû à l'énergie vibrationnelle des noyaux et d'un terme rotationnel  $E_r$  dû à la rotation de la molécule :

$$E_{\text{totale}} = E_{\text{électronique}} + E_{\text{vibration}} + E_{\text{rotation}} \quad (\text{II.6})$$

Avec  $E_e \gg E_v \gg E_r$ .

La figure (II.6) donne schématiquement les gammes d'énergie correspondant à ces différentes contributions [17].

L'énergie électronique  $E_e$  dépend du nombre d'électrons et de la forme de la molécule. L'énergie  $E_v$  est due aux vibrations des noyaux de la molécule : elle dépend de leurs masses ( $m$  et  $M$ ), et de leur arrangement. Ces vibrations peuvent être appréhendées à partir du modèle de l'oscillateur harmonique, dans lequel deux masses réunies par un ressort représentent de manière satisfaisante une liaison covalente.



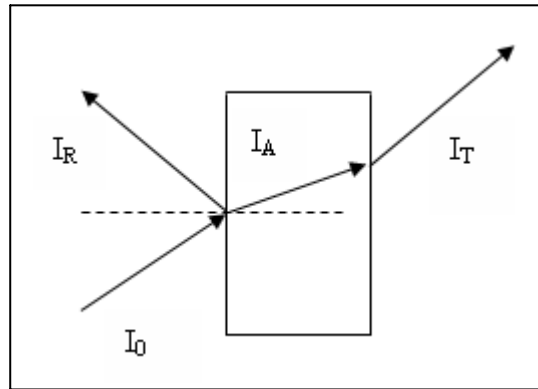
**Fig. II.6 :** Valeurs respectives des contributions électroniques, vibrationnelles et rotationnelles d'une molécule [36].

### 3.3. INTERACTION RAYONNEMENT - MATIERE :

Lorsque un rayonnement éclaire un échantillon, elle peut être absorbée, transmise ou réfléchi (figure II.7). La loi de conservation de l'énergie permet d'écrire :

$$I_0 = I_A + I_T + I_R \quad (\text{II.6})$$

Avec  $I_0$  l'intensité du rayonnement incident,  $I_A$  l'intensité absorbée,  $I_T$  l'intensité transmise et  $I_R$  l'intensité réfléchi.



**Fig. II.7 :** Interaction de la radiation avec la matière [37].

Un rayonnement électromagnétique peut interagir avec le dipôle électrique formé par une liaison asymétrique à condition qu'il y ait accord entre la fréquence mécanique de vibration de la liaison et la fréquence électromagnétique du rayonnement. L'énergie de cette dernière sera alors absorbée. À chaque mode de vibration correspond une fréquence propre, qui est la signature d'une liaison chimique et de son environnement. Comme l'illustre la figure (II.6), selon le rayonnement incident, seuls certains niveaux énergétiques vont être impliqués dans les transitions.

Les rayons infrarouges compris entre  $\sigma = 4000 \text{ cm}^{-1}$  et  $\sigma = 400 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda = 2.5 \text{ }\mu\text{m} - 25 \text{ }\mu\text{m}$ ) correspondent aux énergies vibrationnelles des molécules. C'est le domaine de la spectroscopie infrarouge [17].

### 3.4. MODES DE VIBRATION :

Une molécule constituée de  $N$  atomes, possède  $3N$  degré de liberté. Parmi ces degrés trois représentent la translation dans son ensemble (le long de trois axe de repère  $x, y, z$ ) et trois autre degrés représentent la rotation de la molécule autour de chacun de ces axes. Finalement on pourra distinguer  $3N-6$  modes de vibration ( $3N-5$  si la molécule est linéaire).

La fréquence de vibration à laquelle l'énergie lumineuse est absorbée dépend de l'environnement chimique des liaisons, de la masse des atomes mis en jeu ainsi que de la nature des liaisons, donc de la structure du matériau [38, 29]. De façon générale, les modes de vibration sont classés en trois catégories :

### 3.4.1. Mode d'élongation (stretching) :

Ce mode de vibration correspond à un déplacement des atomes selon l'axe de la liaison, néanmoins les angles qui forment ces liaisons restent constants. Ce mode est appelé aussi les vibrations de valence, la figure (II.8) représente les deux types (symétrique et antisymétrique) de ce mode.



Fig. II.8 : Modes d'élongation [29].

### 3.4.2. Mode torsion ou cisaillement (bending) :

Ce mode de vibration correspond à un changement de direction des liaisons, induisent une déformation de l'angle qu'elles font entre elles. La figure (II.9) représente les deux types (torsion et cisaillement) de ce mode.



Fig. II.9 : Mode torsion et cisaillement [29].

### 3.4.3. Mode rotation ou balancement (rocking) :

Ce mode de vibration correspond à une oscillation des liaisons autour d'un axe sans déformation de l'angle. La figure (II.10) représente les deux types (balancement et rotation pure) de ce mode.



**Fig. II.10 :** *Mode de balancement et rotation pure* [36].

### 3.5. DESCRIPTION DE LA TECHNIQUE :

L'appareil de cette technique est constitué principalement de trois composants de base, d'une source émettant un rayonnement infrarouge, un interféromètre de Michelson permettant de moduler les longueurs d'onde du rayonnement et d'un détecteur [39]. Le spectromètre que nous avons utilisé est un Nicolet Avatar 360 disponible au laboratoire LMI (*Laboratoire Micro instrumentation*) Département d'Electronique l'Université de Constantine. Ce dernier permet d'observer des radiations infrarouges dans la gamme  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ . La figure (II.11) représente une photographie du Spectromètre Infrarouge Thermo Nicolet Avatar 360.



**Fig. II.11 :** *Photo d'un spectromètre infrarouge de type Thermo Nicolet Avatar 360.*

Le spectromètre est piloté par un ordinateur, la figure (II.12) représente le banc de mesure employé dans notre travail.





**Fig. II.12 :** *photo d'un banc de mesure.*

### **3.5.1. Source :**

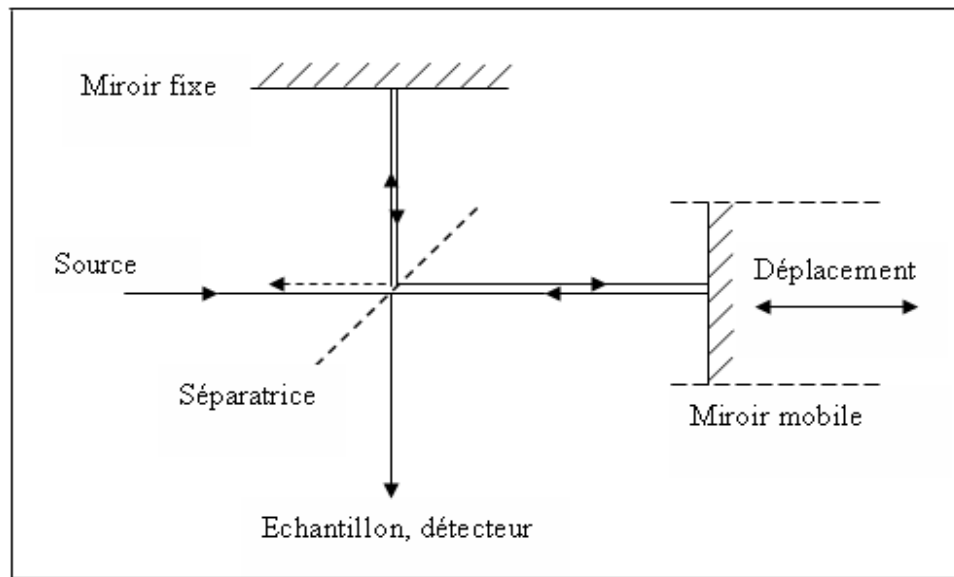
La source est constituée par un Globar à base de carbure de silicium qui émet un rayonnement infrarouge quand on la chauffe électriquement vers 1500 °K.

### **3.5.2. Interféromètre de Michelson :**

L'interféromètre de Michelson (figure II.12) est constitué de deux miroirs perpendiculaires l'un par rapport à l'autre. Un miroir est mobile alors que l'autre miroir est fixe. Les miroirs sont séparés par une séparatrice (lame semi-réfléchissante) inclinée de 45° par rapport à la direction de propagation du faisceau incident est placée au centre du montage. Dans le domaine spectral MIR (moyen infrarouge), la séparatrice est constituée d'une lame support en KBr et d'un film mince en germanium. Car les matériaux optiques habituellement utilisés dans le visible sont opaques dans le moyen infrarouge [36].

Lorsque la radiation atteint la séparatrice à partir d'une source ponctuelle, 50% de cette radiation est réfléchi sur la séparatrice en direction du miroir fixe et 50% transmise la séparatrice en direction du miroir mobile [40]. Les deux faisceaux sont ensuite réfléchis à la

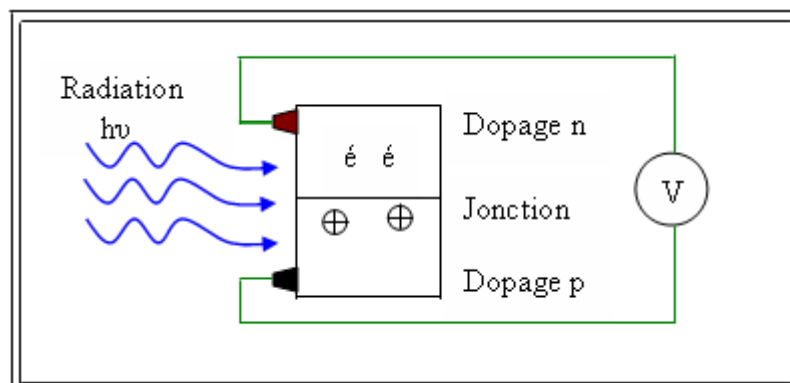
surface des deux miroirs et repartent vers la séparatrice où ils se recombinent et interfèrent. On crée une différence de chemin optique entre les deux faisceaux, ce qui induit une apparition d'interférences constructives ou destructives suivant la position du miroir mobile par rapport au miroir fixe [41]. C'est ce déplacement du miroir mobile qui permet de balayer toute la gamme de longueur d'onde [38]. Le faisceau résultant traverse ensuite l'échantillon pour atteindre finalement le détecteur pour être transformé en signal électrique.



**Fig. II.12 :** *Interféromètre de Michelson* [35].

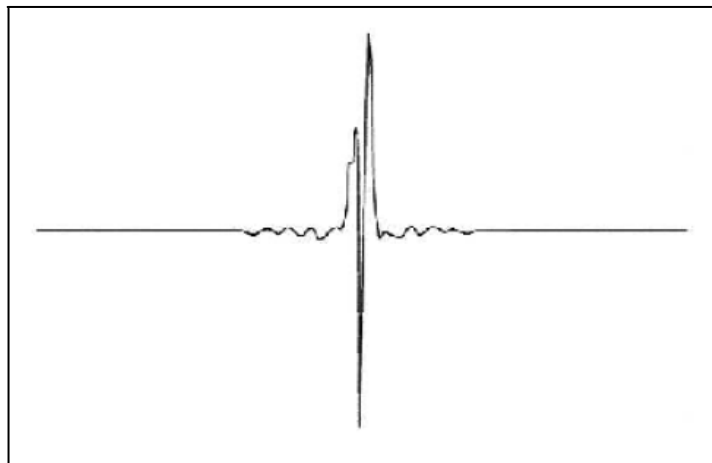
### 3.5.3. Détecteur :

Le détecteur le plus communément utilisé est le détecteur DCTS (Deuterium Tryglycine Sulfate) qui est un matériau pyroélectrique (figure II.13). Ce détecteur enregistre les variations de température et le transforme en variation d'intensité [41].



**Fig. II.13 :** *Détecteur pyroélectrique* [38].

Le détecteur enregistre donc un signal  $I(x)$  ou interférogramme (figure II.14) qui représente l'intensité du signal résultant en fonction de la position du miroir mobile. L'interférogramme est ensuite converti, grâce à un calcul par transformée de Fourier en un signal d'intensité en fonction du nombre d'onde.



**Fig. II.14 :** *Interférogramme en sortie du détecteur* [41].

### **3.6. PRINCIPE DE LA TECHNIQUE :**

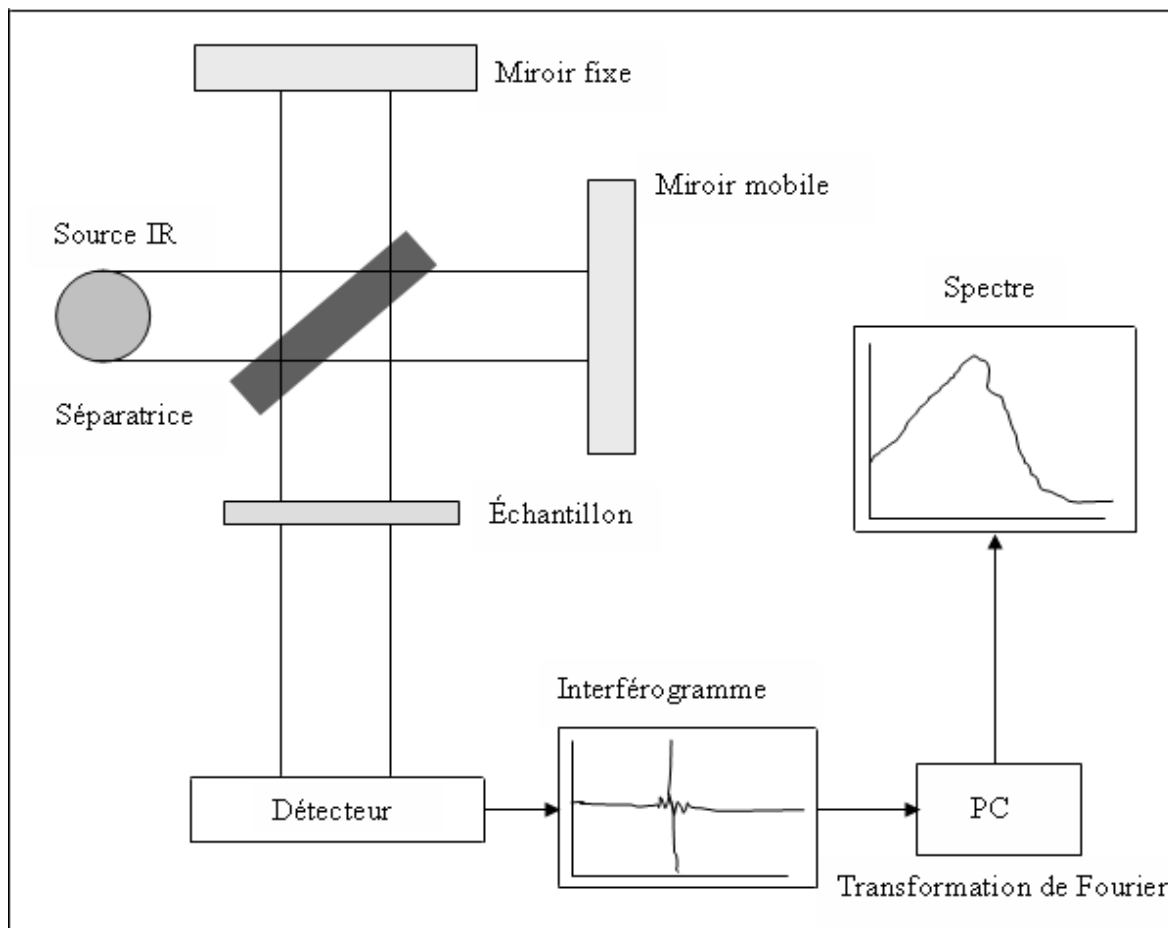
Le principe de base de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (figure II.15) est relativement simple : Le rayonnement électromagnétique provenant d'une source infrarouge est focalisé sur l'interféromètre de Michelson au niveau de la séparatrice, il est converti en un faisceau dont l'énergie est modulée en fonction de temps. Cette modulation est caractéristique du spectre de fréquence initial de la source.

Après l'absorption du rayonnement infrarouge par l'échantillon analysé, le signal enregistré par le détecteur se présente sous la forme d'un interférogramme. Ce dernier est reconverti numériquement par la transformée de Fourier en un spectre de fréquences.

Lorsque l'énergie apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette molécule va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise pour les longueurs d'ondes auxquelles le matériau absorbe [35]. Le domaine infrarouge pour les nombres d'ondes compris entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  (soit des longueurs d'ondes comprises entre  $2.5$  et  $25\text{ }\mu\text{m}$  ou des fréquences comprises entre  $120$  et  $12\text{ THz}$ ) correspond au domaine de vibration des molécules. Les bandes du spectre obtenu correspondent aux différents modes vibrationnels des groupements

chimiques (élongations et déformations). Le spectre permet de déduire le type de groupement chimique (longueur d'onde) et leur concentration qui est reliée à l'intensité de l'absorption.

Toutes les vibrations des molécules ne donnent pas lieu à une absorption, cela dépend de la géométrie de la molécule et de ses symétries. La position de ces bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée correspond un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau. Pour interpréter les bandes observées, il faut se référer aux différents modes de vibration donnant lieu à une résonance [42].



**Fig. II.15 :** Schéma de principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier [21].

### 3.7. TRANSFORMÉE DE FOURIER :

La transformation de Fourier est un processus mathématique permettant de décomposer un interférogramme (signal complexe, fonction de temps mais pas forcément périodique) en une somme de signaux simple de fréquences connue donc périodique. La

fréquence et l'amplitude de ces signaux sont calculées à partir des données de l'interférogramme.

En quelques secondes, l'interférogramme est recueilli par le spectromètre, traité par le calcul de transformation de Fourier et converti pour donner le spectre entier de l'échantillon.

La transformée de Fourier est représentée par la fonction suivante :

$$X(f) = \int_{-\infty}^{+\infty} x(t)e^{-i2\pi ft} dt \quad (\text{II.7})$$

Où  $t$  représente le temps,  $f$  la fréquence,  $x(t)$  le signal dans le domaine temporel et  $X(f)$  le signal dans le domaine fréquentiel [36].

### **3.8. SPECTRE FTIR :**

En spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), l'échantillon soumis à un balayage par un spectre infrarouge. L'intensité absorbée par celui-ci variera donc en fonction de la nature des éléments et des liaisons chimiques qui le composent.

Les spectres obtenus représentent pour chaque longueur d'onde, le rapport des intensités transmises. Ce rapport est appelé transmittance  $T$ . à partir de la transmittance on détermine l'absorbance  $A$  puis l'absorption. L'intensité transmise à travers l'échantillon est définie par la formule suivante :

$$I = I_0 \exp(-\alpha d) \quad (\text{II.8})$$

Avec :  $I$  l'intensité transmise,  $I_0$  l'intensité incidente,  $\alpha$  le coefficient d'absorption de l'échantillon ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $d$  l'épaisseur de l'échantillon (cm).

La transmittance  $T$  est donnée par la formule suivante :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{II.9})$$

L'absorbance  $A$  est définie par la relation ci-dessous :

$$A = \text{Log}\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{II.10})$$

En, abscisse, la position de l'absorption IR est en générale présenté en nombre d'onde ( $\sigma$ ) qui est relié à la longueur d'onde ( $\lambda$ ) de radiation par :

$$\sigma(\text{cm}^{-1}) = \frac{10^4}{\lambda(\mu\text{m})} \quad (\text{II.11})$$

A cause des perturbations dues aux interactions dipôle/dipôle, les spectres obtenus présentent des pics élargis, appelés bandes d'absorption. Pour interpréter un tel spectre qui est caractérisé par la variation de l'intensité transmise/absorber en fonction de nombre d'onde, on utilise des tables indiquant les plages d'absorption caractéristiques des différentes fonctions chimiques [36].

Les informations tirées à partir des spectres infrarouges sont de deux sortes :

### **3.8.1. Information qualitative :**

Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.

Le spectre infrarouge de l'échantillon peut aussi être comparé à des spectres de matériaux connus pour identifier la composition de l'échantillon [35].

### **3.8.2. Information quantitative :**

Cette technique peut également être quantitative en déterminant l'aire du pic d'absorption. L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption [36].

## **4. CONCLUSION :**

Dans ce chapitre, nous avons présenté la description du four utilisé dans les recuits de nos films, et l'étude expérimentale de ces recuits. Une description détaillée de la technique de caractérisation Spectroscopie Infrarouge utilisée dans notre travail a fait l'objet de ce chapitre. Ce procédé d'analyse non destructive, qualitative et peut être quantitative est simple à mettre en oeuvre, il permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques.

**CHAPITRE III :**

**INFLUENCE DE LA VARIATION  
DU DEBIT DE N<sub>2</sub>O SUR LA  
COMPOSITION DES  
FILMS DE SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>**

# III. INFLUENCE DE LA VARIATION DU DEBIT DE $N_2O$ SUR LA COMPOSITION DES FILMS DE $SiO_xN_y$

## 1. INTRODUCTION :

Dans ce chapitre, nous étudions l'évolution des liaisons chimiques des films minces d'oxynitride de silicium pour différentes valeurs du débit de gaz de protoxyde d'azote ( $N_2O$ ). Ces variations sont effectuées pendant l'élaboration des films par la technique de dépôt PECVD. Des mesures par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ont été effectuées. Les différents spectres enregistrés sont traités par deux logiciels (OMNIC et ORIGIN) et interprétés.

