

Université de Lille

Ecole doctorale **ENGSYS**

Unité de recherche **IEMN**

Thèse présentée par **Fabien Chevreux**

Soutenue le **11/12/2023**

En vue d'obtention du grade de docteur de l'Université de Lille

Discipline **Micro et Nanotechnologies, Acoustique et Télécommunications**

Spécialité **Acoustique**

Etude de compatibilité d'un film d'oxy-nitride de silicium déposé à basse température par voie chimique en phase vapeur assisté plasma (PECVD) avec les résines organiques sous-jacentes utilisées dans les intégrations de puces Imageurs.

Thèse dirigée par

Arnaud Devos

Directeur

Laurent-Luc Chapelon

Co-encadrant

Composition du jury

Rapporteurs

Muriel Braccini

Chargée de recherche CNRS-SIMaP

Philippe Djemia

Professeur
Université Sorbonne Paris Nord-
LSPM

**Examineur et
Président du jury**

Vincent Thomy

Professeur
Université de Lille-IEMN

Invités

Laurent-Luc Chapelon

Ingénieur R&D
STMicroelectronics, Crolles

Manon Letiche

Ingénieure de recherche
CEA-LETI, Grenoble

Directeur de thèse

Arnaud Devos

Directeur de recherche, CNRS-IEMN

REMERCIEMENTS

Je remercie Monsieur Laurent-Luc Chapelon, ingénieur recherche et développement à STMicroelectronics, pour la confiance qu'il m'a accordé en me choisissant pour ce sujet de thèse, ainsi que pour son suivi et ses encouragements tout au long de ces 3 années.

Je remercie Monsieur Arnaud Devos, directeur de recherche à l'IEMN, d'avoir encadré ce travail de thèse.

Je remercie Monsieur Vincent Thomy, professeur à l'université de Lille, d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse ainsi que Madame Muriel Braccini, chargée de recherche CNRS au SIMaP, et Monsieur Philippe Djemia, professeur à l'université Sorbonne Paris Nord, d'avoir accepté d'être rapporteurs au sein du jury de thèse. Enfin je remercie Madame Manon Letiche, ingénieur de recherche au CEA Grenoble, d'avoir participer au jury de thèse en tant qu'invitée.

Je tiens à remercier Daniel, Patrick, Catherine, Véronique, Paul, Philippe et Benjamin pour leur accueil au sein de l'équipe R&D Diélectrique de STMicroelectronics pendant ces 3 ans. Je remercie aussi l'équipe R&D Lithographie de STMicroelectronics pour le support à la préparation des échantillons de résine et l'équipe de caractérisation physique pour les caractérisations par XPS et ToF-SIMS.

Je remercie Vincent Mandrillon, ingénieur de recherche au CEA de Grenoble, de m'avoir formé à la mesure de nanoindentation, ainsi que pour sa grande implication dans la réalisation et l'exploitation des mesures.

Je remercie Alexei Vorobiev, chercheur à l'Institut Laue-Langevin, de nous avoir permis de réaliser des caractérisations par réflectivité des neutrons qui ont menés à l'écriture et la publication d'un article.

Enfin, je souhaite remercier ma famille pour leur soutien.

COLLABORATIONS

Ces travaux sont le résultat des différentes collaborations détaillées ci-dessous :

Préparation des échantillons et méthodes de caractérisation	Organisme	Implication des/du acteurs/doctorant
Préparation des échantillons Couchage des résines + recuit	Salle blanche ST (Crolles)	Recette de couchage des résines et recuits développées par l'atelier lithographie d'ST Préparation des échantillons autonome par le doctorant
Préparation des échantillons Dépôt du diélectrique par PECVD	Salle blanche ST (Crolles)	Recette de dépôt PECVD développées par l'atelier diélectrique d'ST (Laurent-Luc Chapelon) Préparation des échantillons autonome par le doctorant
Spectroscopie infrarouge	Salle blanche ST (Crolles) CEA-LETI (Grenoble)	Mesures réalisées par le doctorant à ST et au CEA-LETI avec le support de l'ingénieur de caractérisation (Névine Rochat). Interprétation des spectres : Discussions avec Névine Rochat au CEA-LETI
Mesure de masse	Salle blanche ST (Crolles)	Mesures réalisées par le doctorant à ST
Mesure de courbure de plaque	Salle blanche ST (Crolles)	Mesures réalisées par le doctorant à ST Recette de mesure développée par l'atelier métrologie d'ST
XPS ToF SIMS	Laboratoire de caractérisation physique d'ST (Crolles)	Caractérisations réalisées par l'ingénieurs de caractérisation ST (Denis Guiheux) Interprétation des mesures par l'ingénieur de caractérisation + discussions avec le doctorant