## 2. EFFET DU TAUX D'OXYGENE SUR LA COMPOSITION DES FILMS DE $SiO_xN_y$ :

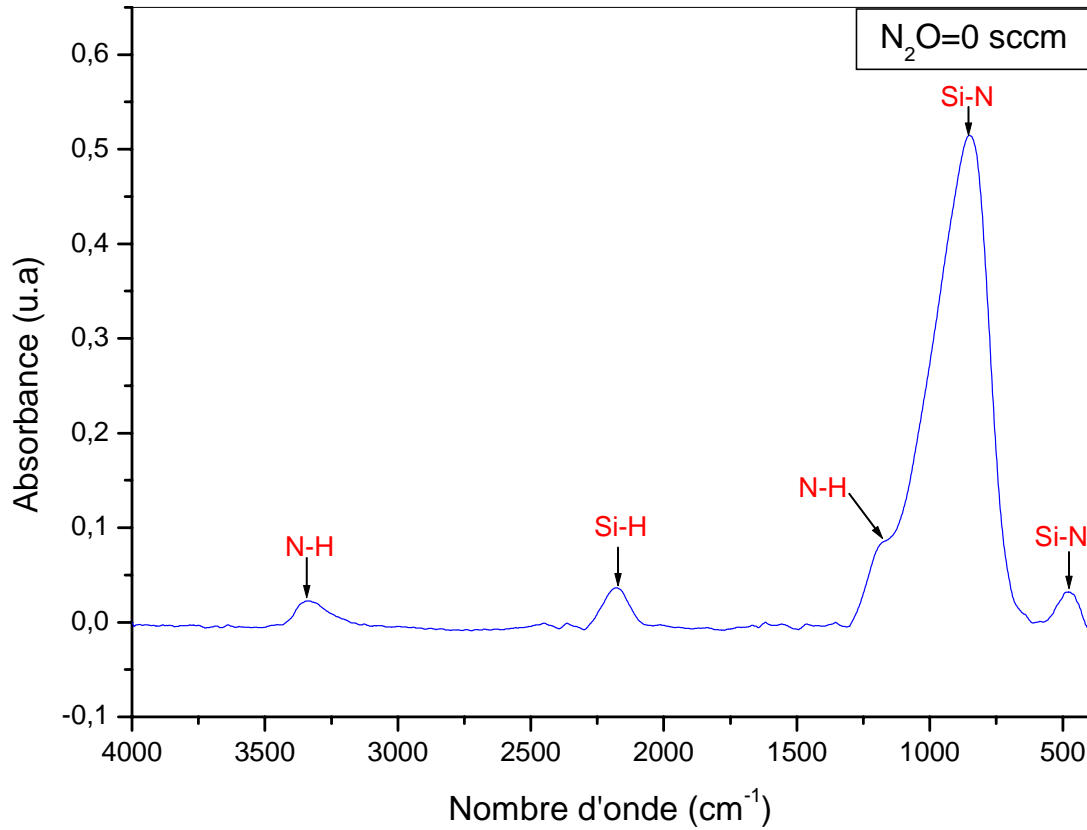
L'élévation du débit de gaz de protoxyde d'azote de 0 à 250 sccm permet d'obtenir des films minces de différentes compositions chimiques.

### 2.1. $N_2O = 0$ sccm :

Pour un débit de protoxyde d'azote nul (sans oxygène), on obtient un film mince de nitrure de silicium pur ( $SiN_x$ ). Le spectre d'absorption en infrarouge est illustré sur la figure (III.1). On relève sur ce spectre cinq pics de vibrations relatives aux différentes liaisons existantes. Nous avons par exemple le grand pic situé à  $843\text{ cm}^{-1}$  qui est la signature de l'élongation de la liaison Si-N, et le faible pic localisé autour de  $474\text{ cm}^{-1}$  qui est attribué au



mode de breathing de Si-N. On observe aussi une série de pics, de faibles intensités, liés à N-H autour  $1167$  et de  $3335\text{ cm}^{-1}$  et Si-H au voisinage  $2170\text{ cm}^{-1}$ .



**Fig. III.1 :** Spectre d'absorption en infrarouge du nitrure ( $N_2O = 0$  sccm).

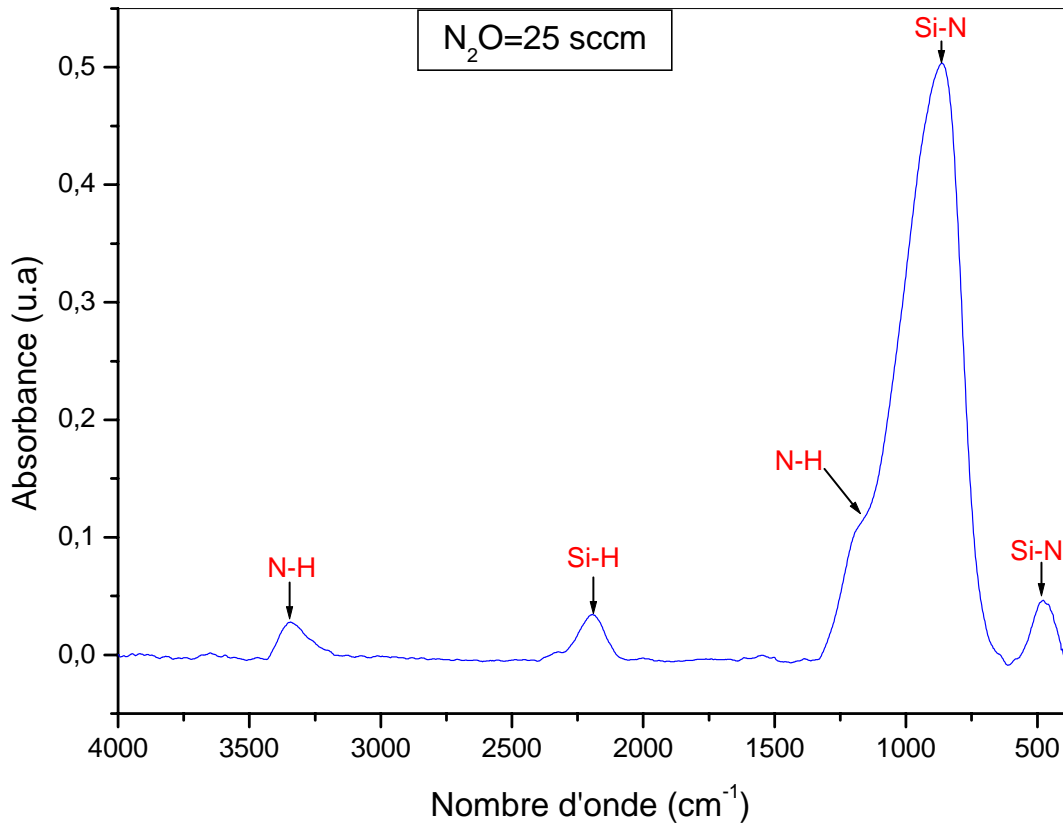
Les liaisons chimiques observées sur un spectre IR de film  $SiN_x$  pur sont regroupées sur le tableau (III.1).

Nombre d'onde ( $cm^{-1}$ )	Assignment	Mode de vibration	Références
474	Si-N	Breathing	[5]
843	Si-N	Elongation	[5]
1167	N-H	Déformation	[32]
2170	Si-H	Elongation	[43]
3335	N-H	Elongation	[43]

**Tableau. III.1 :** Assignment des liaisons observées dans le film  $SiN_x$  pur.

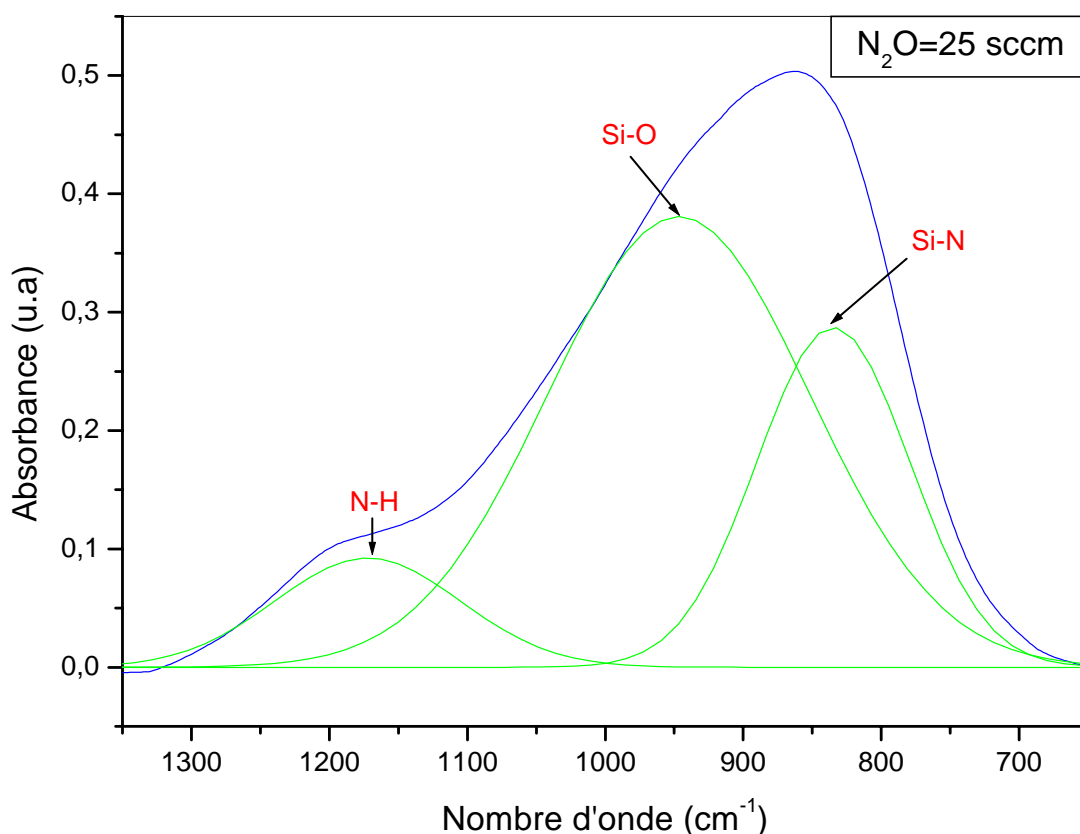
## 2.2. $N_2O = 25$ sccm :

La figure (III.2) montre une légère déformation du grand pic Si-N situé à  $864\text{ cm}^{-1}$  pour un faible pourcentage d' $N_2O = 25$  sccm. Ceci peut être expliqué par la présence d'oxygène dans le plasma. Pour les autres pics détectés N-H, Si-H et Si-N prennent les mêmes positions par rapport au ceux détectés dans le spectre de nitrure pur (figure III.1).



**Fig. III.2 :** Spectre d'absorption en infrarouge de  $SiO_xN_y$  ( $N_2O = 25$  sccm).

Pour mieux visualiser l'effet du taux d'oxygène sur la composition des films  $SiO_xN_y$  et sur la déformation du pic Si-N, nous avons procédé à la déconvolution de cette bande par un ensemble de gaussiennes, le résultat de cette déconvolution est illustré sur la figure (III.3).



**Fig. III.3 :** Déconvolution gaussienne de l'absorbance mesurée de 650 à 1350  $cm^{-1}$  ( $N_2O=25$  sccm).

Nous avons obtenus les liaisons Si-N, N-H et l'apparition de la liaison Si-O en mode de vibration d'élongation à 945  $cm^{-1}$ .

Le tableau (III.2) résume les différentes liaisons chimiques détectées sur un spectre infrarouge de nitrure de silicium à faible pourcentage d'oxygène.

Nombre d'onde ( $cm^{-1}$ )	Assignment	Mode de vibration	Références
478	Si-N	Breathing	[5]
864	Si-N	Elongation	[32]
945	Si-O	Elongation	[32]
1170	N-H	Déformation	[18]
2193	Si-H	Elongation	[44]
3341	N-H	Elongation	[5]

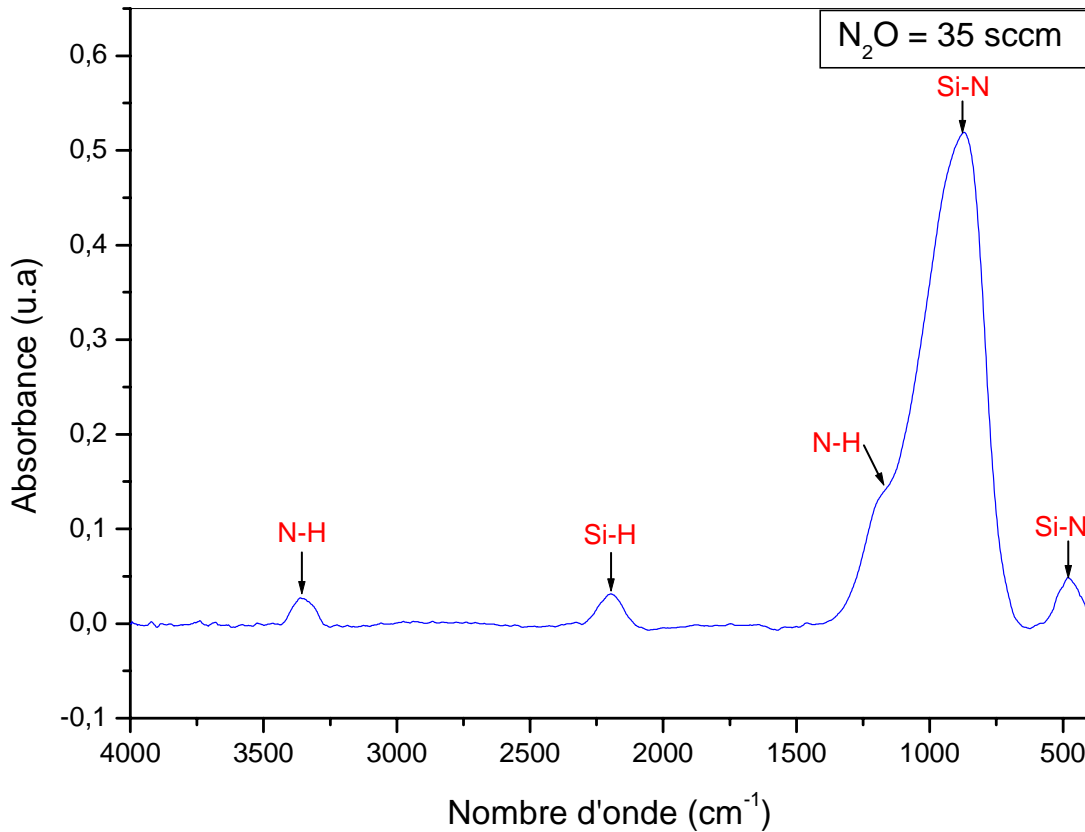
**Tableau. III.2 :** Assignment des liaisons observées dans le film  $SiO_xN_y$  ( $N_2O = 25$  sccm).

### 2.3. $N_2O = 35$ sccm :

La figure (III.4) présente un spectre infrarouge obtenu à 35 sccm de  $N_2O$ . Ce spectre contient plusieurs bandes d'absorption.

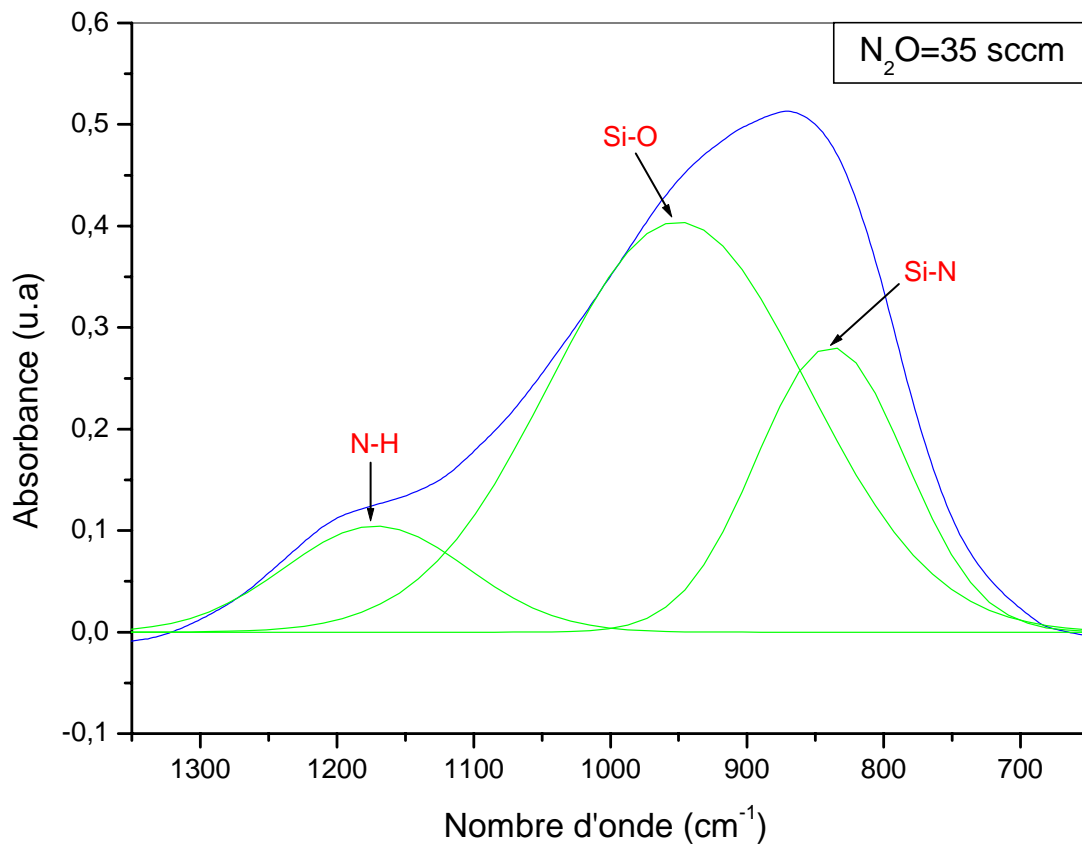
- Deux bandes liées aux liaisons Si-N, à 478 et 870  $cm^{-1}$ .
- Deux bandes liées aux liaisons N-H, à 1172 et 3351  $cm^{-1}$ .
- Une bande liée à la liaison Si-H, à 2193  $cm^{-1}$ .

Cette figure montre également une légère déformation du pic principal Si-N situé à 870  $cm^{-1}$ . Ceci peut être expliqué par la présence de l'oxygène dans le plasma.



**Fig. III.4 :** Spectre d'absorption en infrarouge de  $SiO_xN_y$  ( $N_2O = 35$  sccm).

Afin de mieux visualiser l'effet du taux d'oxygène sur la composition des films d'oxynitride de silicium et sur la déformation du pic Si-N, nous avons procédé à la déconvolution de cette bande en un ensemble de gaussiennes. Le résultat de cette opération est illustré sur la figure (III.5).



**Fig. III.5 :** Déconvolution gaussienne de l'absorbance mesurée de 650 à 1350  $cm^{-1}$  ( $N_2O=35$ ).

Nous remarquons trois pics obtenus par déconvolution N-H, Si-N et l'apparition de la liaison Si-O en mode de vibration d'élongation à 950  $cm^{-1}$ .

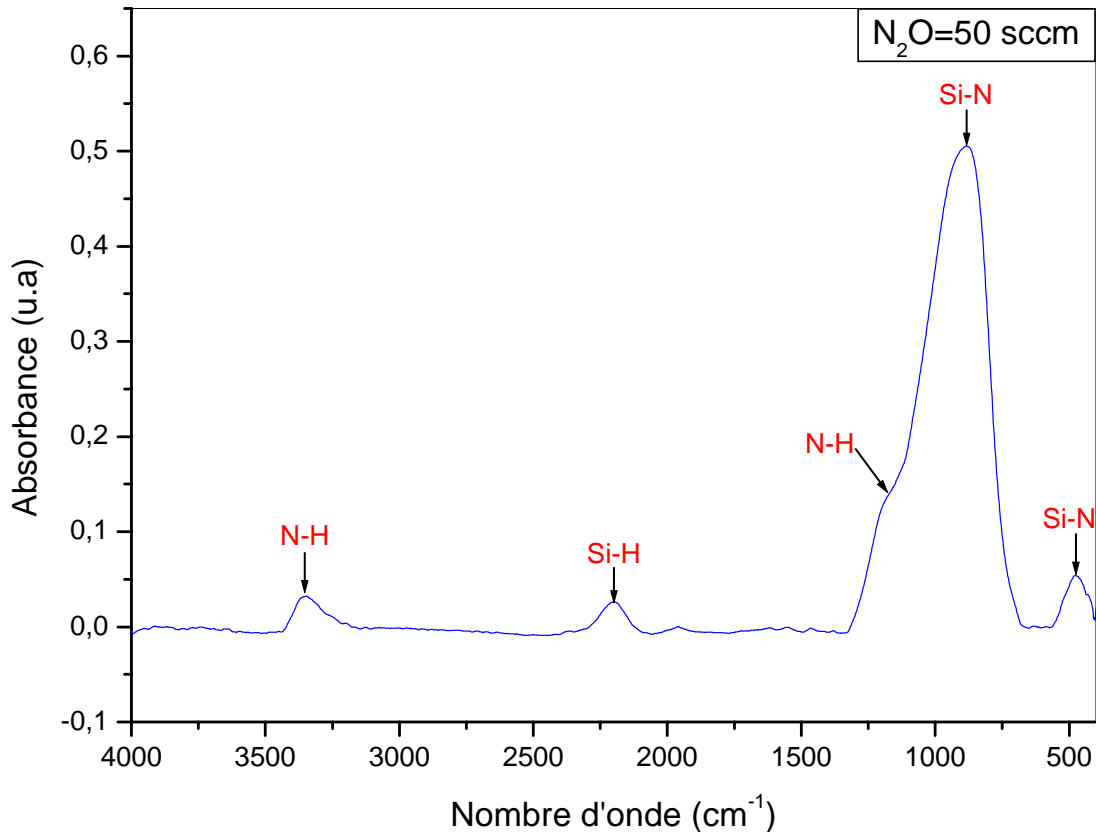
Les différentes liaisons chimiques observées sur le spectre infrarouge de film  $SiO_xN_y$  sont résumées dans le tableau (III.3).

Nombre d'onde ( $cm^{-1}$ )	Assignment	Mode de vibration	Références
478	Si-N	Breathing	[5]
870	Si-N	Elongation	[44]
950	Si-O	Elongation	[32]
1172	N-H	Déformation	[1]
2193	Si-H	Elongation	[44]
3351	N-H	Elongation	[5]

**Tableau. III.3 :** Assignment des liaisons observées dans le film  $SiO_xN_y$  ( $N_2O=35$  sccm).

#### 2.4. $N_2O = 50$ sccm :

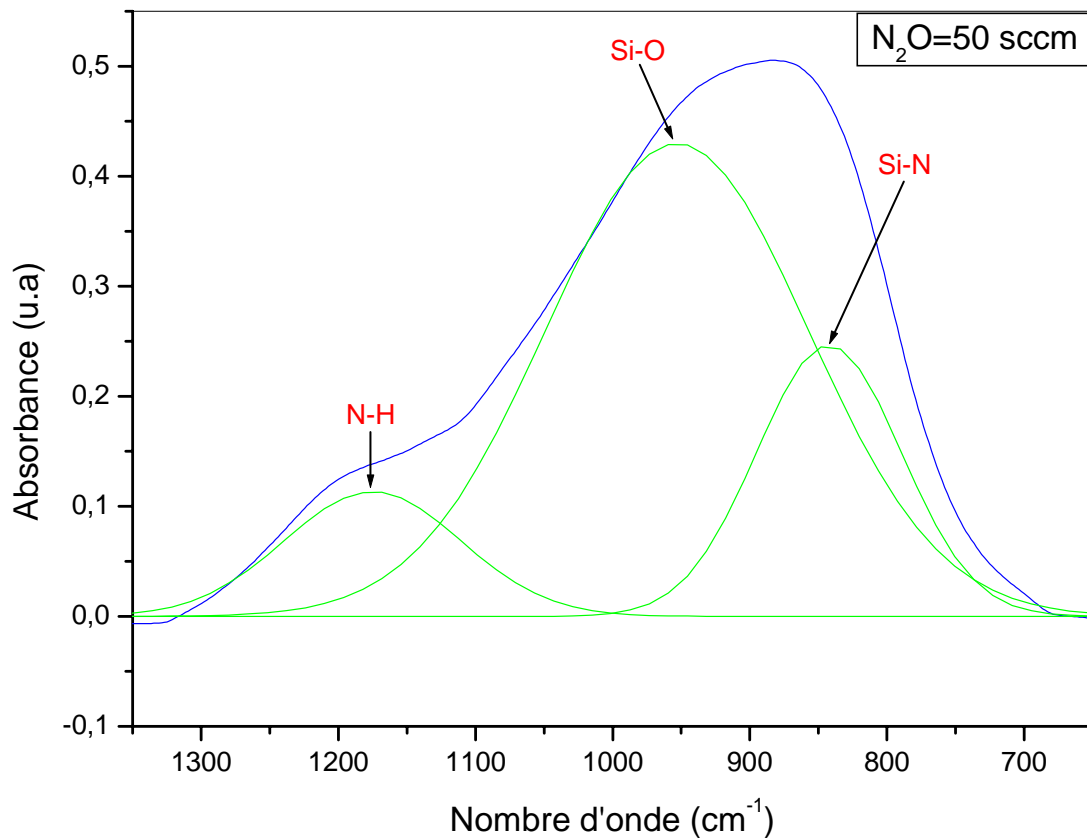
Dans ce cas, on remarque que les liaisons chimiques observées sur le spectre infrarouge représenté dans la figure (III.6) sont du même type que celles de la figure (III.4). Nous remarquons une légère déformation du pic principal Si-N situé à  $883\text{ cm}^{-1}$  pour un pourcentage d' $N_2O$  de 50 sccm.



**Fig. III.6 :** Spectre d'absorption en infrarouge de  $SiO_xN_y$  ( $N_2O = 50$  sccm).

Pour mieux illustrer l'effet du taux de protoxyde d'azote sur la composition des films et sur la déformation du grand pic Si-N, nous avons procédé à la déconvolution de la bande qui s'étend de  $650$  à  $1350\text{ cm}^{-1}$  en un ensemble de gaussiennes. La figure (III.7) représente le résultat de cette opération.

Nous observons trois pics liés à la liaison N-H vers  $1175\text{ cm}^{-1}$ , à Si-N vers  $883\text{ cm}^{-1}$  et à Si-O autour de  $953\text{ cm}^{-1}$ .



**Fig. III.7 :** Déconvolution gaussienne de l'absorbance mesurée de 650 à 1350  $cm^{-1}$  ( $N_2O=50$  sccm).

Les différentes liaisons chimiques détectées sur le spectre infrarouge de film  $SiO_xN_y$  sont résumées dans le tableau (III.4).

Nombre d'onde ( $cm^{-1}$ )	Assignment	Mode de vibration	Références
478	Si-N	Breathing	[5]
883	Si-N	Elongation	[5]
953	Si-O	Elongation	[32]
1175	N-H	Déformation	[43]
2195	Si-H	Elongation	[43]
3347	N-H	Elongation	[5]

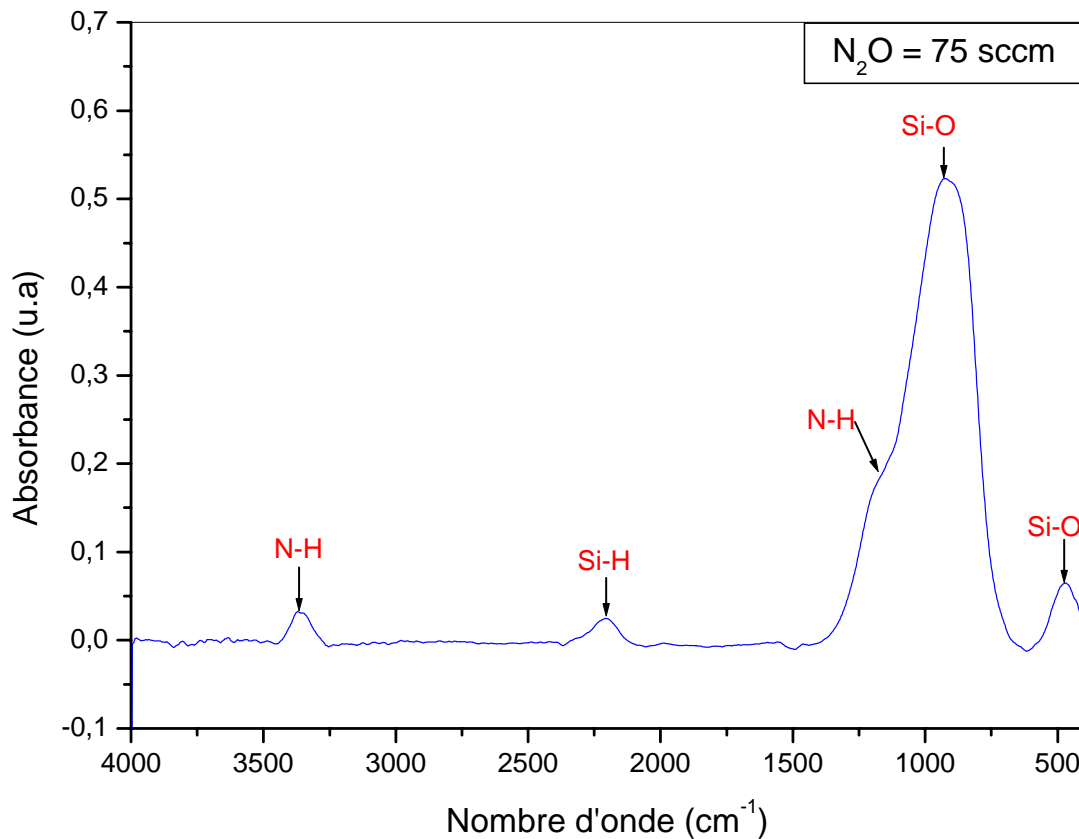
**Tableau. III.4 :** Assignment des liaisons observées dans le film  $SiO_xN_y$  ( $N_2O=50$  sccm).

### 2.5. $N_2O = 75$ sccm :

Nous représentons sur la figure (III.8) le spectre infrarouge obtenu à 75 sccm de  $N_2O$ . Ce spectre contient plusieurs bandes d'absorption dont le pic principal est attribué à la liaison Si-O situé à  $956\text{ cm}^{-1}$  contrairement aux cas précédents ( $0 < N_2O < 50$  sccm).

- Deux bandes liées aux liaisons Si-O, à  $474$  et  $956\text{ cm}^{-1}$ .
- Deux bandes liées aux liaisons N-H, à  $1177$  et  $3367\text{ cm}^{-1}$ .
- Une bande liée à la liaison Si-H, à  $2202\text{ cm}^{-1}$ .

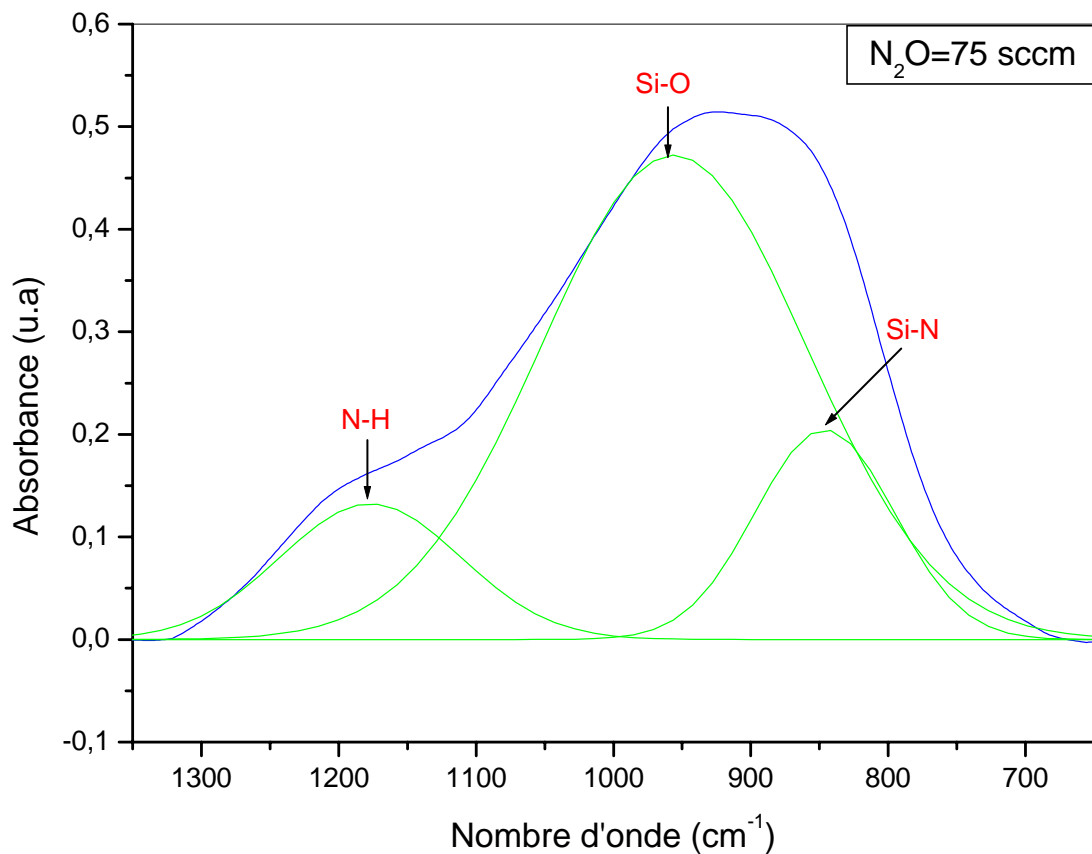
Les résultats montrent une déformation du grand pic Si-O situé à  $956\text{ cm}^{-1}$ . Ceci peut être expliqué par la présence d'une quantité suffisante d'oxygène dans le plasma.



**Fig. III.8 :** Spectre d'absorption en infrarouge de  $SiO_xN_y$  ( $N_2O = 75$  sccm).

Pour mieux représenter l'effet du taux d'oxygène sur la composition des films d'oxynitride de silicium et sur la déformation du grand pic Si-O. Nous avons procédé à la déconvolution de la bande qui s'étend de  $650\text{ cm}^{-1}$  à  $1350\text{ cm}^{-1}$  en trois gaussiennes. Le résultat de cette opération est illustré sur la figure (III.9).





**Fig. III.9 :** Déconvolution gaussienne de l'absorbance mesurée de 650 à 1350  $cm^{-1}$  ( $N_2O=75$  sccm).

Nous remarquons trois pics obtenus par déconvolution, N-H, Si-O et l'apparition de la liaison Si-N en mode de vibration d'élongation à 846  $cm^{-1}$ .

Les liaisons chimiques observées sur un spectre infrarouge de film  $SiO_xN_y$  sont regroupées sur le tableau (III.5) :

Nombre d'onde ( $cm^{-1}$ )	Assignment	Mode de vibration	Références
474	Si-O	Rotation	[5]
846	Si-N	Elongation	[5]
956	Si-O	Elongation	[32]
1177	N-H	Déformation	[43]
2202	Si-H	Elongation	[32]
3367	N-H	Elongation	[2]

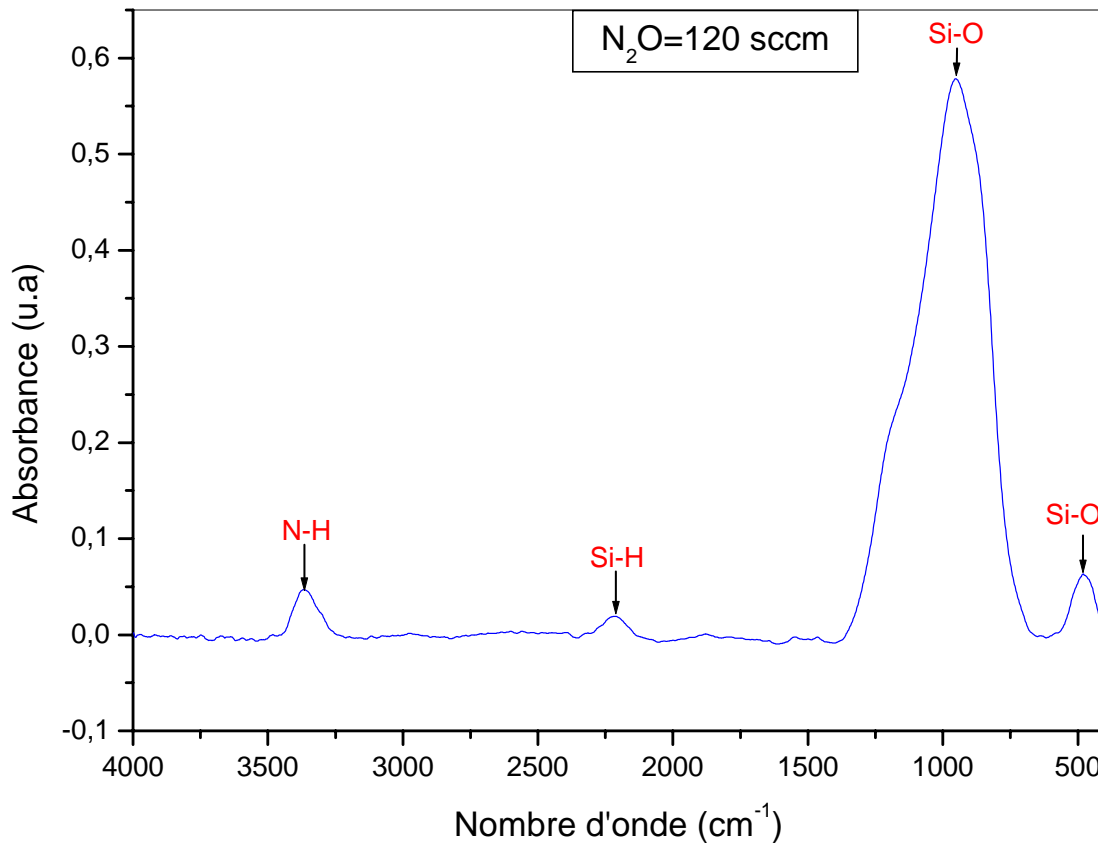
**Tableau. III.5 :** Assignment des liaisons observées dans le film  $SiO_xN_y$  ( $N_2O = 75$  sccm).

### 2.6. $N_2O = 120$ sccm :

La figure (III.10) représente le spectre infrarouge de film  $SiO_xN_y$  obtenu à 120 sccm de  $N_2O$ . Ce spectre contient plusieurs bandes d'absorption :

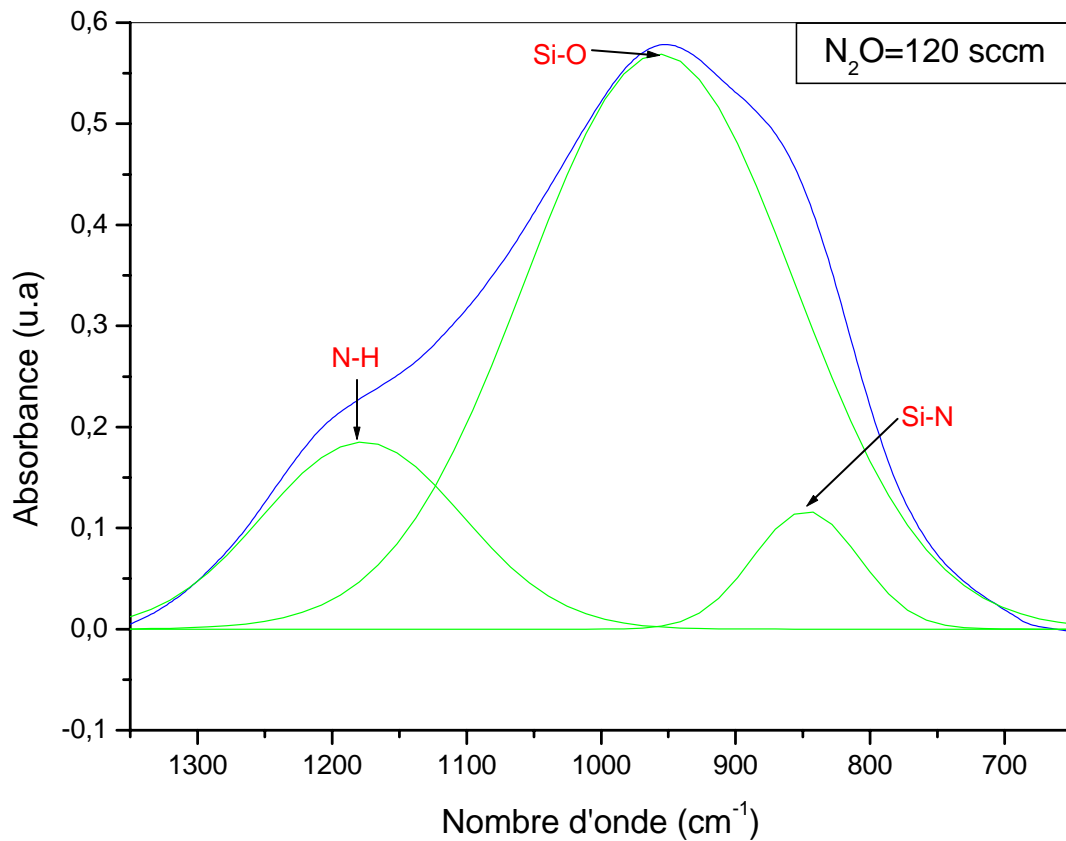
- Deux bandes liées aux liaisons Si-O, à 480 et 958  $cm^{-1}$ .
- Une bande liée à la liaison Si-H, à 1177  $cm^{-1}$ .
- Une bande liée à la liaison N-H, à 3367  $cm^{-1}$ .

Nous remarquons, d'après cette figure, deux légères déformations du pic principal Si-O situé à 958  $cm^{-1}$ . Ceci peut être expliqué par la présence d'une quantité importante d'oxygène dans le plasma.



**Fig. III.10 :** Spectre d'absorption en infrarouge de  $SiO_xN_y$  ( $N_2O = 120$  sccm).

Pour mieux illustrer l'effet du taux d'oxygène sur la composition des films  $SiO_xN_y$  et sur les déformations du pic Si-O, il faut faire une déconvolution gaussienne de l'absorbance mesurée dans l'intervalle allant de 650  $cm^{-1}$  à 1350  $cm^{-1}$ . Pour cela, nous avons utilisé trois bandes gaussiennes. Le résultat de cette opération est représenté sur la figure (III.11).