Réflectométrie des neutrons	Institut Laue-Langevin (Grenoble)	Caractérisations réalisées par l'ingénieur de recherche responsable de l'équipement SuperADAM (Alexei Vorobiev) Interprétation des spectres : discussions entre Alexei Vorobiev, Manon Létiche et le doctorant
Nanoindentation	CEA-LETI (Grenoble)	Mesures réalisées par le doctorant au CEA-LETI avec le support de l'ingénieur de caractérisation (Vincent Mandrillon) Interprétation des mesures avec un programme Scilab développé par Vincent Mandrillon.
AFM	Salle blanche ST (Crolles)	Recette de mesure développée par l'atelier métrologie d'ST
Ellipsométrie spectroscopique à température ambiante sur résine et bicouche diélectrique/résine	Salle blanche ST (Crolles)	Recettes de mesure développées par l'atelier métrologie d'ST
Ellipsométrie spectroscopique en température sur les résines	CEA-LETI (Grenoble)	Mesures et interprétations des mesures par l'ingénieur de caractérisation du CEA-LETI (Christophe Licitra)
Acoustique picoseconde colorée (APiC)	IEMN (Lille)	Mesures réalisées par le doctorant à l'IEMN avec le support du directeur de thèse (Arnaud Devos)

DIFFUSION DES RESULTATS

Les résultats de ces travaux ont été présentés sous forme de posters dans deux conférences :

Poster session: *Compatibility study of low temperature PECVD SiO_xN_y thin films on polymer resist for image sensor applications, F.Chevreux, L-L. Chapelon, International Interconnect Technology Conference 2020 (IITC2020)*

Poster session: *Compatibility study of low temperature PECVD SiO_xN_y thin films on polymer resist for image sensor applications, F.Chevreux, L-L. Chapelon, Materials for Advanced Metallization Conference 2020 (MAM2020)*

Et ont permis la rédaction de deux articles :

Elastic and thermo-elastic characterizations of thin resin films using colored picosecond acoustics and spectroscopic ellipsometry, A. Devos, F. Chevreux, C. Licitra, A. Chargui, L.-L. Chapelon, *Photoacoustics* 2023 (31),

<https://doi.org/10.1016/j.pacs.2023.100498>

Moisture Diffusion in PECVD $a\text{-SiO}_x\text{N}_y\text{:H}$ and $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ Coated on Polymer Resins: A Neutron Reflectometry Study, ACS Appl. Electron. Mater. 6(7), 4864–4868 (2024).

<https://doi.org/10.1021/acsaelm.4c00239>

CONTEXTE DE L'ETUDE

Les puces capteurs d'image bénéficient d'une forte popularité, aussi bien utilisées pour des applications grand public : Capteurs RGB pour les smartphones, appareils photo et l'automobile... que spécialisé : Infrarouge pour le militaire, bio détection... Le meilleur exemple reste aujourd'hui les smartphones dont les capteurs sont utilisés aussi bien pour les conversations privées que professionnel ou encore pour la prise de photos dans le but d'alimenter ses réseaux sociaux et montrent l'importance attachée par les consommateurs à la qualité des images acquises par les capteurs.

Un exemple de capteur d'image est présenté [Figure 1](#). La puce capteur d'image CIS (pour CMOS Image Sensor) se compose de niveaux logiques comprenant des transistors connectés à des niveaux métalliques transmettant le signal électrique généré par la photodiode à la partie logique. La photodiode est une jonction PN et convertit les photons qu'elle reçoit en information électrique.

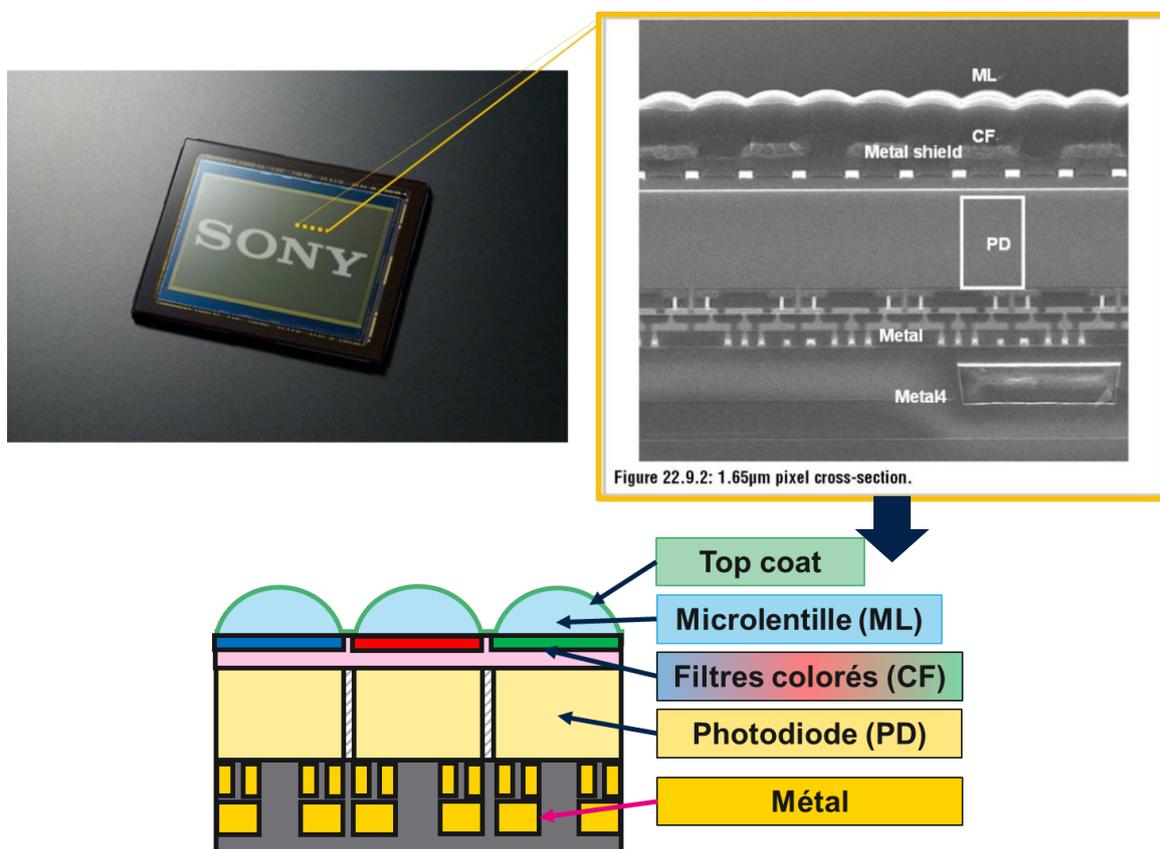


Figure 1 Capteur d'image complet (Puce et boîtier) et exemple de coupe latérale dans la matrice de pixel observée sous microscope électronique à balayage

En fonction de l'application et du fabricant de la puce, on trouve parfois une grille métallique permettant de réduire la diaphonie entre pixels voisins (photon générant une information

électrique parasite en arrivant sur la mauvaise photodiode), des filtres colorés afin de ne laisser passer que certains photons possédant le bon niveau d'énergie pour, par la suite, reconstruire une image en couleur (le plus souvent basée sur la technologie RGB pour Rouge Vert Bleu). Enfin une matrice de microlentilles permettant de focaliser les photons incidents sur la photodiode. La microlentille est constituée de silice ou d'un polymère thermodurcissable. Dans ce second cas, la surface de la microlentille est sensible aux contraintes mécaniques et est protégée par une couche de passivation transparente à la lumière (SiO_x , SiO_xN_y).