**Fig. III.11 :** Déconvolution gaussienne de l'absorbance mesurée de 650 à 1350  $cm^{-1}$  ( $N_2O=120$  sccm).

Sur cette figure, on remarque trois pics obtenus par la déconvolution, un pic lié à la liaison Si-O et l'apparition de deux autres pics situés à 848 et 1177  $cm^{-1}$  liés aux liaisons Si-N et N-H respectivement.

Les différentes liaisons chimiques détectées sur les spectres infrarouges des deux figures (III.10 et III.11), sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Nombre d'onde ( $cm^{-1}$ )	Assignment	Mode de vibration	Références
480	Si-O	Rotation	[5]
848	Si-N	Elongation	[45]
958	Si-O	Elongation	[32]
1177	N-H	Déformation	[43]
2216	Si-H	Elongation	[43]
3367	N-H	Elongation	[5]

**Tableau. III.6 :** Assignment des liaisons observées dans le film  $SiO_xN_y$  ( $N_2O = 120$  sccm).

### 2.7. $N_2O = 150$ sccm :

Dans ce cas, on obtient un film mince d'oxynitride de silicium riche en oxygène. L'oxygène est incorporé dans le film mince à partir du haut débit de protoxyde d'azote ( $N_2O = 150$  sccm). Le spectre infrarouge est illustré sur la figure (III.12). Ce spectre contient plusieurs bandes d'absorption :

- Deux bandes liées aux liaisons Si-O, à 476 et 964  $cm^{-1}$ .
- Une bande liée à la liaison Si-H, à 2216  $cm^{-1}$ .
- Une bande liée à la liaison N-H, à 3367  $cm^{-1}$ .

Sur cette figure, on remarque deux légères déformations du pic principal Si-O situé à 964  $cm^{-1}$  pour un fort pourcentage d' $N_2O = 150$  sccm. Cette remarque peut être expliquée par la présence d'une quantité importante de l'oxygène dans le plasma.

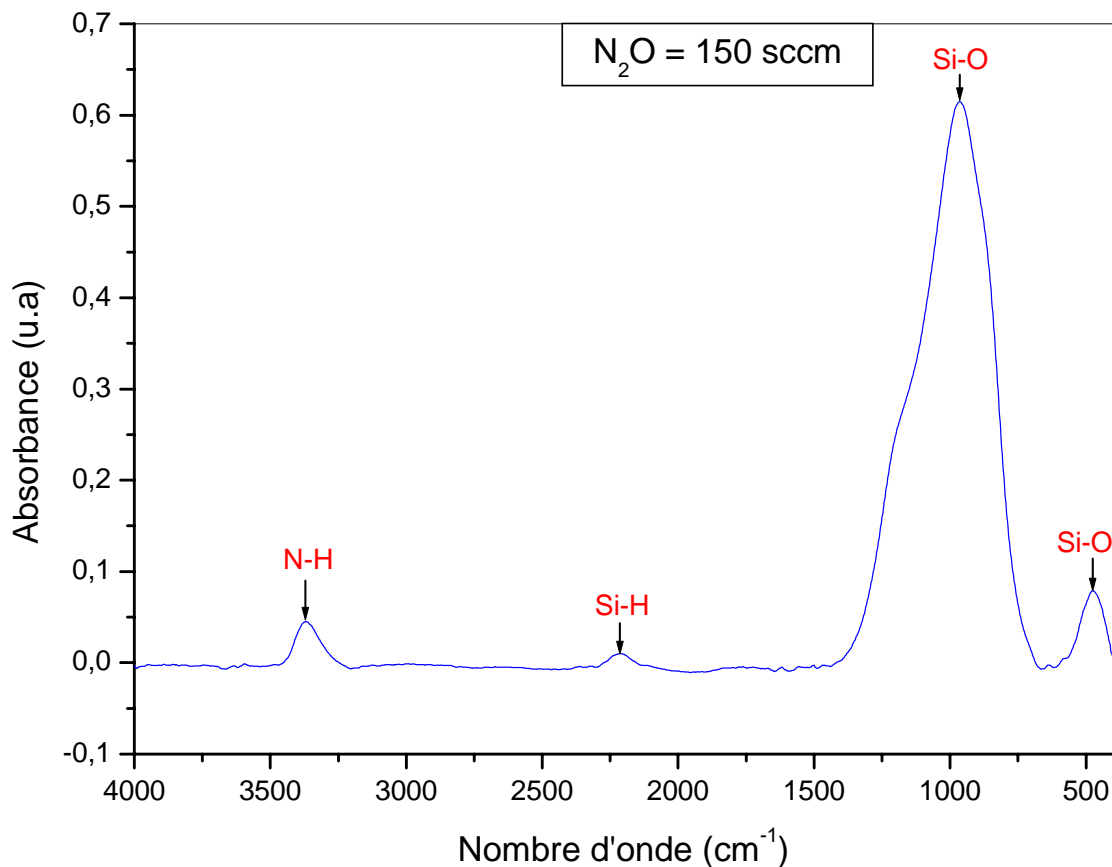
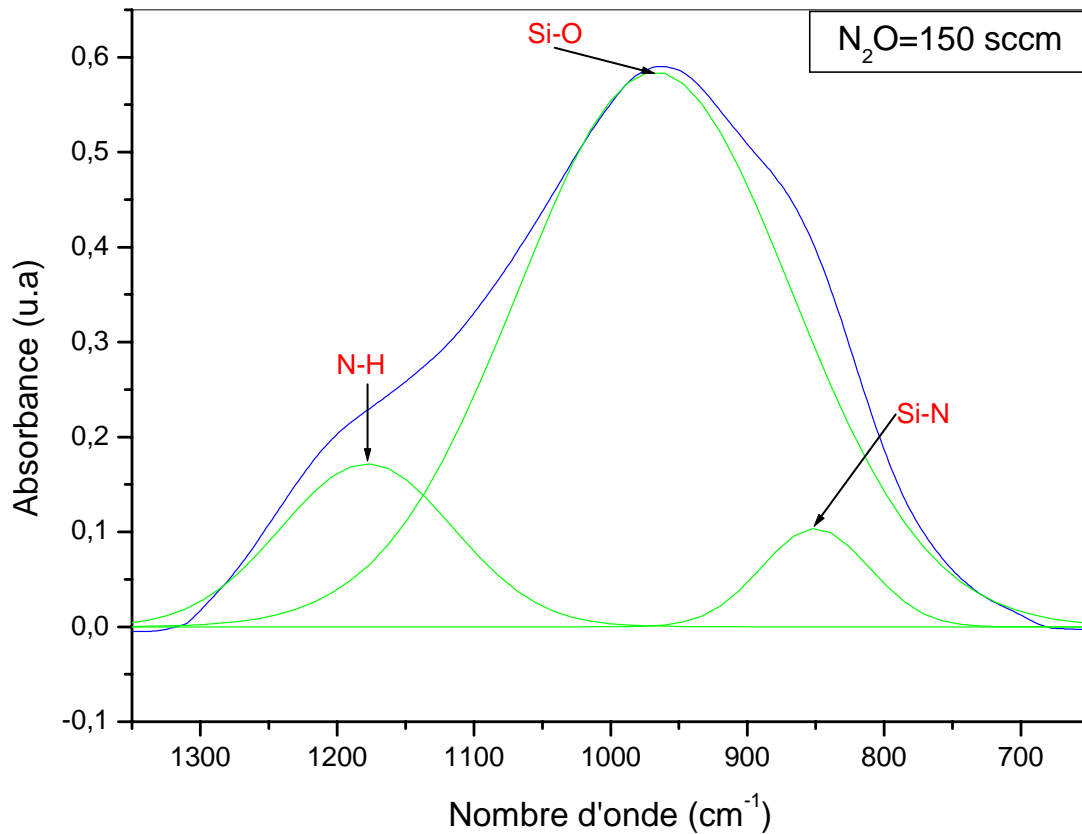


Fig. III.12 : Spectre d'absorption en infrarouge de  $SiO_xN_y$  ( $N_2O = 150$  sccm).

Pour mieux montrer l'effet du taux d'oxygène sur la composition des films  $SiO_xN_y$  et sur les déformations du pic Si-O, il faut déconvoluer la bande qui s'étend de  $650\text{ cm}^{-1}$  à  $1350\text{ cm}^{-1}$  en un ensemble de gaussiennes. La figure (III.13) représente le résultat de la déconvolution.



**Fig. III.13 :** Déconvolution gaussienne de l'absorbance mesurée de  $650$  à  $1350\text{ cm}^{-1}$  ( $N_2O=150\text{ sccm}$ ).

Sur cette figure, nous observons l'apparition de deux bandes liées aux liaisons Si-N et N-H situés respectivement vers  $850$  et  $1178\text{ cm}^{-1}$ , et une bande liée à la liaison Si-O située autour de  $964\text{ cm}^{-1}$ .

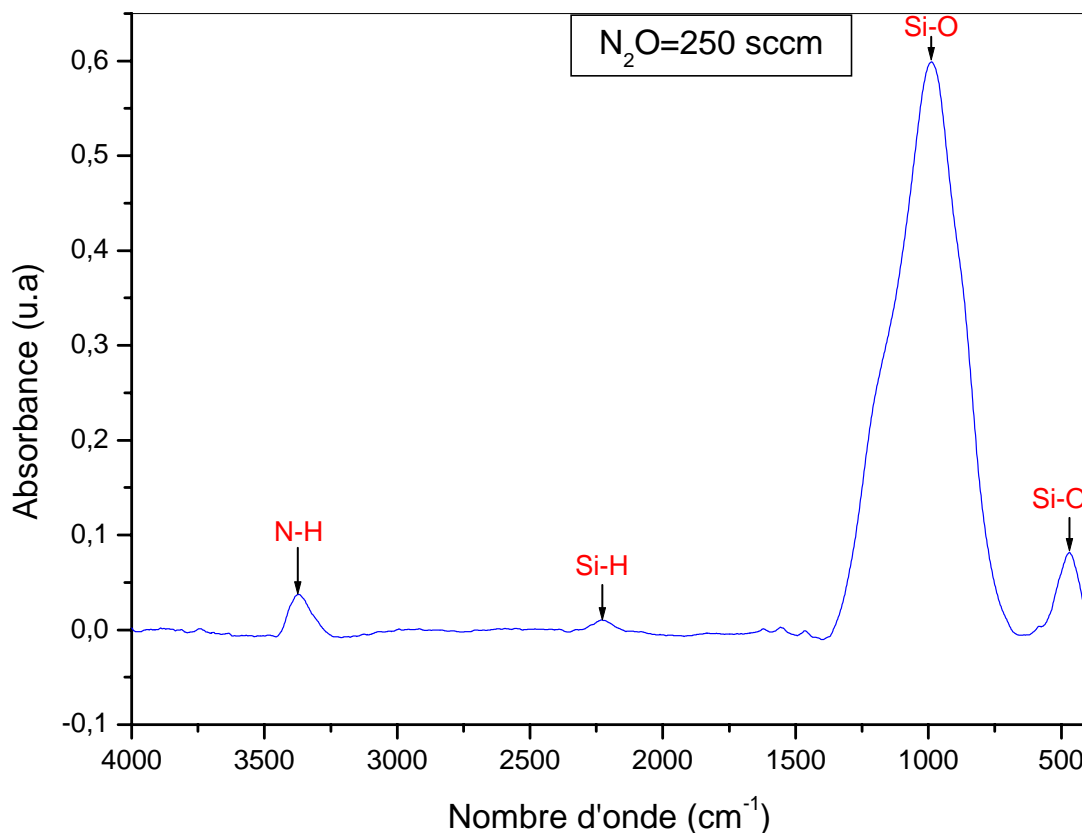
Les différentes liaisons chimiques identifiées sur le spectre infrarouge sont regroupées dans le tableau (III.7).

Nombre d'onde ( $cm^{-1}$ )	Assignment	Mode de vibration	Références
476	Si-O	Rotation	[5]
850	Si-N	Elongation	[45]
964	Si-O	Elongation	[32]
1178	N-H	Déformation	[46]
2216	Si-H	Elongation	[43]
3367	N-H	Elongation	[2]

**Tableau. III.7 :** *Assignment des liaisons observées dans le film  $SiO_xN_y$  ( $N_2O = 150$  sccm).*

### 2.8. $N_2O = 250$ sccm :

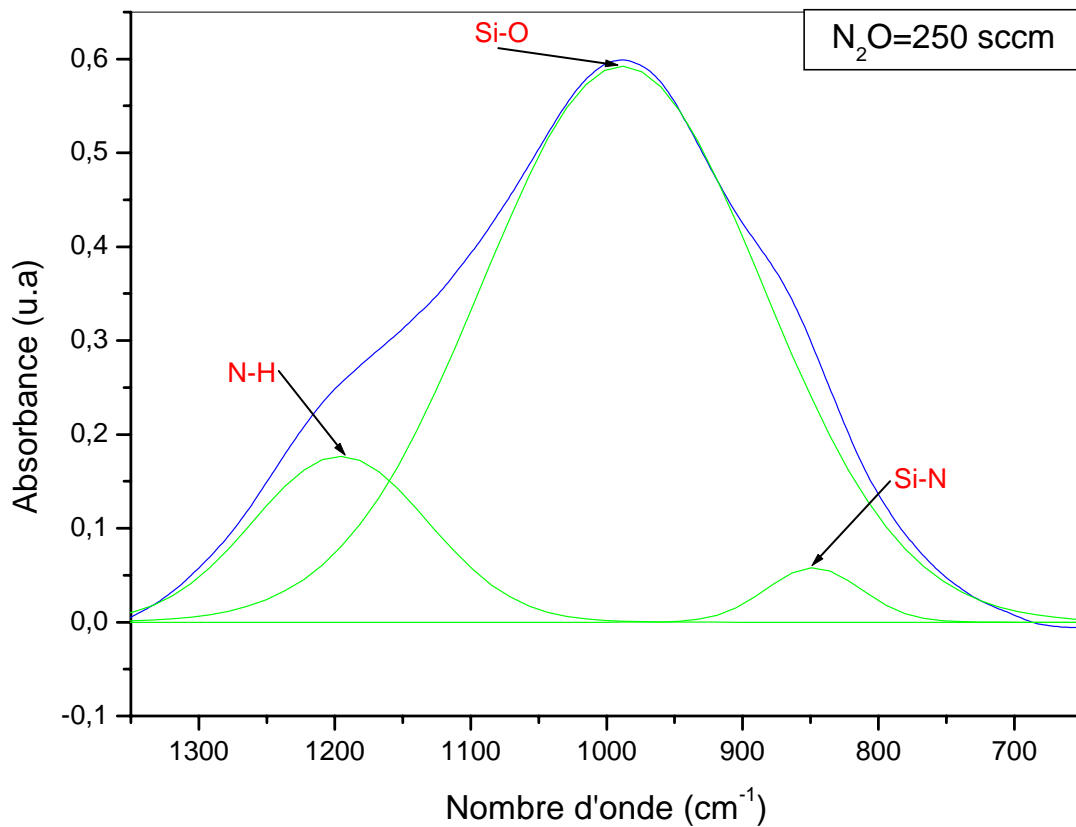
Sous un haut débit de protoxyde d'azote ( $N_2O = 250$  sccm), on obtient un film mince d'oxynitride de silicium très riche en oxygène et à faible concentration d'azote. Le spectre infrarouge est représenté sur la figure (III.14).



**Fig. III.14 :** *Spectre d'absorption en infrarouge de  $SiO_xN_y$  ( $N_2O = 250$  sccm).*

On observe sur cette figure deux légères déformations du grand pic Si-O situé à  $989\text{ cm}^{-1}$  pour un très fort pourcentage de protoxyde d'azote ( $N_2O = 250\text{ sccm}$ ). Ceci peut être expliqué par la présence d'une quantité très importante de l'oxygène dans le plasma. Les autres pics détectés N-H, Si-H et Si-O prend les mêmes positions par rapport au ceux détectés dans le spectre du cas précédent (figure III.12).

Pour mieux visualiser l'effet du taux d'oxygène sur la composition des films  $SiO_xN_y$  et sur les déformations du grand pic Si-O, nous avons procédé à la décomposition de la bande qui s'étend de  $650$  à  $1350\text{ cm}^{-1}$  en un ensemble de gaussiennes. Nous représentons le résultat de la déconvolution gaussienne sur la figure (III. 15).



**Fig. III.15 :** Déconvolution gaussienne de l'absorbance mesurée de  $650$  à  $1350\text{ cm}^{-1}$  ( $N_2O=250\text{ sccm}$ ).

Nous remarquons, d'après cette figure, trois pics par décomposition Si-O et l'apparition des deux liaisons N-H et Si-N au voisinage de  $1196$  et de  $848\text{ cm}^{-1}$ .

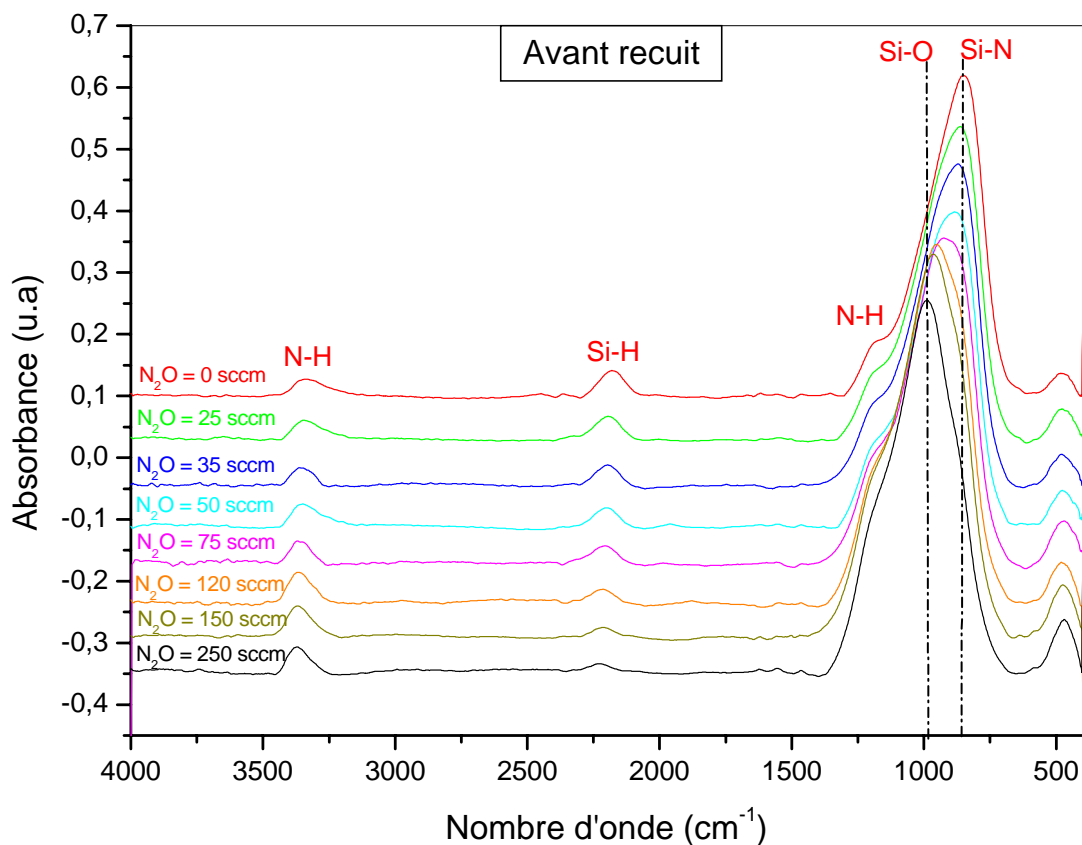
Les différentes liaisons chimiques identifiées sur le spectre infrarouge de film  $SiO_xN_y$  sont représentées sur le tableau (III.8) :

Nombre d'onde ( $cm^{-1}$ )	Assignment	Mode de vibration	Références
469	Si-O	Rotation	[43]
848	Si-N	Elongation	[5]
989	Si-O	Elongation	[47]
1196	N-H	Déformation	[48]
2228	Si-H	Elongation	[43]
3371	N-H	Elongation	[43]

**Tableau. III.8 :** Assignment des liaisons observées dans le film  $SiO_xN_y$  ( $N_2O = 250$  sccm).

### 3. COMPARAISON ENTRE LES DIFFERENTS SPECTRES :

La figure (III. 16) présente une superposition des spectres infrarouges des films minces  $SiO_xN_y$  déposés à différents taux d'oxygène de 0 sccm à 250 sccm.



**Fig. III.16 :** Superposition des spectres infrarouges des films déposés à différents taux d'oxygène.



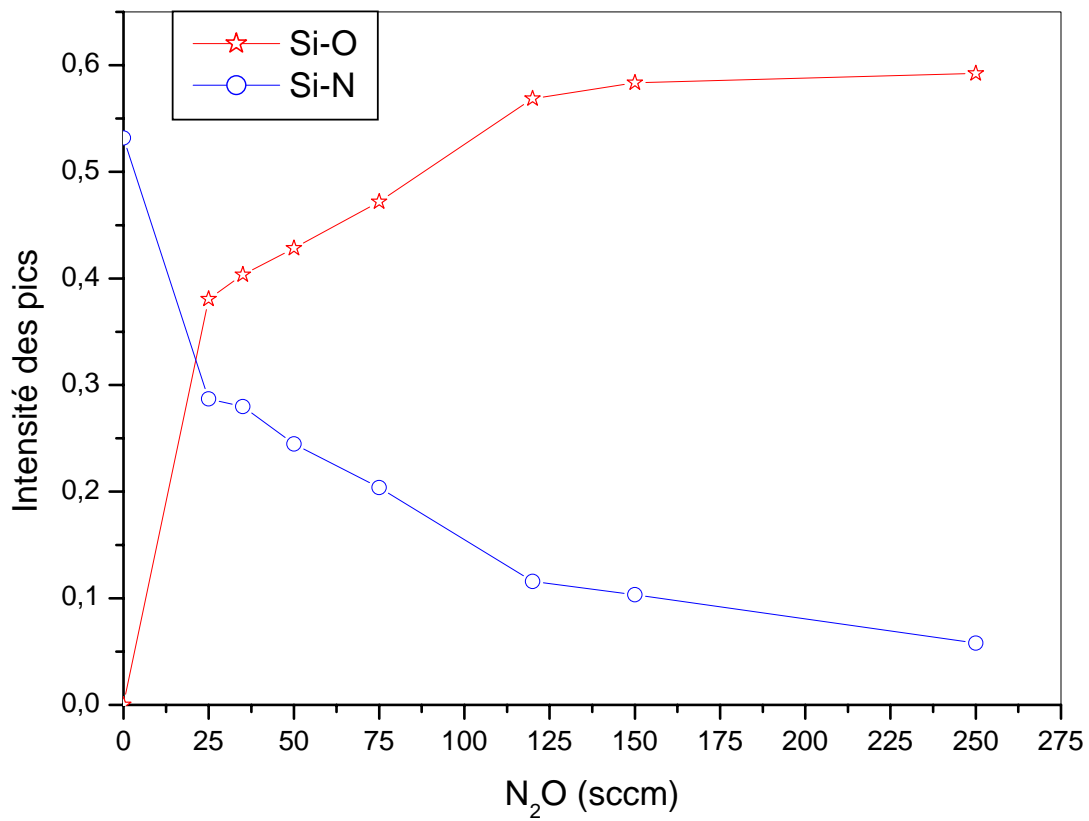
Nous remarquons, d'après cette figure, pour un débit de  $N_2O$  inférieur à 75 sccm, le grand pic d'absorption des différents spectres infrarouges correspondant à la liaison Si-N. Ceci nous permet de supposer que les films élaborés sont de type nitrure. Par contre, pour un débit de  $N_2O$  égale ou supérieur à 75 sccm, le grand pic d'absorption des différents spectres infrarouges correspondant à la liaison Si-O. Ceci nous permet de dire que les films élaborés sont de type oxynitrure de silicium [5].

Nous observons également un léger accroissement progressif de l'intensité du pic relatif à la liaison N-H en fonction de l'augmentation du débit de  $N_2O$ . Ceci peut être traduit par la décroissance progressive sur l'intensité du pic Si-H.

De plus, le pic principal des spectres infrarouges se déplace vers les grands nombres d'ondes quand le taux d'oxygène augmente. Par exemple pour un débit de protoxyde d'azote de 75 sccm, le nombre d'onde du pic relatif à la liaison Si-O en mode de vibration d'élongation est  $956\text{ cm}^{-1}$ . Ce nombre se déplace vers  $989\text{ cm}^{-1}$  pour un débit de protoxyde d'azote de 250 sccm. Ce comportement peut être expliqué par la substitution progressive des atomes d'azote par des atomes plus électronégatifs d'oxygène.

La figure (III.17) représente la variation de l'intensité des pics relatifs aux liaisons Si-O et Si-N en fonction du débit d' $N_2O$ .

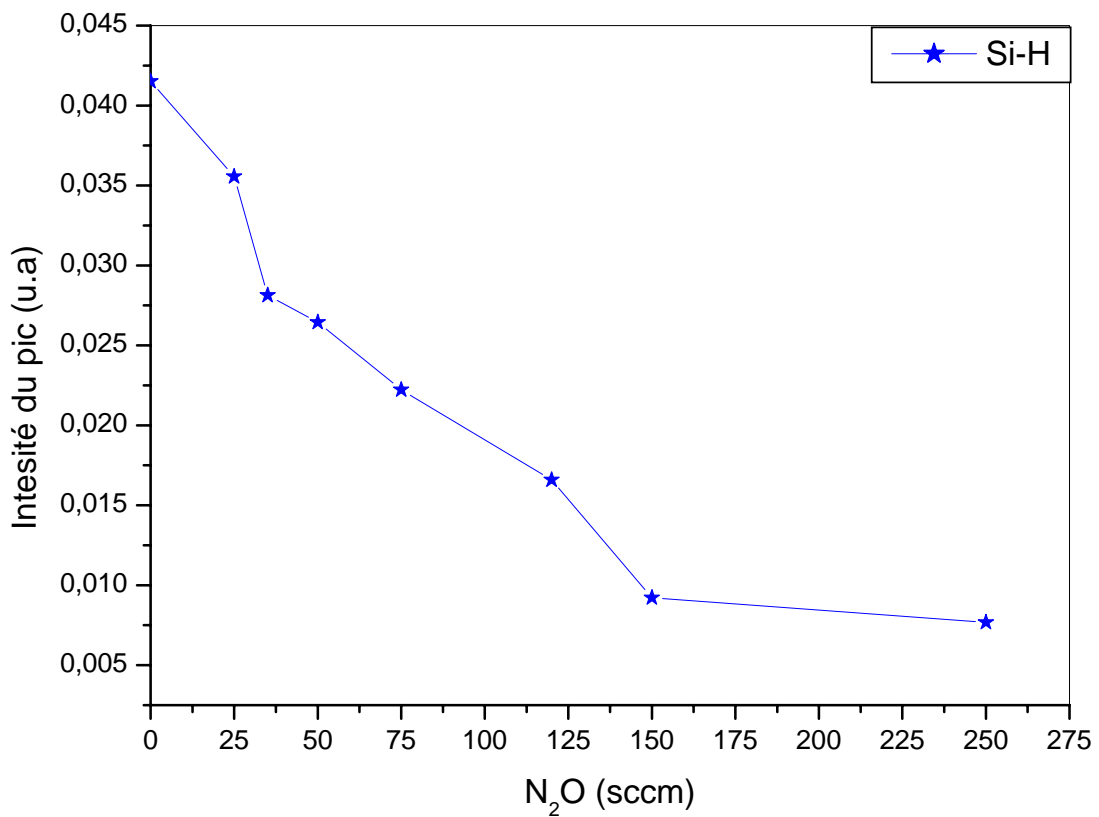
Nous remarquons une décroissance progressive de l'intensité du pic relatif à la liaison Si-N. Par contre, nous observons un accroissement progressif de l'intensité du pic relatif à la liaison Si-O. Ceci peut être expliqué par la substitution croissante des atomes d'azote par les atomes d'oxygène.



**Fig. III. 17 :** Variation de l'intensité des pics relatifs aux liaisons Si-O et Si-N en fonction du taux d'oxygène dans les films  $SiO_xN_y$ .

La variation de l'intensité du pic relatif à la liaison Si-H en fonction du taux d'oxygène est illustrée sur la figure (III.18).

Nous observons, une décroissance progressive de l'intensité du pic relatif à la liaison Si-H. Ceci peut être expliqué par la substitution croissante des atomes d'hydrogène par les atomes d'oxygène.



**Fig. III. 18 :** Variation de l'intensité du pic relatif à la liaison Si-H en fonction du taux d'oxygène dans les films  $SiO_xN_y$ .

## 5. CONCLUSION :

L'injection de l'oxygène à travers le protoxyde d'azote ( $N_2O$ ) pendant l'élaboration des films minces d'oxynitride de silicium par la technique PECVD a permis d'obtenir des films d'une composition chimique très différente, c'est-à-dire allant d'une composition chimique proche de nitrure de silicium à celle d'oxynitride de silicium très riche en oxygène. Les résultats montrent que les films  $SiO_xN_y$  sont obtenus à partir d'un débit de protoxyde d'azote supérieur ou égale à 75 sccm. Par contre, les films de nitrure de silicium sont obtenus pour un débit de protoxyde d'azote inférieur à 75 sccm.

La concentration de l'oxygène augmente dans les films avec l'augmentation du débit de protoxyde d'azote à cause de la substitution des atomes d'azote par les atomes d'oxygène. L'hydrogène est incorporé dans les films à partir des gaz réactifs ( $SiH_4$  et  $NH_3$ ) sous forme

des liaisons N-H et Si-H. La concentration de la liaison Si-H diminue dans les films de  $SiO_xN_y$ , avec l'élévation du taux d'oxygène à cause de la substitution des atomes d'hydrogène par les atomes d'oxygène.

# **CHAPITRE IV :**

## **INFLUENCE DU RECUIT SUR LES LIAISONS CHIMIQUES DES FILMS DE $\text{SiO}_x\text{N}_y$**

# IV. INFLUENCE DU RECUIT SUR LES LIAISONS CHIMIQUES DES FILMS DE $\text{SiO}_x\text{N}_y$

## 1. INTRODUCTION :

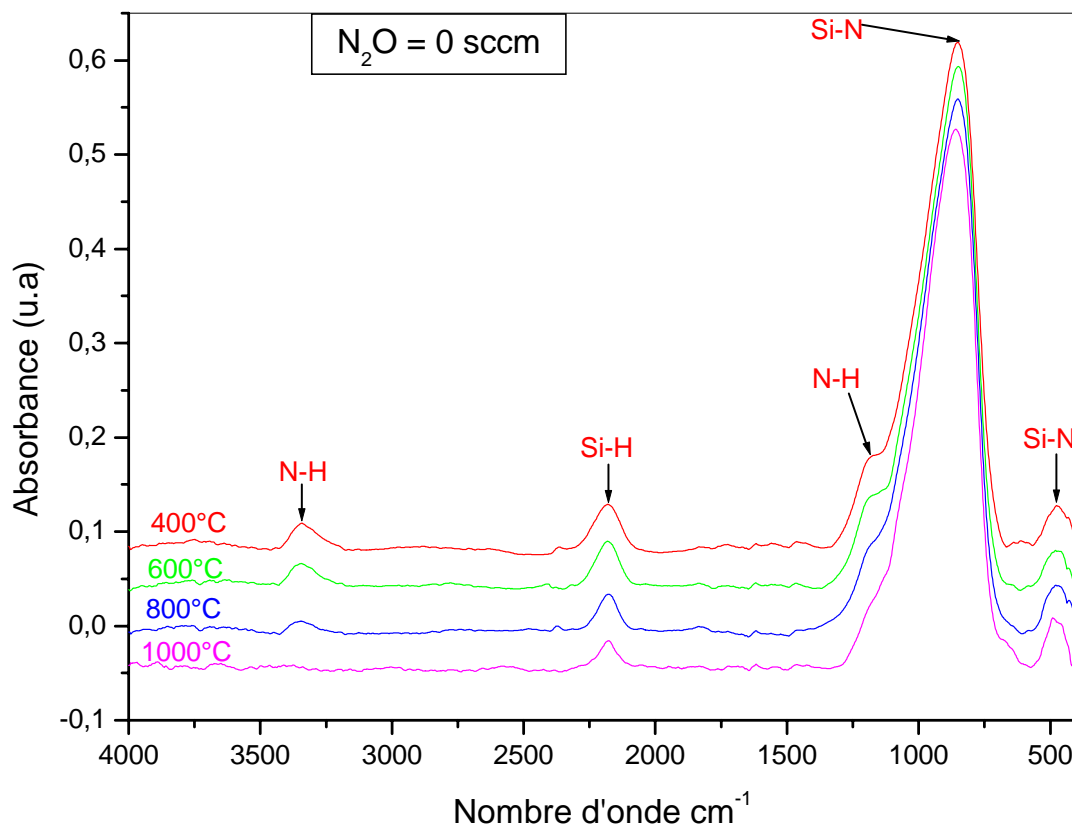
Dans ce chapitre, nous étudions l'influence du traitement thermique sur les liaisons chimiques des différents films minces d'oxynitride de silicium ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ) (de procédé (1) jusqu'au procédé (8)). Pour aboutir cet objectif, nous avons effectué des recuits thermiques à divers températures dans un four de type *CARBOLITE MTF 12/38/ 250*. Des mesures par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) sont effectuées sur ces films. Les spectres enregistrés sont traités par deux logiciels (OMNIC et ORIGIN).

## 2. EFFET DU TRAITEMENT THERMIQUE SUR LES LIAISONS CHIMIQUES DES FILMS DE $\text{SiO}_x\text{N}_y$ :

### 2.1. $\text{N}_2\text{O} = 0 \text{ sccm}$ :

La figure (IV.1) représente une superposition des différents spectres infrarouges après traitements thermiques réalisés à différentes températures allant de 400°C à 1000°C.

Sur cette figure, on observe une diminution progressive des pics relatifs aux liaisons liées à l'atome d'hydrogène. Ceci peut être expliqué par l'affaiblissement progressif des liaisons hydrogénées. Sous une haute température de recuit (1000°C), le pic relatif à la liaison N-H est disparu. On peut expliquer ceci par la rupture globale des liaisons N-H.

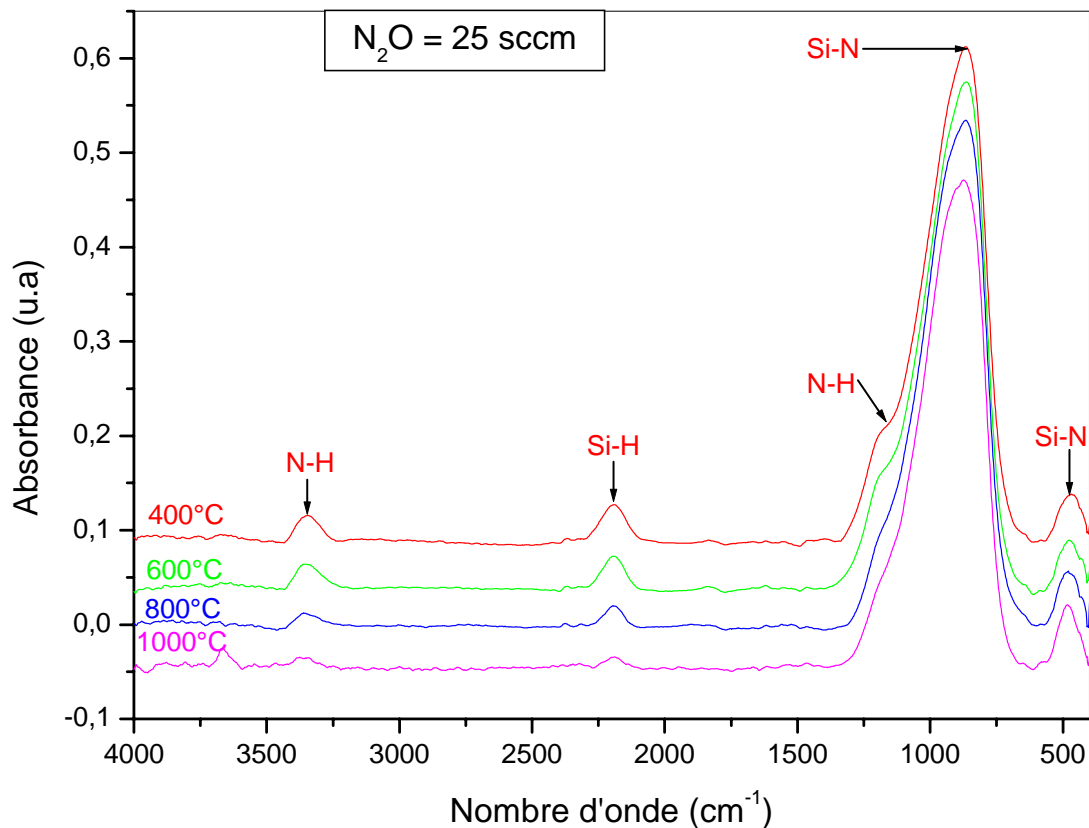


**Fig. IV.1 :** *Superposition des spectres infrarouges de nitrure ( $N_2O = 0$  sccm) à divers recuits thermiques.*

## 2.2. $N_2O = 25$ sccm :

Nous représentons sur la figure (IV.2) une superposition des différents spectres infrarouges après traitements thermiques réalisés sur les films minces d'oxynitrure de silicium ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ) pour un taux de  $N_2O = 25$  sccm.

Nous remarquons une diminution progressive de l'intensité des pics des liaisons hydrogénées (N-H, Si-H) en mode de vibration d'élongation jusqu'à sa disparition totale, sous une température de recuit de 1000 °C. Ceci peut être expliqué par un affaiblissement progressif de ces liaisons, avec l'élévation de la température de recuit. Les résultats montrent aussi une légère décroissance de l'intensité du pic relatif à la liaison N-H en mode de vibration de déformation, avec l'élévation de la température.

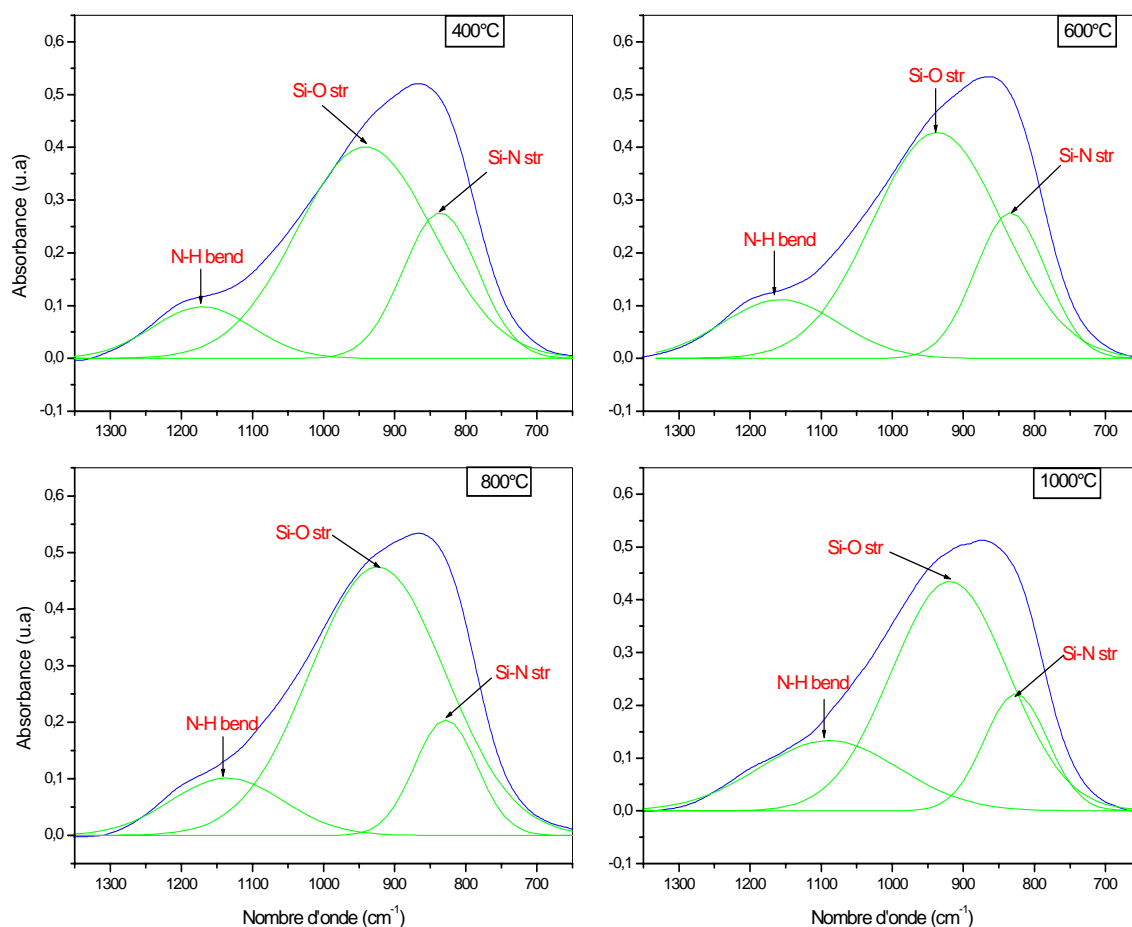


**Fig. IV.2** : Superposition des spectres infrarouges d'oxynitride ( $\text{N}_2\text{O} = 25 \text{ sccm}$ ) à divers recuits.

La figure (IV.3) représente la déconvolution gaussienne de l'absorbance mesurée dans un intervalle allant de  $650$  à  $1350 \text{ cm}^{-1}$  des films minces d'oxynitride de silicium pour différents recuits.

Nous remarquons une légère croissance de l'intensité du pic relatif à la liaison Si-O en mode de vibration d'élongation, avec l'élévation de la température de recuit. Par contre, une légère diminution de l'intensité du pic relatif à la liaison Si-N en mode de vibration d'élongation, est observée. Ceci peut être expliqué par la diffusion des atomes interstitiels d'oxygène vers les sites substitutionnels des atomes d'azote.