PROBLEMATIQUE ET OBJECTIFS

La diversification et l'évolution des technologies de capteurs d'image, ont entraîné des évolutions architecturales des technologies. La forme des microlentilles et leur composition doit notamment être adaptée à l'application du capteur d'image. On trouve exemple, les technologies LIDAR qui intègrent de larges microlentilles sans filtre coloré. A l'encontre, des produits utilisés dans les appareils photos et smartphones présentent des microlentilles de plus petites dimensions et parfois des filtres colorés en fonction de l'application (capteur photo ou infrarouge).

Des années 2000 à 2010, les lentilles sont faites de silice. Au début des années 2010, l'arrivée des lentilles en matériaux polymères induit des problèmes de défektivité lors du sciage des puces : Le matériau polymère n'étant pas aussi robuste que la silice, des lentilles se cassent sous l'effet de la contrainte mécanique. La solution : intégrée une couche de protection mécanique en surface des polymères : « le top-coat ». Plus récemment, des dégradations lors de tests de fiabilité sous atmosphère stressante (forte humidité) montrent la nécessité de développer des top-coats limitants la diffusion d'humidité au sein des capteurs.

Le cahier des charges pour ce matériaux est le suivant :

- Le dépôt du matériau doit se faire par un procédé à une température inférieure ou égale à 200°C et avec une forte vitesse de dépôt. Au-delà les résines polymères sont dégradées par le budget thermique reçu. De plus une forte vitesse de dépôt garantie un fort volume de plaques de silicium traitées par heure, critère décisif pour la production de puces à l'échelle industrielle.
- L'indice de réfraction du top-coat doit être proche de 1 pour ne pas nuire à la géométrie des microlentilles et son coefficient d'extinction le plus faible possible (transparent).
- Le matériau doit-être faiblement perméable à l'humidité (soit un faible : Water Vapor Transmission Rate)

L'oxy-nitride de silicium déposé à « basse température » (150°C-200°C) par PECVD à partir des précurseurs SiH₄, NH₃, N₂O remplit les critères précédemment cités. De plus le taux d'azote dans la composition permet de faire varier les propriétés optiques et de barrière à l'humidité. Le procédé de dépôt est le même peu importe la nature de la résine et la géométrie de la microlentille. Ainsi, il n'est pas rare de voir lors des phases de développement d'une nouvelle puce des problèmes de conformité du dépôt allant de simple manque en matériaux à des ruptures de celui-ci.

STMicroelectronics produit divers capteurs d'image et emploie donc une multitude de résines. Ces résines sont toutefois recouvertes d'un matériau de passivation identique. Afin de comprendre les possibles défaillances se produisant lors du développement de nouvelles puces, il est nécessaire d'étudier la compatibilité entre les résines et leur matériau de passivation.

DEMARCHE

Cette thèse comprend 4 chapitres : Un premier chapitre adressant les propriétés des oxydes et oxy-nitrides de silicium employés comme barrière mécanique et à la diffusion d'humidité. Dans un second chapitre les différentes techniques de dépôt du matériau de passivation et les techniques de caractérisations sont détaillées. Le troisième chapitre traite de la caractérisation des résines seules, notamment de l'évolution de leurs propriétés thermomécaniques en température et de l'impact physico-chimique de la séquence de dépôt du matériau de passivation sur leurs surfaces. Enfin un quatrième chapitre traite des propriétés de ce matériau de passivation et s'intéresse aux variations de propriétés du matériau diélectrique en s'appuyant sur les caractérisations des résines présentée dans le troisième chapitre.