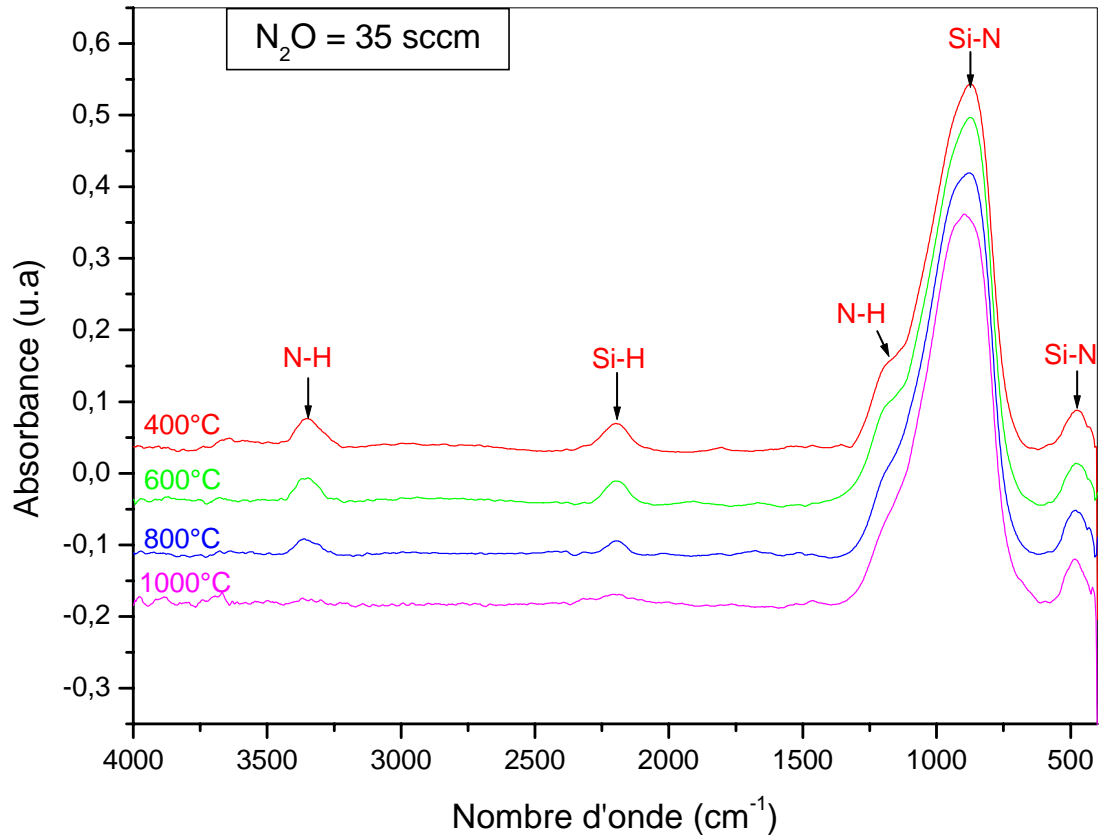


**Fig. IV.3 :** Déconvolution gaussienne de la bande qui s'étend de  $650$  à  $1350\text{ cm}^{-1}$  d'oxy-nitride à différents recuits thermiques pour un taux  $\text{N}_2\text{O} = 25\text{ sccm}$ .

### 2.3. $\text{N}_2\text{O} = 35\text{ sccm}$ :

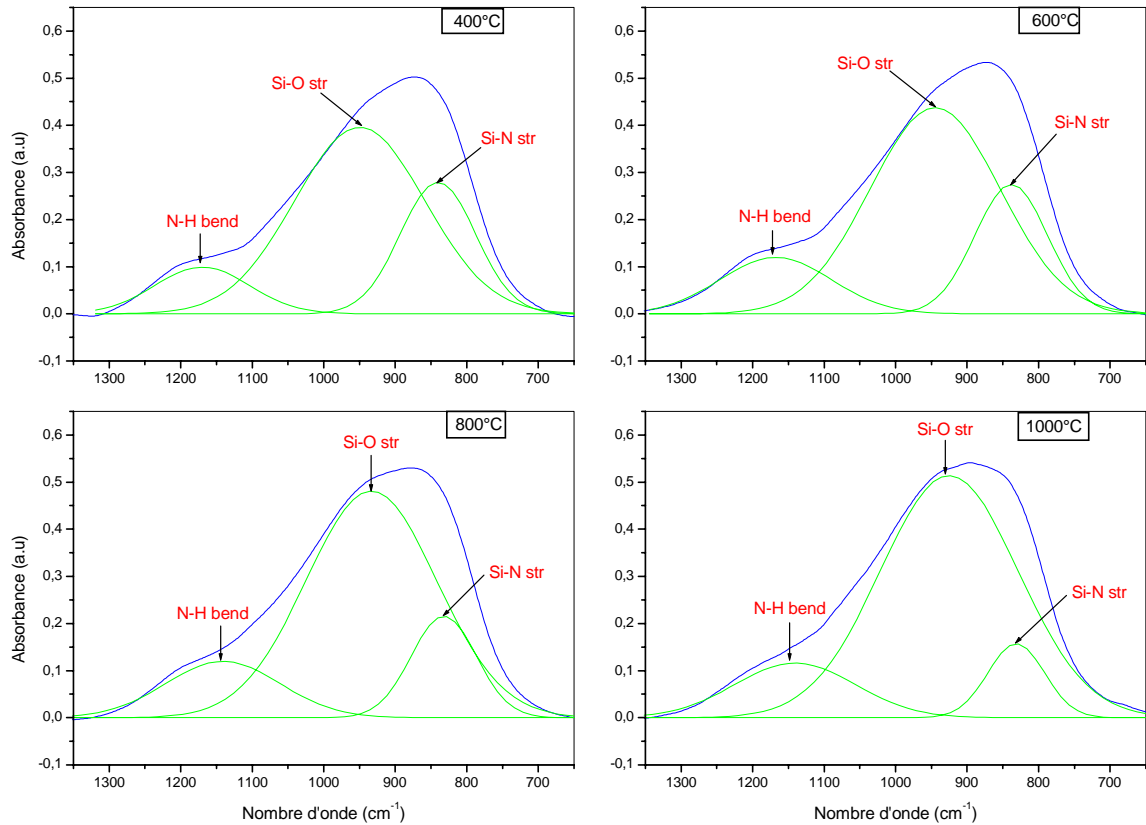
La figure (IV.4) représente une superposition des différents spectres infrarouges après les différents recuits réalisés sur les films minces d'oxy-nitride de silicium pour un taux  $\text{N}_2\text{O} = 35\text{ sccm}$ .

Les résultats montrent une diminution progressive des intensités des pics relatifs aux liaisons hydrogénées (N-H, Si-H), avec l'augmentation des températures de recuit (400, 600, 800 °C). Pour une haute température de recuit (1000°C), les deux pics des liaisons (N-H, Si-H) en mode de vibration d'élongation sont disparus. Ceci peut être expliqué par une rupture de ces liaisons à une température de 1000°C.



**Fig. IV.4 :** Superposition des spectres infrarouges d'oxynitride ( $\text{N}_2\text{O} = 35 \text{ sccm}$ ) à différents recuits thermiques.

La figure (IV.5) représente la déconvolution gaussienne de la région qui s'étend de 650 à 1350  $\text{cm}^{-1}$  de films minces d'oxynitride de silicium ( $\text{N}_2\text{O} = 35 \text{ sccm}$ ) à différents recuits. Cette figure montre une augmentation de l'intensité du pic relatif à la liaison Si-O en mode de vibration d'élongation, avec l'élévation de la température de recuit. Par contre on remarque une légère diminution de l'intensité du pic relatif à la liaison Si-N en mode de vibration d'élongation. Ceci peut être expliqué par la diffusion des atomes interstitiels d'oxygène vers les sites substitutionnels des atomes d'azote.



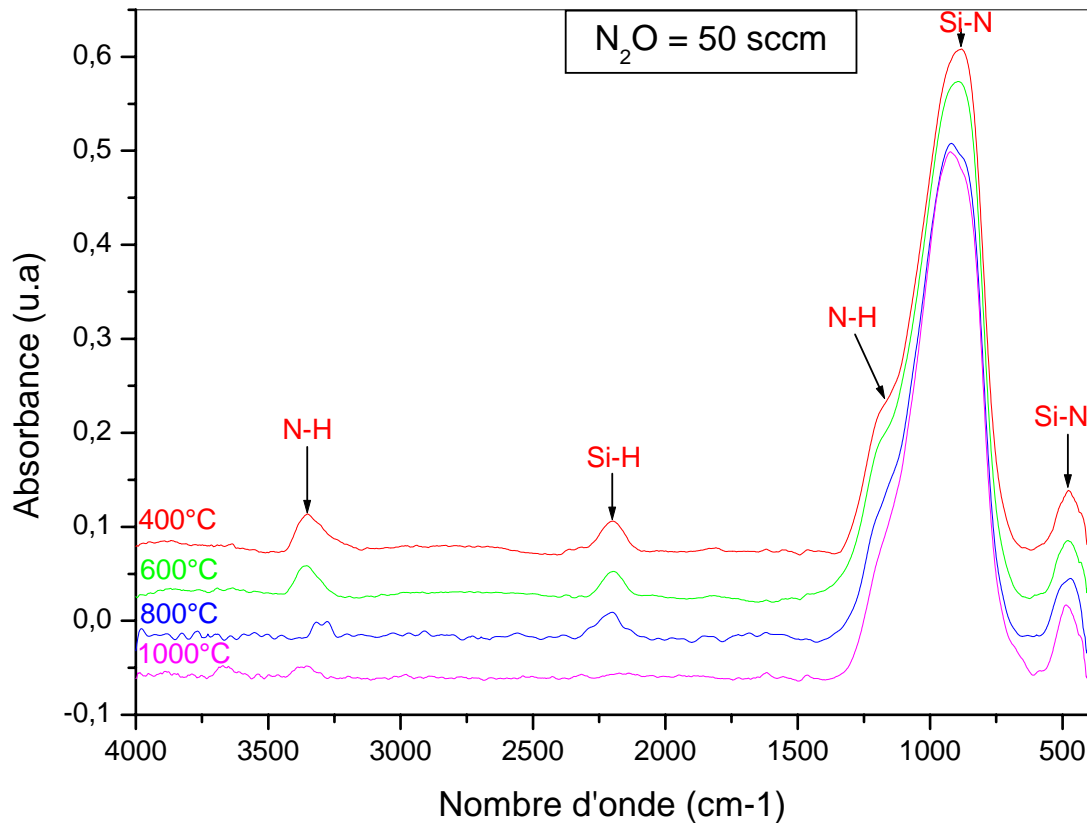
**Fig. IV.5 :** Déconvolution gaussienne de la bande qui s'étend de  $650$  à  $1350\text{ cm}^{-1}$  d'oxynitride à différents recuits pour un taux  $\text{N}_2\text{O} = 35\text{ sccm}$ .

#### 2.4. $\text{N}_2\text{O} = 50\text{ sccm}$ :

Nous représentons sur la figure (IV.6) une superposition des différents spectres infrarouges après les divers traitements thermiques réalisés sur les films minces d'oxynitride de silicium pour un taux de  $\text{N}_2\text{O} = 50\text{ sccm}$ .

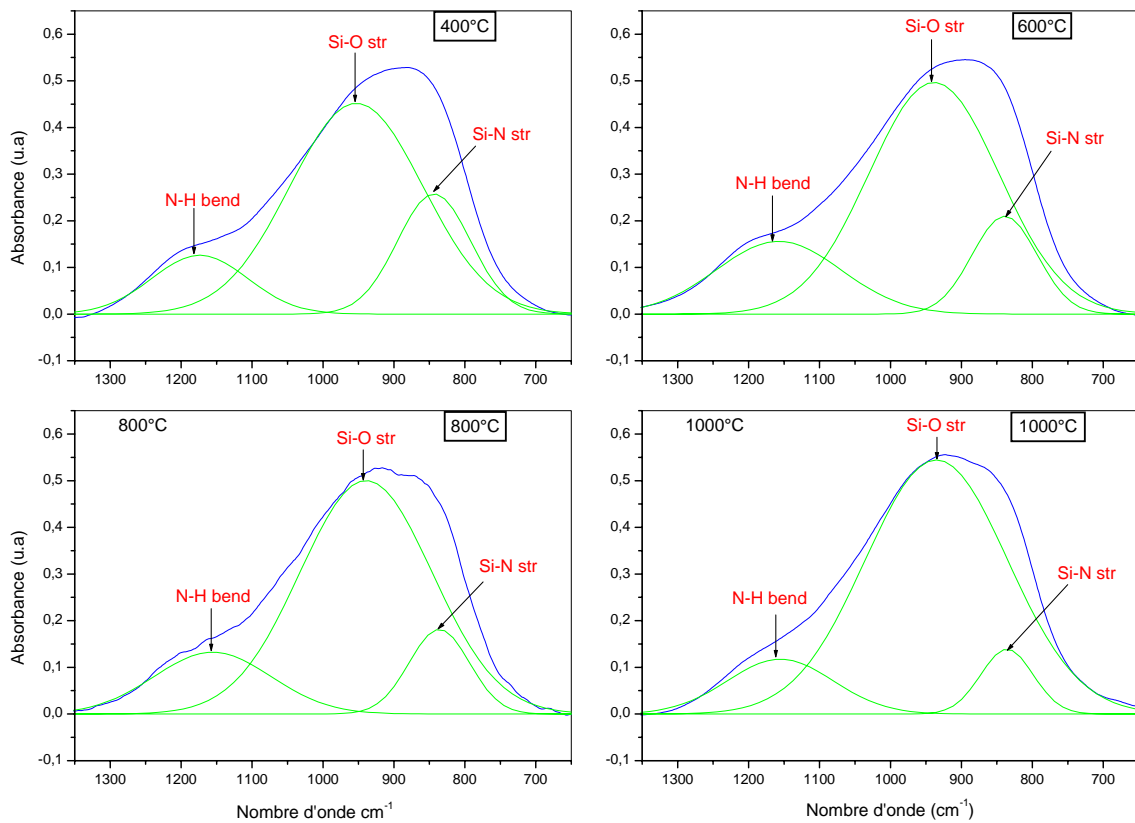
Les résultats montrent une décroissance progressive des intensités des pics relatifs aux liaisons N-H en mode de vibration d'élongation et de déformation, avec l'élévation de la température de recuit ( $400^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ ), pour une température de recuit de  $1000^\circ\text{C}$  les intensités de ces pics devient très faible. En effet, la disparition de ces pics nécessite une température de recuit plus élevée. Par contre on observe un affaiblissement progressif de l'intensité du pic relatif à la liaison Si-H en mode de vibration d'élongation jusqu'à sa disparition totale à une

température de  $1000^\circ\text{C}$ . Ce comportement peut être expliqué par une rupture de la liaison Si-H à haute température de recuit ( $1000^\circ\text{C}$ ).



**Fig. IV.6 :** Superposition des spectres infrarouges d'oxynitride ( $\text{N}_2\text{O} = 50 \text{ sccm}$ ) à différents traitements thermiques.

La déconvolution gaussienne de l'absorbance mesurée dans un intervalle qui s'étend de  $650$  à  $1350 \text{ cm}^{-1}$  de films minces d'oxynitride de silicium sous différentes températures de recuit est illustrée sur la figure (IV.7). Cette figure montre une augmentation de l'intensité du pic relatif à la liaison Si-O en mode de vibration d'élongation, avec la croissance de la température de recuit. Par contre une diminution de l'intensité du pic relatif à la liaison Si-N en mode de vibration d'élongation, est observée. Ceci peut être expliqué par la diffusion des atomes interstitiels d'oxygène vers les sites substitutionnels des atomes d'azote.

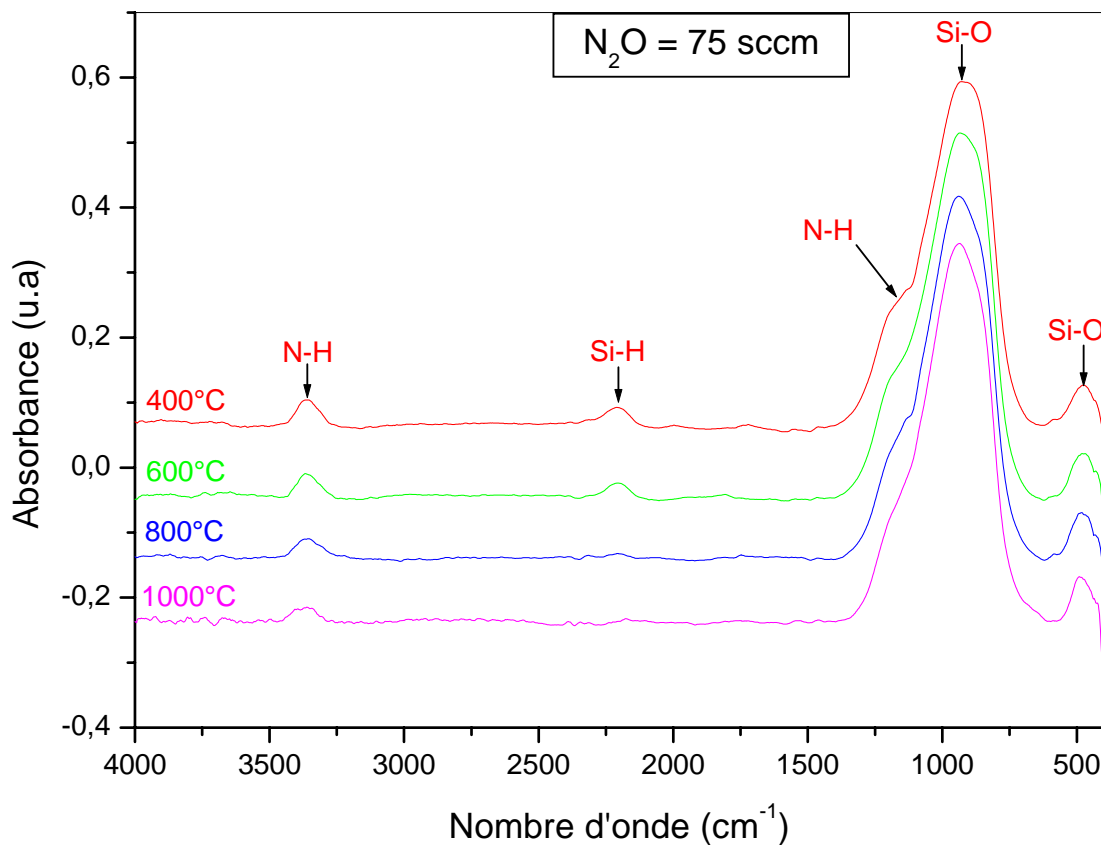


**Fig. IV.7 :** Déconvolution gaussienne de la bande qui s'étend de  $650$  à  $1350\text{ cm}^{-1}$  d'oxynitride à divers recuits thermiques pour un taux  $\text{N}_2\text{O} = 50\text{ sccm}$ .

### 2.5. $\text{N}_2\text{O} = 75\text{ sccm}$ :

Nous représentons sur la figure (IV.8) une superposition des différents spectres infrarouge à divers recuits ( $400^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$ ) réalisés sur les films minces d'oxynitride de silicium.

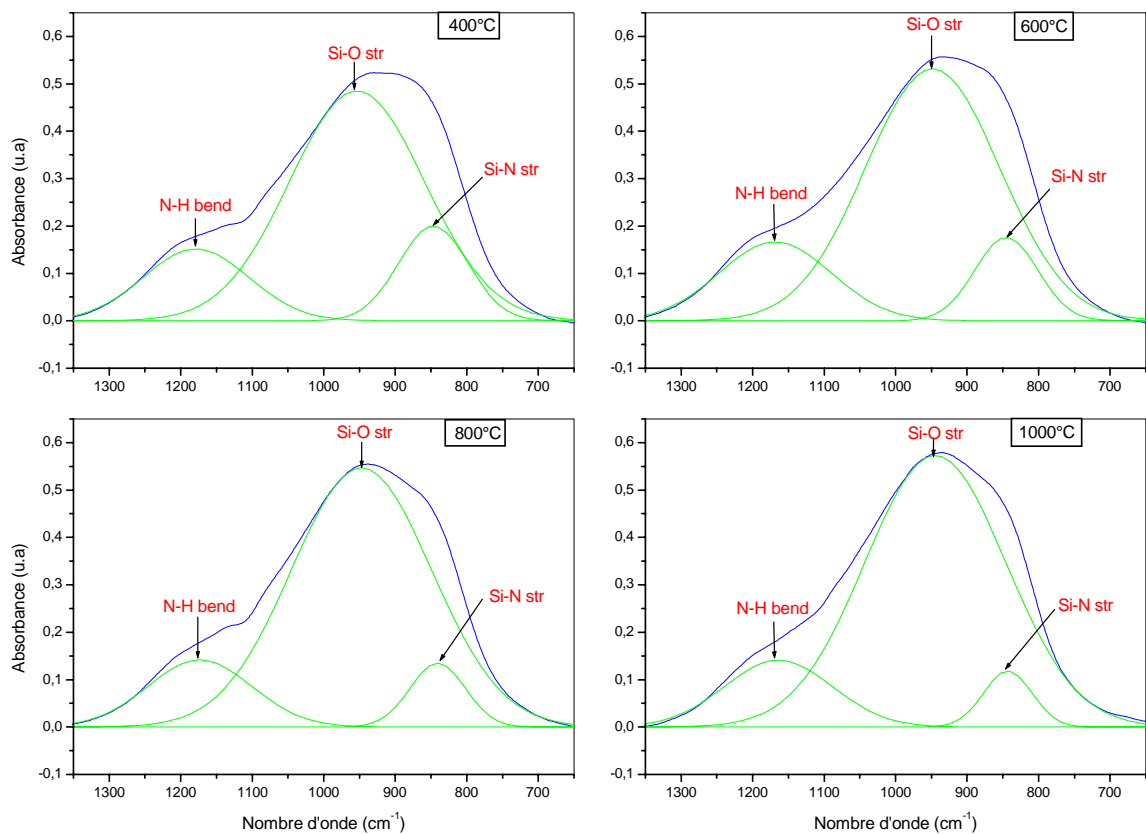
Dans ce cas, on remarque une diminution progressive de l'intensité du pic relatif à la liaison Si-H en mode de vibration d'élongation, avec l'augmentation de la température de recuit, jusqu'à la disparition totale de ce pic après une température de recuit de  $800^\circ\text{C}$ . Cette remarque peut être expliquée par une rupture des liaisons Si-H à une température de  $800^\circ\text{C}$ . De plus, ce type de liaisons est caractérisé par une faible force de liaison.