Sommaire

Remerciements.....	- 1 -
Collaborations	- 2 -
Diffusion des résultats.....	- 3 -
Contexte de l'étude.....	- 5 -
Problématique et objectifs.....	- 6 -
Démarche	- 7 -
CHAPITRE I : CAPTEURS D'IMAGE ET MATERIAUX BARRIERES.....	- 12 -
1. Les capteurs d'image CIS (CMOS Image Sensor)	- 14 -
a. Le Marché des capteurs d'image CIS	- 14 -
b. Architecture des capteurs d'image CIS.....	- 14 -
2. Barrières pour les substrats polymères.....	- 15 -
a. Perméabilité des substrats polymères aux espèces oxydantes.....	- 15 -
b. Généralités sur la diffusion dans les solides	- 16 -
(b.1) Première loi de Fick et loi d'Arrhenius	- 16 -
(b.2) Seconde loi de Fick.....	- 17 -
c. Les matériaux barrières aux espèces oxydantes	- 18 -
(c.1) Diffusion au travers des barrières	- 19 -
(c.2) Perméabilité du bicouche polymère/barrière.....	- 20 -
d. Les différentes technologies de barrières.....	- 21 -
(d.1) Les barrières métalliques	- 21 -
(d.2) Les barrières diélectriques déposées par PECVD	- 22 -
(d.3) Les barrières diélectriques déposées par ALD.....	- 24 -
(d.4) Comparaison de l'efficacité des barrières sur polymères	- 24 -
(d.5) Les barrières composites.....	- 25 -
3. Les oxydes de silicium dans la microélectronique	- 26 -
a. Synthèse et structure de l'oxyde de silicium	- 26 -
(a.1) Techniques de dépôt	- 27 -
(a.2) Précurseurs et réactions pour le dépôt d'oxyde par CVD.....	- 28 -
b. Structure des oxydes de silicium amorphes	- 31 -
(b.1) Modèles structuraux.....	- 31 -
(b.2) Liaisons chimiques caractéristiques.....	- 32 -
c. Défauts structuraux	- 34 -
(c.1) Les radicaux.....	- 34 -
(c.2) Désordre dans la structure des films d'oxyde de silicium.....	- 36 -
(c.3) Le modèle de force centrale (Central Force Model – CFM).....	- 38 -
(c.4) Position des modes TO-AS ₁ /LO-AS ₁ en fonction des propriétés du film mince.....	- 39 -
(c.5) Estimation de la proportion massique d'hydrogène	- 40 -
(c.6) Corrosion par les espèces oxydantes	- 40 -

d.	Méthodes d'identification des défauts.....	- 44 -
(d.1)	Détection des liaisons pendantes.....	- 44 -
(d.2)	Détection des groupements atypiques.....	- 44 -
e.	L'oxy-nitruure de silicium.....	- 46 -
(e.1)	Synthèse des oxy-nitruures de silicium.....	- 46 -
(e.2)	Structure et Composition des oxy-nitruures de silicium.....	- 48 -
(e.3)	Propriétés intrinsèques et Défauts dans la structure des oxy-nitruures.....	- 49 -
(e.4)	Groupements hydrogénés et oxydation.....	- 50 -
(e.5)	Détermination de la concentration en hydrogène.....	- 51 -
	Bilan.....	- 52 -
	Références.....	- 53 -
CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....		- 62 -
1.	Les dépôts CVD.....	- 67 -
a.	Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	- 67 -
b.	Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD).....	- 69 -
2.	Physique des plasmas et PECVD.....	- 70 -
a.	Propriétés des plasmas.....	- 70 -
(a.1)	Nature chimique.....	- 70 -
(a.2)	Les plasmas froids industriels.....	- 72 -
b.	Physique du dépôt par PECVD.....	- 73 -
(b.1)	Mécanismes de dépôt.....	- 73 -
(b.2)	La gaine plasma.....	- 74 -
(b.3)	Suivi de la qualité du procédé.....	- 76 -
c.	Le dispositif de dépôt PECVD.....	- 78 -
3.	Métrologie des films minces.....	- 81 -
a.	Composition chimique.....	- 81 -
(a.1)	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	- 81 -
(a.2)	Spectrométrie photoélectronique X (XPS).....	- 83 -
(a.3)	Spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS).....	- 86 -
b.	Ellipsométrie et réflectométrie.....	- 88 -
(b.1)	Ellipsométrie d'extinction et spectroscopique (SE).....	- 88 -
(b.2)	Réflectivité de rayons X.....	- 92 -
(b.3)	Réflectivité de neutrons.....	- 93 -
c.	Morphologie et mécanique.....	- 94 -
(c.1)	Microscopie de force atomique (AFM).....	- 94 -
(c.2)	Mesure de masse et de densité massique.....	- 97 -
(c.3)	Mesure de rayon de courbure (contrainte résiduelle).....	- 98 -
(c.4)	Nanoindentation.....	- 100 -
(c.5)	L'acoustique picoseconde colorée (APiC).....	- 105 -
	Bilan.....	- 110 -

Références.....	- 111 -
CHAPITRE III : CARACTERISATION DES RESINES PERMANENTES	117
1. La lithographie.....	118
a. Les résines de photolithographie.....	118
(a.1) Evolution des résines de photolithographie.....	118
b. Les résines permanentes dans les capteurs d'image.....	120
2. Propriétés chimiques des résines caractérisées.....	120
a. Composition des résines.....	120
(a.1) Composition en volume des résines par FTIR.....	121
(a.2) Composition en surface des résines par XPS.....	125
b. Evolution des résines lors de l'exposition à un plasma oxydant N ₂ O.....	127
(b.1) Analyse FTIR des résines après exposition au plasma oxydant.....	128
(b.2) Consommation des résines par le plasma N ₂ O.....	129
(b.3) Analyse XPS des résines après exposition au plasma oxydant.....	129
(b.4) Rugosité des surfaces après exposition au plasma N ₂ O.....	131
(b.5) Bilan sur l'analyse des résines après traitement par le plasma N ₂ O.....	131
3. Evolution des propriétés élastiques des résines en température	132
a. Propriétés mécaniques des résines à température ambiante.....	133
(a.1) Caractérisation à température ambiante par APiC.....	133
(a.2) Caractérisation à température ambiante par nanoindentation	135
b. Propriétés mécaniques des résines dans la gamme 20°C-150°C.....	139
(b.1) Caractérisation en température par APiC.....	139
(b.2) Caractérisation en température par nanoindentation.....	142
(b.3) Comparaison Indentation-APiC	142
c. Limitation des méthodes de caractérisation en température.....	143
(c.1) Instabilité des résines lors des rampes de température.....	143
(c.2) Impact de la séquence de dépôt de diélectrique sur les propriétés d'élasticité des résines.....	144
(c.3) Limitation des mesures d'indentation pour les films fins de résine en température.....	146
Bilan.....	147
Références.....	148
CHAPITRE IV: CARACTERISATION DU FILM DIELECTRIQUE DEPOSE SUR SILICIUM ET SUBSTRAT POLYMERE	149
1. Effet du substrat sur les propriétés du film mince diélectrique	150
a. Dépôt des films minces	150
(a.1) Détails expérimentaux	150
(a.2) Impact du substrat sur les propriétés du plasma.....	151
b. Caractérisation du film diélectrique	152
(b.1) Composition chimique par FTIR.....	152
(b.2) Morphologies par AFM.....	153
(b.3) Composition chimique par XPS.....	156

(b.4) Composition chimique par ToF-SIMS.....	157
c. Vieillessement des matériaux en salle blanche	157
(c.1) Prise en humidité par suivi du spectre FTIR	157
(c.2) Prise en humidité par suivi de masse	159
(c.3) Prise en humidité par suivi du rayon de courbure	161
(c.4) Prise en humidité par XPS et ToF-SIMS.....	162
(c.5) Suivi de la prise en humidité par réflectométrie neutron	164
(c.6) Multiples séchages du film de diélectrique : suivi de la masse, de la courbure et du spectre FTIR....	170
d. Optimisation des propriétés barrières du film diélectrique	175
(d.1) Variation des paramètres du procédé de dépôt.....	175
(d.2) Essais d'empilements complémentaires	181
Conclusion.....	182
CONCLUSION GENERALE	184
1. Les résines	185
2. Le diélectrique	187
3. Recommendations.....	188
4. Critiques et suite des travaux.....	188