**Fig. IV.8 :** *Superposition des spectres infrarouges d'oxynitrure ( $N_2O= 75$  sccm) à divers recuits.*

On note une légère diminution de l'intensité du pic relatif à la liaison N-H en mode de vibration d'élongation. La rupture de la liaison nécessite probablement une température de recuit plus élevée. Il est à noter que la liaison N-H est plus forte que la liaison Si-H.

La figure (IV.9) représente la déconvolution gaussienne de la région qui s'étend de 650 à 1350  $\text{cm}^{-1}$  de films minces d'oxynitrure de silicium sous différentes températures de recuits. Cette figure montre une augmentation de l'intensité du pic relatif à la liaison Si-O en mode de vibration d'élongation, avec l'élévation des températures de recuits réalisés sur les films d'oxynitrure de silicium. D'autre part, nous remarquons une diminution de l'intensité du pic relatif à la liaison Si-N en mode de vibration d'élongation. Ceci peut être expliqué par la diffusion des atomes interstitiels d'oxygène vers les sites substitutionnels des atomes d'azote.



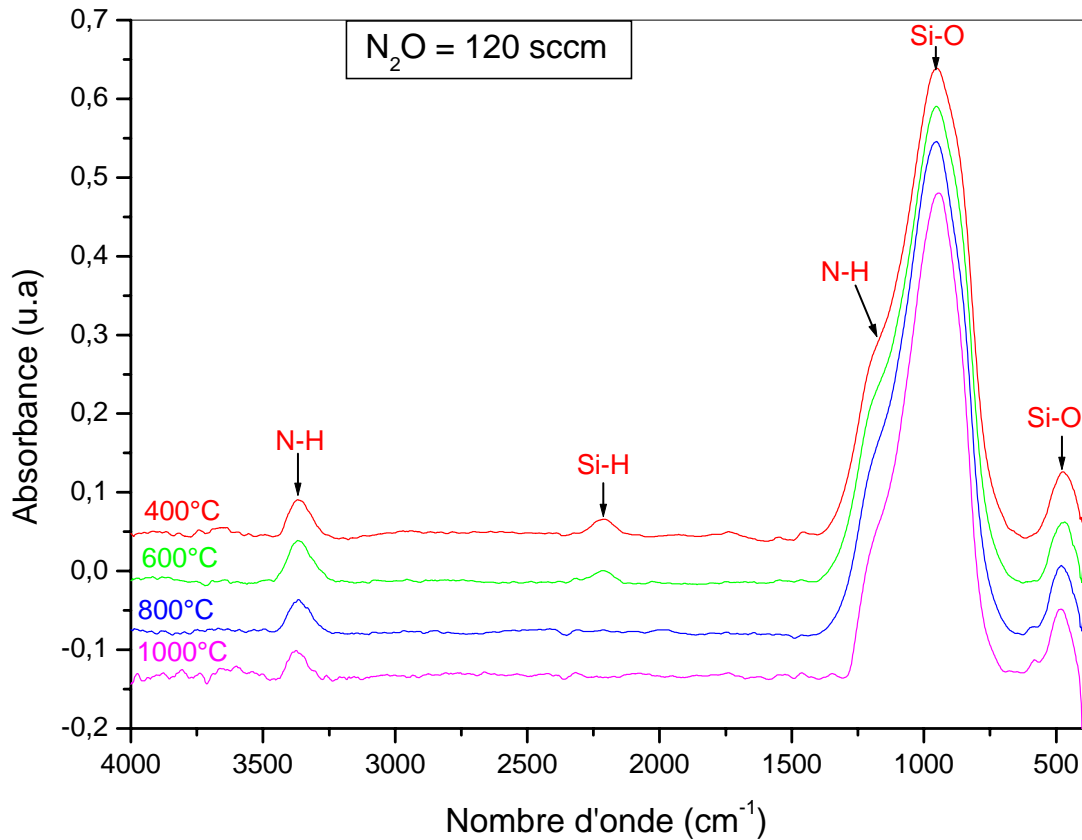
**Fig. IV.9 :** Déconvolution gaussienne de la bande qui s'étend de  $650$  à  $1350\text{ cm}^{-1}$  d'oxynitride sous différents recuits pour un taux  $\text{N}_2\text{O} = 75\text{ sccm}$ .

### 2.6. $\text{N}_2\text{O} = 120\text{ sccm}$ :

Les spectres infrarouges des différents traitements thermiques des films minces d'oxynitride de silicium sont représentés dans la figure (IV.10).

Les résultats montrent la rupture progressive de la liaison Si-H en mode de vibration d'élongation (caractérisée par une faible liaison chimique), avec l'augmentation de la température de recuit ( $400^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ ). Pour une température de recuit de  $800^\circ\text{C}$ , le pic de cette liaison est disparu.

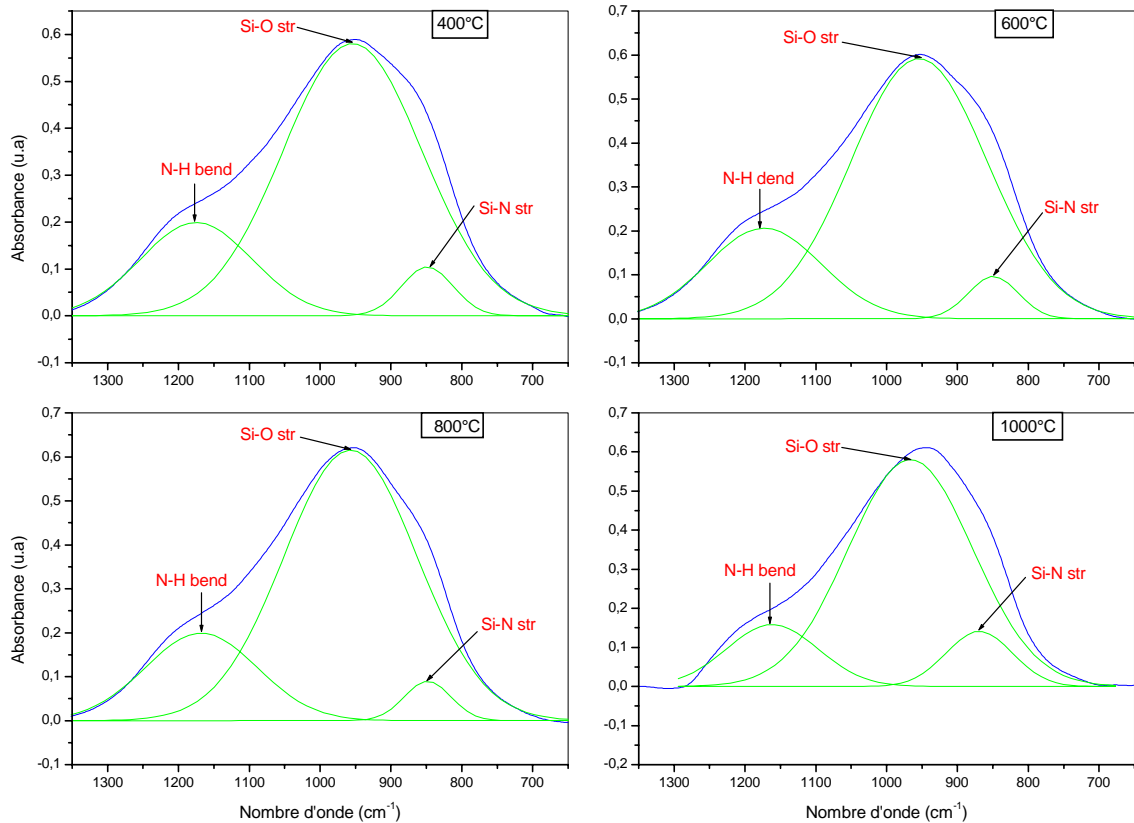
De plus, nous observons une légère décroissance de l'intensité des pics des liaisons N-H en mode de vibration d'élongation et de déformation. Ceci peut être expliqué par la nécessité probablement d'une température de recuit plus élevée. Car ce type des liaisons se caractérise par une forte liaison chimique.



**Fig. IV.10 :** Superposition des spectres infrarouges d'oxynitride ( $\text{N}_2\text{O} = 120 \text{ sccm}$ ) à divers recuits.

Nous représentons sur la figure (IV.11) la déconvolution gaussienne de la région qui s'étend de 650 à 1350  $\text{cm}^{-1}$  des films minces d'oxynitride de silicium à différents traitements thermiques.



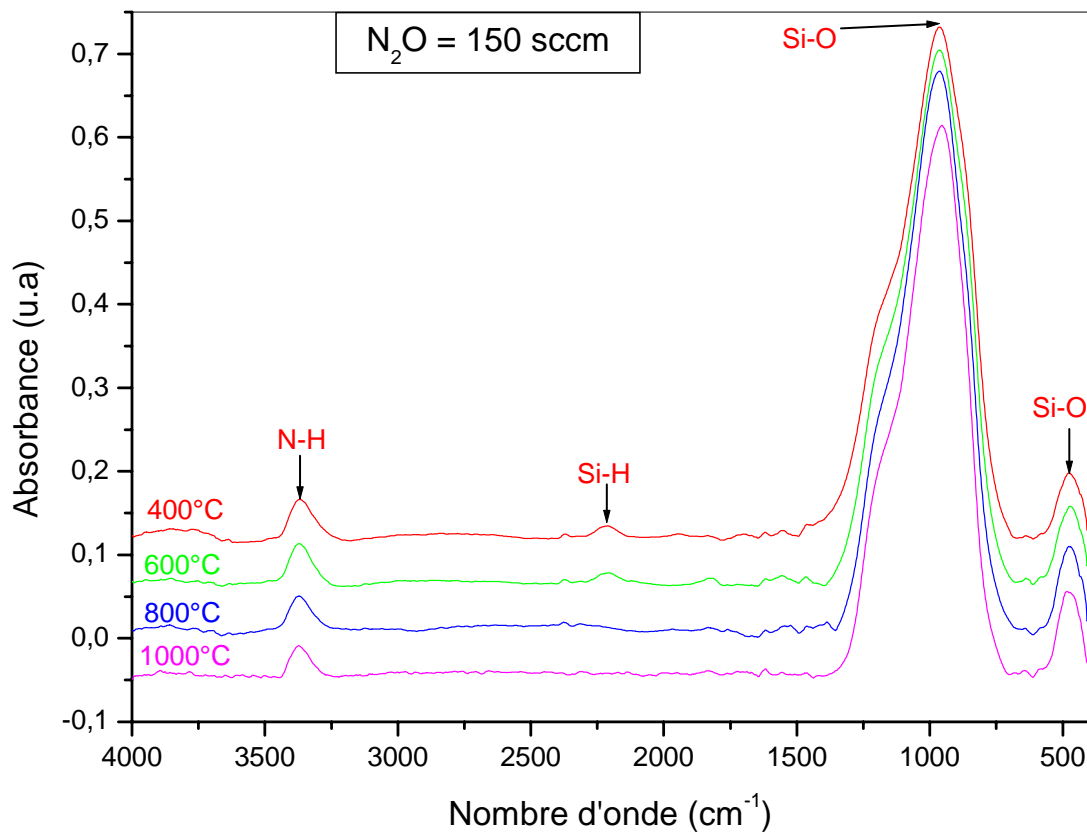


**Fig. IV.11 :** Déconvolution gaussienne de la bande qui s'étend de  $650$  à  $1350\text{ cm}^{-1}$  d'oxynitride à divers recuit pour un taux  $\text{N}_2\text{O} = 120\text{ sccm}$ .

### 2.7. $\text{N}_2\text{O} = 150\text{ sccm}$ :

La figure (IV.12) représente l'effet du traitement thermique sur les différentes liaisons chimiques des films minces d'oxynitride de silicium pour un taux de  $\text{N}_2\text{O} = 150\text{ sccm}$ . Les résultats montrent une légère décroissance progressive de l'intensité des deux pics relatifs aux liaisons N-H en mode de vibration d'élongation et de déformation, avec l'augmentation de la température de recuit.

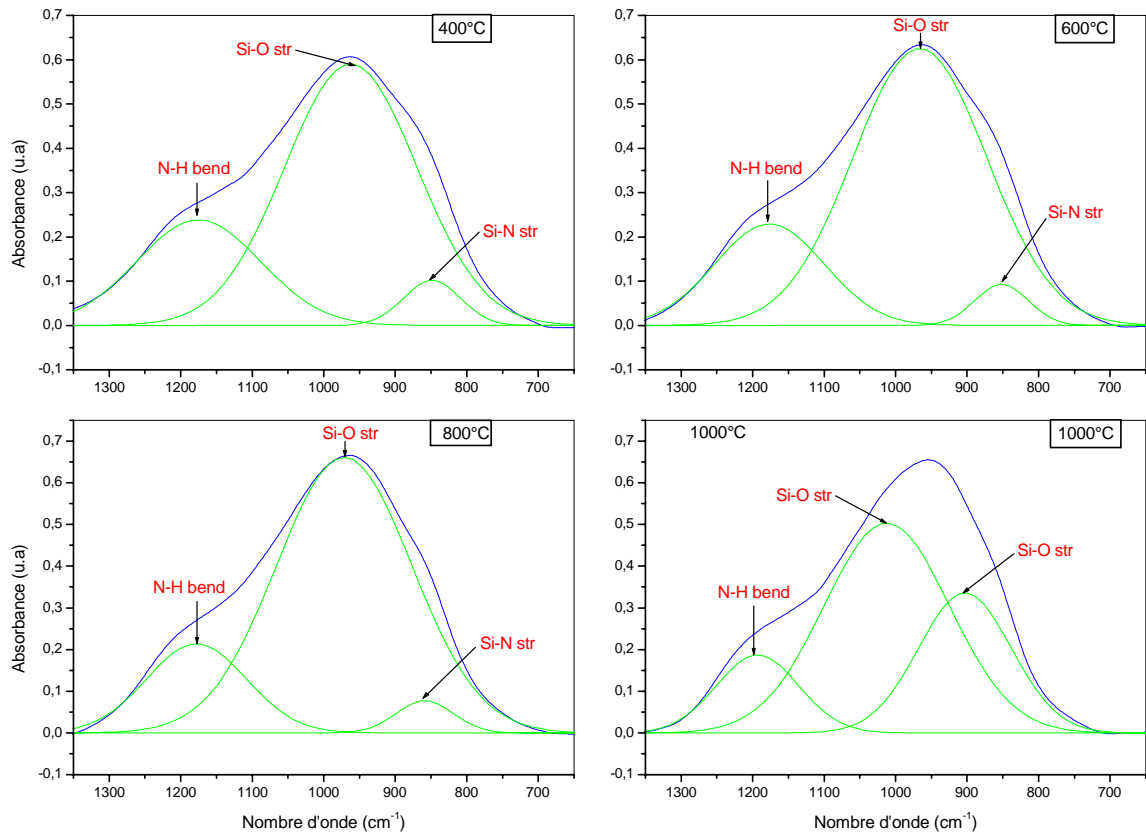
De plus, nous observons sur cette figure une diminution progressive de l'intensité du pic relatif à la liaison Si-H en mode de vibration d'élongation à des températures de recuit de  $400^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$ . Cette liaison est éliminée à une température de recuit de  $800^\circ\text{C}$ .



**Fig. IV.12 :** *Superposition des spectres infrarouges d'oxynitride ( $N_2O = 150$  sccm) à divers recuits.*

Nous représentons sur la figure (IV.13) la déconvolution gaussienne de l'absorbance mesurée dans l'intervalle allant de 650 à 1350  $\text{cm}^{-1}$  des différents spectres infrarouge des films minces d'oxynitride de silicium pour un taux de  $N_2O = 150$  sccm. Les résultats montrent une légère augmentation croissante de l'intensité du pic relatif à la liaison Si-O en mode de vibration d'élongation, et une légère diminution progressive de l'intensité du pic relatif à la liaison Si-N en mode de vibration d'élongation, avec l'élévation de la température de recuit. Ceci peut être expliqué par la diffusion des atomes interstitiels d'oxygène vers les sites substitutionnels des atomes d'azote.

Sous une température de recuit de 1000°C, nous remarquons une disparition du pic relatif à la liaison Si-N en mode de vibration d'élongation et la création d'une nouvelle liaison de type Si-O en mode de vibration d'élongation alentours de 900  $\text{cm}^{-1}$ . Le film mince d'oxynitride de silicium devient très riche en oxygène.



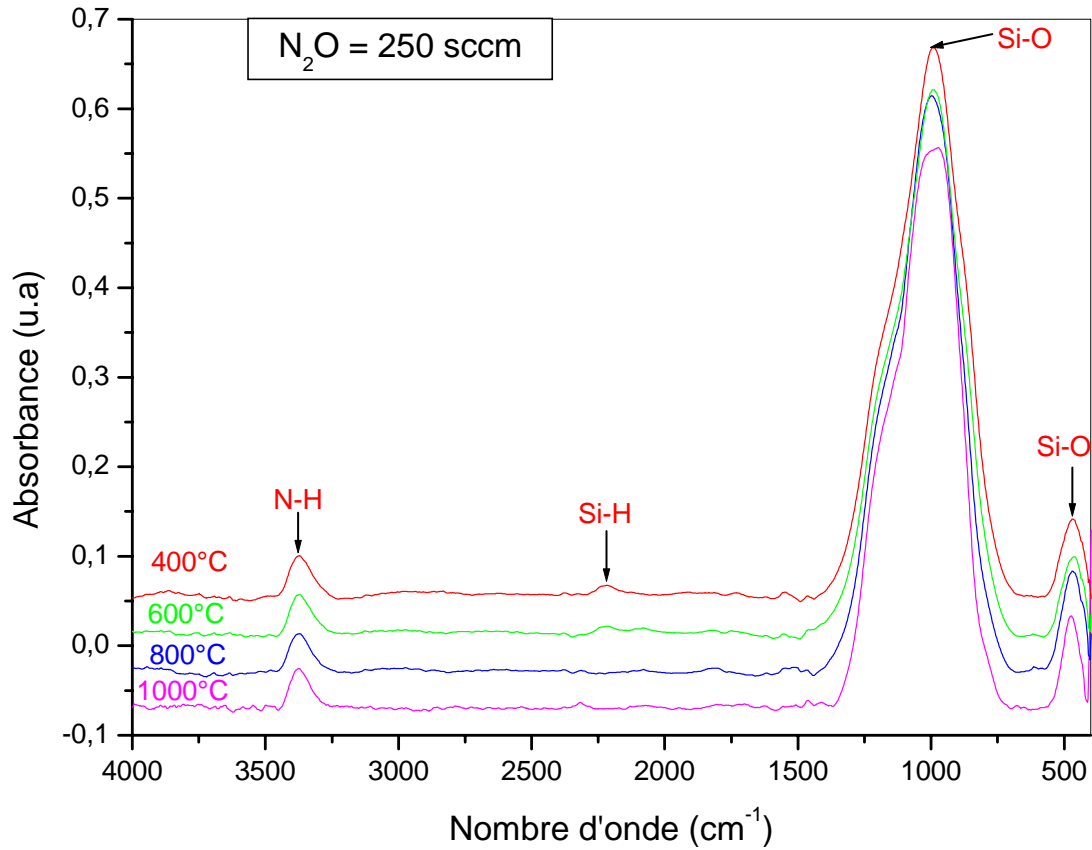
**Fig. IV.13 :** Déconvolution gaussienne de la bande qui s'étend de  $650$  à  $1350\text{ cm}^{-1}$  d'oxynitride à divers recuits pour un taux  $\text{N}_2\text{O} = 150\text{ sccm}$ .

### 2.8. $\text{N}_2\text{O} = 250\text{ sccm}$ :

Nous représentons sur la figure (IV.14) les spectres infrarouges après les différents traitements thermiques effectués sur les films minces d'oxynitride de silicium pour un haut débit de protoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O} = 250\text{ sccm}$ ).