CHAPITRE I : CAPTEURS D'IMAGE ET MATERIAUX BARRIERES

Symbole	Signification	Unité
α	Constante de force centrale	m s^{-1}
β	Constante de force non-centrale	m s^{-1}
C	Concentration massique	Kg m^{-3}
D	Coefficient de diffusion binaire	$\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$
d	Epaisseur	m
E	Energie de liaison	eV
E_a	Energie d'activation	eV
G	Module de cisaillement	$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$
J	Flux massique	$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$
k	Vecteur d'onde	m
k_B	Constante de Boltzmann $k_B = 8.617333$	eV.K^{-1}
λ	Longueur d'onde	m
m	Masse atomique	kg
n	Indice de réfraction	-
OTR	Taux de transmission d'oxygène	$\text{cm}^{-3} \text{m}^{-2} \text{jour}$
P	Coefficient de perméabilité	$\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{Pa}$
Q	Quantité d'énergie	eV
ρ	Masse volumique	Kg m^{-3}
r	Rayon moléculaire	m
RH	Humidité relative	%
S	Coefficient de solubilité	-
t	Temps	s
T	Température	K
ν	Nombre d'onde	m^{-1}
$WVTR$	Taux de transmission de vapeur d'eau	$\text{g m}^{-2} \text{jour}$

1. LES CAPTEURS D'IMAGE CIS (CMOS IMAGE SENSOR)

a. Le Marché des capteurs d'image CIS

Les 10 dernières années ont vu le marché des capteurs d'image CIS en constante croissance. En 2022, la croissance attendue pour le marché des capteurs d'image est de 9 à 10% (Figure 2) et les revenus représentent en 2021 : 3.9% des revenus totaux de l'industrie des semi-conducteurs [1].

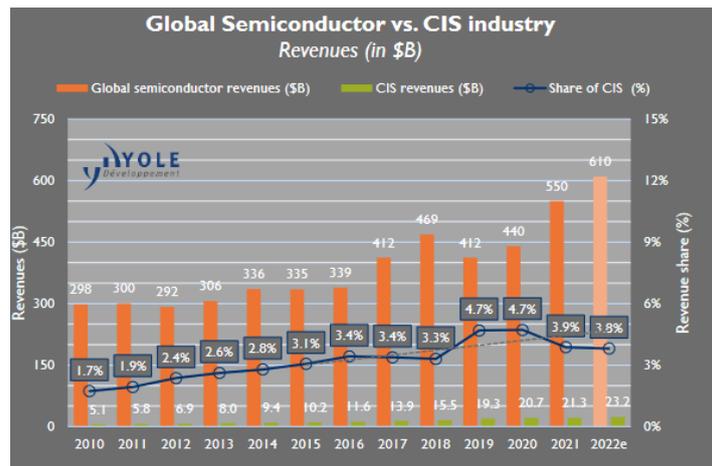


Figure 2 Evolution de la part des capteurs d'image (CIS) dans les revenus globaux des semi-conducteurs, reproduit de [1]

Bien que moins communs, que les technologies mémoires, les capteurs d'image sont employés dans de nombreux domaines : téléphonie mobile, automobile, médical...

En 2020, les trois acteurs majeurs de ce marché [2] sont Sony (40 % de part de marché), Samsung (22% de part de marché) et Omnivision (12% de part de marché). STMicroelectronics se place à la 4^{ème} position avec 6 % de part de marché.

b. Architecture des capteurs d'image CIS

La croissance du chiffre d'affaires des capteurs d'image est le résultat des nombreuses évolutions technologiques qui ont permis d'atteindre des performances toujours plus importantes. Les capteurs d'image CIS modernes se composent d'une matrice de photodiode permettant la conversion des photons en signal électrique, de différents niveaux métalliques (lignes) permettant de transmettre le signal électrique aux parties logiques (CMOS) pour leur conversion en information. L'ensemble est parfois recouvert de filtres colorés (produits pour la lumière visible) ou non (produit infrarouge, LIDAR). Enfin on trouve à leur surface des microlentilles constituées de matériau polymère ou de silice. Ces microlentilles permettent de focaliser la lumière incidente sur les parties électriquement actives du capteur d'image.