Les résultats montrent une décroissance progressive de l'intensité du pic relatif à la liaison Si-H en mode de vibration d'élongation à des températures de recuit de  $400^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$ . Sous une température de recuit de  $800^\circ\text{C}$ , nous observons une disparition totale de ce pic. On peut expliquer ce comportement par la rupture de ces liaisons à une température de  $800^\circ\text{C}$ . Par contre, l'intensité du pic relatif à la liaison N-H reste constante après la réalisation des différents recuits. Cette observation peut être expliquée par la nécessité probablement

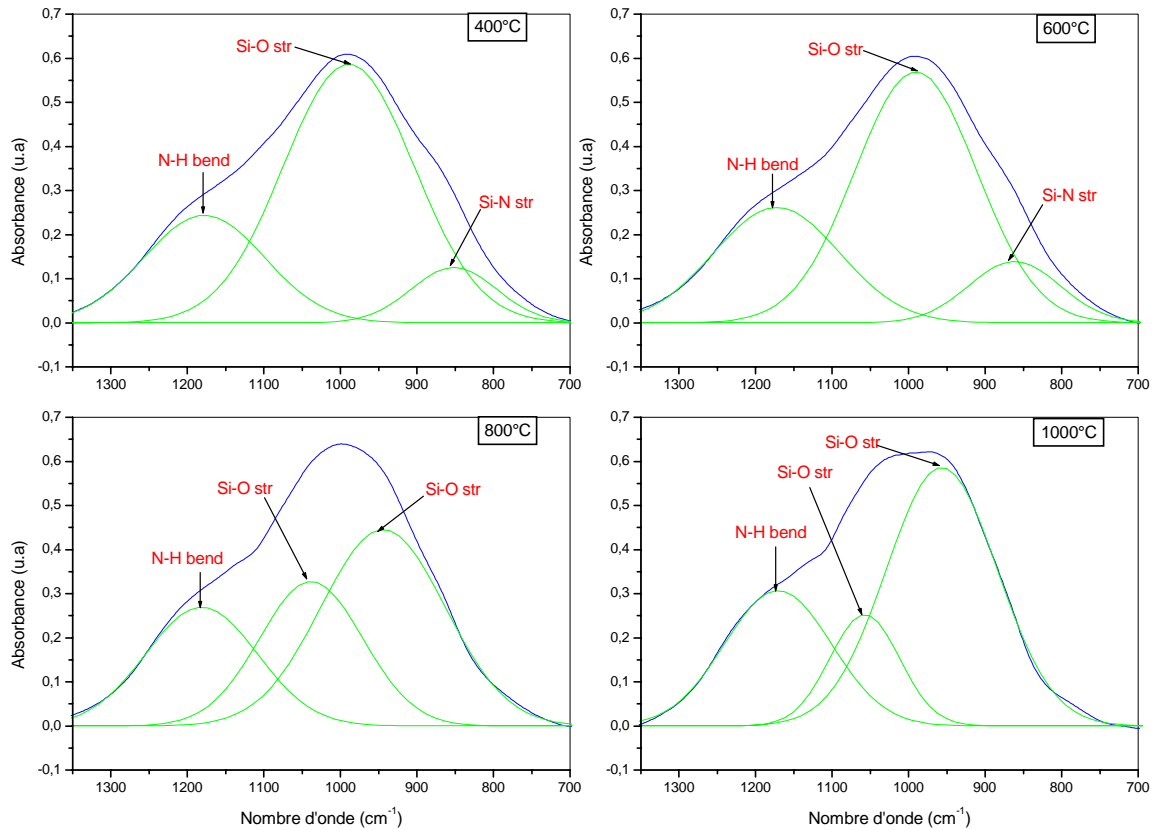
d'une température de recuit plus élevée. Car ce type des liaisons se caractérise par une forte liaison chimique.



**Fig. IV.14 :** Superposition des spectres infrarouges d'oxynitrure ( $\text{N}_2\text{O}= 250$  sccm) sous différents recuits.

La déconvolution gaussienne de l'absorbance mesurée dans l'intervalle allant de 700 à  $1350\text{ cm}^{-1}$  des spectres infrarouges des films minces  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  pour un taux de  $\text{N}_2\text{O} = 250$  sccm est illustrée sur la figure (IV.15).

Sous des hautes températures de recuits (supérieure à  $800^\circ\text{C}$ ), nous remarquons, d'après cette figure, une disparition de la liaison Si-N en mode de vibration d'élongation, et la création d'une nouvelle bande liée à la liaison Si-O en mode de vibration d'élongation alentours de  $1012\text{ cm}^{-1}$ . Ceci peut être expliqué par la diffusion des atomes interstitiels d'oxygène vers les sites substitutionnels des atomes d'azote.



**Fig. IV.15 :** Déconvolution gaussienne de la bande qui s'étend de 650 à 1350  $\text{cm}^{-1}$  d'oxynitride sous différents recuits pour un taux  $\text{N}_2\text{O} = 250 \text{ sccm}$ .

### 3. CONCLUSION :

Le recuit des films minces d'oxynitride de silicium ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ) en fonction de la température entraîne une réduction de la concentration de l'hydrogène et de l'azote. Cette réduction de la concentration de ces éléments s'accompagne par la restructuration au niveau des liaisons pures.

Dans certaine application comme la passivation des surfaces (passivation des cellules solaire), l'hydrogène joue un rôle très important. Néanmoins dans les applications optiques, comme l'optique intégrée et le guide d'onde, un recuit thermique est obligatoire pour minimiser la concentration de l'hydrogène, car ce dernier est le responsable principal des pertes optiques.

# **CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES**

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

*L'objectif de ce travail a été axé sur l'étude de l'effet du taux d'oxygène et du traitement thermique sur les propriétés physico-chimiques de films minces d'oxynitride de silicium.*

*Les films minces d'oxynitride de silicium sont des matériaux diélectriques intéressants pour diverse application de type optique et microélectronique, ils sont utilisés dans le guide d'onde et comme des isolants de passivation,... L'élaboration de ces matériaux a nécessité l'emploi d'un équipement adapté en proposant une gamme de paramètres des dépôts variés. L'utilisation d'équipement PECVD a répondu à ces critères. En particulier, la présence du système d'injection a favorisé la croissance du  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  selon de nombreuses conditions expérimentales. Dans le but d'observer les effets des conditions de dépôts. Nous avons varié les débits du  $\text{N}_2\text{O}$  entre 0 et 250 sccm à une température de dépôt constante de  $200^\circ\text{C}$ .*

*La caractérisation de nos films par spectroscopie infrarouge (FTIR) a permis de mettre en évidence l'effet de l'élévation des débits de protoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ) abouti à des matériaux possédant une composition variée de nitrure de silicium jusqu'à l'oxynitride de silicium très riche en oxygène. Ceci peut être expliqué par la substitution des atomes d'azote par des atomes d'oxygène. Les résultats montrent que les films  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  sont obtenus à partir d'un débit de  $\text{N}_2\text{O}$  supérieur ou égale à 75 sccm. Par contre, les films de nitrure sont obtenus pour un débit de  $\text{N}_2\text{O}$  inférieur à 75 sccm. Nous avons montré aussi que la concentration de l'oxygène augmente dans les films, avec la croissance du débit de  $\text{N}_2\text{O}$ .*

*Nous avons montré également que l'hydrogène est incorporé dans les films sous la forme des liaisons N-H et Si-H à partir des gaz réactifs ( $\text{SiH}_4$  et  $\text{NH}_3$ ). L'augmentation du taux d'oxygène abouti à l'affaiblissement de la concentration de la liaison Si-H dans les films  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  à cause de la substitution des atomes d'hydrogène par les atomes d'oxygène.*

*Nous avons présenté ensuite les effets du recuit sur les liaisons chimiques de nos films. Ces recuits permettent de réduire la concentration de l'hydrogène et de l'azote à cause de la rupture des liaisons hydrogénées (Si-H et N-H). Cette réduction s'accompagne d'une restructuration au niveau des liaisons pures. Dans certaine application comme l'optique intégrée et le guide d'onde, un recuit thermique est obligatoire car l'hydrogène est le responsable principal sur les pertes optiques [5]. Néanmoins dans les applications de passivation, l'hydrogène joue un rôle très important [17].*

*La caractérisation de nos films d'oxynitride de silicium par la technique FTIR a permis d'obtenir des résultats extrêmement précieux et nouveaux sur les conditions de dépôt et de traitement thermique.*

*Ce travail peut être poursuivi et amélioré en tenant compte des perspectives suivantes telles que :*

*La caractérisation de ces films par d'autre technique à savoir :*

- l'ellipsométrie (l'indice optique, l'épaisseur, la stoechiométrie et la cristallinité,...).*
- caractérisations électriques (constante diélectrique,...).*
- caractérisation structurale, de ces films par la diffraction des RX (orientation cristalline, taille des grains,...).*
- observation par microscopie électronique à balayage ou MEB afin de déterminer la taille des grains, cristallinité,...*
- XPS, RBS, fluorescence x,...*



# **REFERENCES BIBLIOGRAPHIES**

---

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] **A. SZEKERESA, T. NIKOLOVAA, S. SIMEONOVA, A. GUSHTEROVA, F. HAMELMANN, U. HEINZMANN**, “*Plasma-assisted chemical vapor deposited silicon oxynitride as an alternative material for gate dielectric in MOS devices*”, *Microelectronics Journal*, Vol 37, pp. 64-67, 2006.
- [2] **M.G. HUSSEIN**, “*Optimization of PECVD Boron-Phosphorus Doped Silicon Oxynitride for Low-Loss Optical Waveguides*”, Thèse de doctorat, Université de Twente, 2007.
- [3] **S. JEANNOT**, “*Développement de matériaux déposés par PECVD pour les interconnexions optiques dans les circuits intégrés par une approche "back-end"* ”, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2006.
- [4] **A. S. CALLARD**, “*Elaboration et caractérisation de couches minces diélectriques pour l’optique*”, Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon, 1996.
- [5] **F. AY, A. AYDINLI**, “*Comparative investigation of hydrogen bonding in silicon based PECVD grown dielectrics for optical waveguides*”, *Optical Materials*, Vol 26, pp. 33-46, 2004.
- [6] **D. CRIADO, I. PEREYRA, M.I. ALAYO**, “*Study of nitrogen-rich silicon oxynitride films obtained by PECVD*”, *Materials Characterization*, Vol 185, pp. 167-171, 2003.
- [7] **A.DEL PRADO, E.SAN ANDRES, F.L. MARTINEZ, I. MARTIL, G.GONZ ALEZ-DIAZ, W. BOHNE, J. R.OHRICH, B.SELLE, M.FERN ANDEZ**, “*Composition and optical properties of silicon oxynitride films deposited by electron cyclotron resonance*”, *Vacuum*, Vol 67, pp. 507-512, 2002.
- [8] **M.G. HUSSEIN, K. WÖRHOFF, G. SENGO, A. DRIESSEN**, “*Fabrication and characterization of PECVD phosphorus-doped silicon oxynitride layers for integrated optics applications*”, *Proceedings Symposium IEEE, LEOS Benelux Chapter*, 2004.
- [9] **L. PINARD, J.M. MACKOWSKI**, “*Optical losses of multilayer stacks synthesized with silicon oxynitride by r.f. magnetron sputtering*”, *Thin Solid Films*, Vol 33 pp 126-133. 1998.
- [10] **J.M. MACKOWSKI, L. PINARD, L. DOGNIN, P. GANAU, B. LAGRANGE, C. MICHEL, M. MORGUE**, “*Different approaches to improve the wavefront of low-loss mirrors used in the Virgo gravitational wave antenna*”, *Applied Surface Science*, Vol 51 pp. 86-90. 1999.
- [11] **J. DUPUIS, E. FOURMOND, J.F. LELIEVRE, D. BALLUTAUD, M. LEMITI**, “*Impact of PECVD SiON stoichiometry and post-annealing on the silicon surface*”

- passivation*”, Thin Solid Films, 2008.
- [12] **J.A. DINIZ, I. DOI, J.W. SWART**, “*Insulators obtained by electron cyclotron resonance plasmas on Si or GaAs*”, Materials Characterization, Vol 50, pp. 135-147, 2003.
- [13] **F. REBIB, E. TOMASELLA, S. AIDA, M. DUBOIS, J. CELLIER, M. JACQUET**, “*Les oxynitrides de silicium : étude de leurs propriétés optiques et électriques. bons candidats aux couches antireflets et isolants prometteurs*”, 8<sup>ème</sup> Séminaire International sur la Physique Energétique, pp. 85-90, C.U.Bechar, Algerie-SIPE8, 2006.
- [14] **S. DAGDAG**, “*matériaux et revêtements céramiques multifonctionnels Par PECVD et SPS pour l’intégration de puissance haute Température -haute tension*”, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2005.
- [15] **M.M. ŞOVAR**, “*du tri-isopropoxyde aux oxydes d’aluminium par dépôt Chimique en phase vapeur : procédé, composition et Propriétés des revêtements obtenus*”, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2006.
- [16] **A. BREVET**, “*Les premiers instants de la croissance de films minces d’oxydes métalliques par MOCVD : caractérisation physico-chimique de l’interface film/substrat*”, Thèse de doctorat, Université Bourgogne, 2006.
- [17] **J-F. LELIEVRE**, “*Elaboration de SiNx: H par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques*”, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2007.
- [18] **B. HAJ IBRAHIM**, “*The deposition of multilayer and gradient index thin films by MDECR-PECVD*”, Thèse de doctorat, Laboratoire de physique des interfaces et couches minces, CNRS UMR 7647 Ecole Polytechnique, 2007.
- [19] **C. SARANTOPOULOS**, “*Photocatalyseurs a base de TiO<sub>2</sub> préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux*”, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.
- [20] **J. VITIELLO**, “*Étude de matériaux diélectriques à très faible permittivité déposés par voie chimique en phase vapeur développés pour l’isolation des interconnexions cuivre des circuits intégrés pour les générations technologiques 45 nm et 32 nm*”, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2006.
- [21] **I. ENACHE**, “*Etude expérimentale et modélisation du transfert de matière dans des décharges de Townsend a pression atmosphérique en mélange HMDSO-N<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub> et SiH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub>*”, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, 2007.
- [22] **P. TEMPLE BOYER**, “*Nouveaux procédés d’obtention d’oxynitride de silicium*”, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, 1995.

- 
- [23] **P. TEMPLE BOYER**, “*Développement des matériaux dans le cadre des microtechnologies*”, Habilitation, Université Paul Sabatier de Toulouse, 2004.
- [24] **I. ROCH**, “*Potentialité d’intégration des alliages à mémoire de forme en film mince dans les microsystèmes*”, Thèse de Doctorat, Université de Lille1, 2001.
- [25] **T. STEINER**, “*Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications*”, Artech House, Inc. Boston • London, 2004.
- [26] **G.S. MAY, S.M. SZE**, “*Fundamentals of Semiconductor Fabrication*”, 2004.
- [27] **G. DENNLER**, “*Dépôts PECVD de Composés de Silicium sur polymères : étude de la première phase des dépôts*”, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, 2002.
- [28] **A. MOUSTAGHFIR**, “*Élaboration et caractérisation de couches minces d’oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate*”, Thèse de doctorat, Université de Blaise pascal, 2004.
- [29] **J. UBRIG**, “*Encapsulation de dispositifs sensibles à l’atmosphère par des dépôts couches minces élaborés par PECVD*”, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique de France, 2007.
- [30] **T. BARKAT**, “*Intelligence en essaim, état de l’art et applications dans les matériaux diélectriques*”, Mémoire de magister, Université de Batna, 2007.
- [31] **A. SUBLET**, “*Caractérisation de décharges à barrières diélectriques atmosphériques et sub-atmosphériques et application à la déposition de couches d’oxydes de silicium*”, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2007.
- [32] **M. SAADAOU**, “*Optimisation des circuits passifs Micro-ondes suspendus sur Membrane diélectrique*”, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, 2005.
- [33] **C. CIBERT**, “*Films minces d’oxyde et de nitrure d’aluminium Pour applications hyperfréquences ; Synthèse par PLD et PECVD et caractérisations*”, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2007.
- [34] **H. BOURIDAH**, “*Etude des propriétés de couche minces de silicium dopé azote ( $SiN_x$ ) obtenues par LPCVD pour grilles polysilicium de transistor MOS*”, Thèse de doctorat, Université de Constantine, 2005.
- [35] **F.M. BOROUMAND**, “*Spectroscopie FTIR quantitative de réflectance et transmittance diffuses*”, Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1991.
- [36] **M. DALIBART, L. SERVANT**, “*Spectroscopie dans l’infrarouge*”, Techniques de l’Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, PP. P 2 845.
- [37] **Y. ROGGO**, “*Détermination de la qualité de la betterave sucrière par spectroscopie*

- proche infrarouge et chimiométrie*”, Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2003.
- [38] **C. NAGAMOUTTOU**, “*Traitement thermique et caractérisation physico-chimique de matériau carbonés*”, Rapport de stage, Centre de recherche sur la matière divisé, Université d’Orléans, 2006.
- [39] **M. BOHIC**, “*Caractérisation de la surface de pigments traités par des polyesters acryliques*”, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2007.
- [40] **WILSON & WILSON’S**, “*Modern Fourier transform infrared spectroscopy*”, Edited by d. Barcelo.
- [41] **G. FREIMAN**, “*Dépôt séquentiel d’oxydes par voie humide pour la microélectronique*”, Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique de France, 2006.
- [42] **M. DARNON**, “*Les Procédés par Plasmas Impliqués dans l’Intégration des Matériaux SiOCH Poreux pour les Interconnexions en Microélectronique*”, Thèse de doctorat, Université Grenoble I - Joseph Fourier, 2007.
- [43] **S. DREER, P. WILHARTITZ**, “*Critical evaluation of the state of the art of the analysis of light elements in thin films demonstrated using the examples of SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> and AlO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> films*”, Pure Appl. Chem., Vol. 76, No. 6, pp. 1161–1213, 2004.
- [44] **I. PEREYRA, M.C.A. FANTINI, M.I. ALAYO, R.A.R. OLIVEIRA, M. RIBEIRO, W.L. SCOPEL**, “*Evidence of clusters size-dependent photoluminescence on silicon-rich silicon oxynitride films*”, Materials Science and Engineering, Vol B 112, pp. 116-119, 2004.
- [45] **X.C. WU, R.Q. CAI, P.X. YAN, W.N. LIU, J. TIAN**, “*SiCN thin film prepared at room temperature by r.f. reactive sputtering*”, Applied Surface Science, Vol 185, pp. 262-266, 2002.
- [46] **F. FRACASSI T AND R. LAMENDOLA**, “*PECVD of SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>C<sub>z</sub>H<sub>w</sub> Thin Films from Hexamethyldisilazane Containing Feed. Investigation on Chemical Characteristics and Aging Behavior*”, Plasmas and Polymers, Vol 2, N° 1, pp 25-40 1997.
- [47] **R.A.R. OLIVEIRA, M. RIBEIRO, I. PEREYRA, M.I. ALAYO**, “*Silicon clusters in PECVD silicon-rich SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>*”, Materials Characterization, Vol 50, pp. 161-166, 2003.
- [48] **VALERI P. TOLSTOY, IRINA V. CHERNYSHOVA, VALERI A. SKRYSHEVSKY**, “*Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films*”, Edition WILEY INTERSCIENCE, 2003.

# RÉSUMÉ

L'effet du taux d'oxygène et du recuit thermique sur les propriétés physico-chimiques de films minces d'oxynitride de silicium élaborés à basse température (200°C) par la technique PECVD a été étudié. Les films ont été élaborés à partir des gaz réactifs SiH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O et N<sub>2</sub>. La puissance et la pression restent constantes. Seule la composition de la phase gazeuse est considérée comme paramètre variable (N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>). Par contre, le débit total étant maintenu constant. L'analyse par spectroscopie infrarouge des propriétés physico-chimiques des films SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> montre que l'augmentation du taux d'oxygène (N<sub>2</sub>O) abouti à des films possédant d'une composition varie de nitrure jusqu'à d'oxynitride de silicium riche en oxygène. Les films SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> sont obtenus pour un débit de N<sub>2</sub>O supérieur à 75 sccm. Par contre, les films de nitrure sont obtenus pour un débit de N<sub>2</sub>O inférieur à 75 sccm. Une étude spéciale consacrée aux effets du recuit thermique sur les liaisons chimiques des différents films a permis de déduire une réduction de la concentration de l'hydrogène et de l'azote en fonction de l'augmentation de la température. Cette réduction s'accompagne par la restructuration au niveau des liaisons pures.

**Mots clés :** CVD, PECVD, plasma, FTIR, recuit thermique, films minces, oxynitride de silicium, SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, nitrure, SiN<sub>x</sub>, spectre infrarouge, déconvolution gaussienne.

# ABSTRACT

The effect of the oxygen flow rate and thermal annealing on the physico-chemical properties of silicon oxynitride thin films prepared by the plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) technique at low temperature (200°C) has been study. The films were elaborated from the SiH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O and N<sub>2</sub> gaseous mixtures. The power and pressure remain fixed. Only of composition of the precursor gaseous is considered such as variable parameter (N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>). The total flow rate maintained constant. Infrared spectroscopy analysis of the physico-chemical properties of the films SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> demonstrated that the increase of the oxygen flow rate (N<sub>2</sub>O) lead of the thin films covering the whole composition range from silicon nitride to the silicon oxynitride rich in oxygen. The SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> films are gotten for a flow rate of N<sub>2</sub>O superior to 75 sccm. A special study devoted to the effects of thermal annealing on the chemical bonds of various films has permitted to deduct a concentration reduction of the of hydrogen and nitrogen atoms at function to the increase of the temperature. This reduction is accompanied by restructuring the level of pure bonds.

**Key words:** CVD, PECVD, plasma, FTIR, thermal annealing, thins films, silicon oxynitride SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, nitride, SiN<sub>x</sub>, infrared spectrum, gaussian deconvolution.