Les premières technologies dites FSI (pour Front-Side Illuminated) voient leur rendement affecté par la présence des lignes métalliques entre les matrices microlentilles et la partie active, problème résolu avec le développement des technologies BSI (pour Back-Side Illuminated). Les évolutions successives amènent aujourd'hui à des technologies combinant BSI directement connecté à d'autres technologies par des méthodes d'intégration 3D (Figure 3).

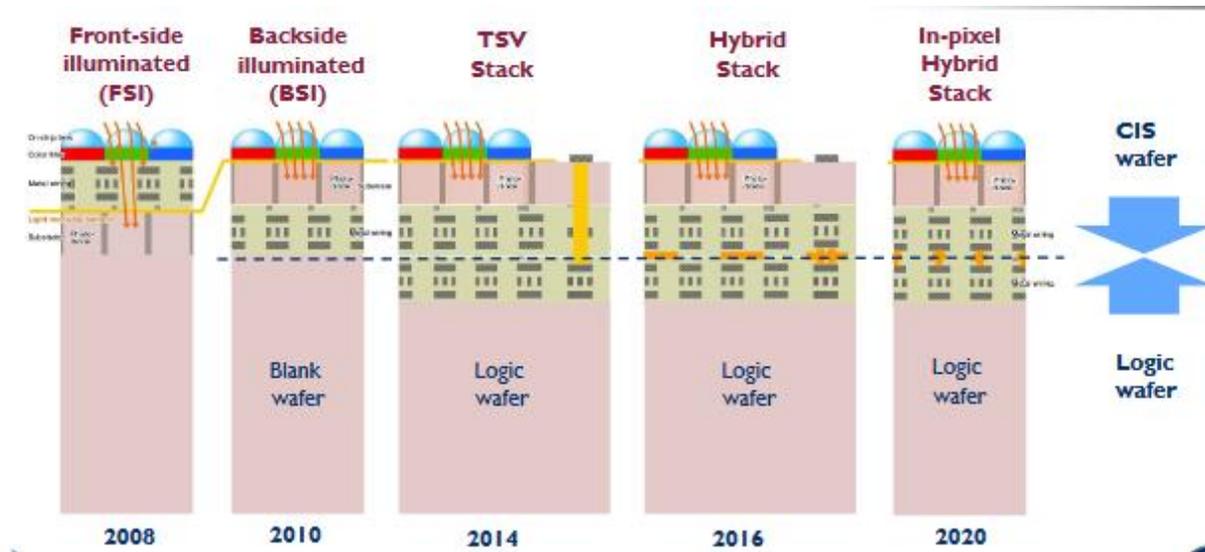


Figure 3 Evolution des technologies de capteur d'image, reproduit de [2]

2. BARRIERES POUR LES SUBSTRATS POLYMERES

a. Perméabilité des substrats polymères aux espèces oxydantes

Le dépôt d'un matériau barrière en surface d'un substrat polymère a différentes fonctions. D'une part, le matériau sert de « couche dure » prévenant l'abrasion des surfaces polymères sensibles aux sollicitations mécaniques. Dans le cas de dispositifs sensibles à l'humidité ou à l'oxygène, la barrière limite la diffusion des perméants afin de prévenir les dégradations (oxydation, hydrolyse...) des parties sensibles. Dans le domaine de l'électronique organique, la fabrication de dispositifs présentant une forte sensibilité aux espèces oxydantes et déposés sur des substrats polymères flexibles de différentes natures, rend nécessaire de connaître la sensibilité des substrats à la diffusion des espèces oxydantes (Figure 4). Par analogie les capteurs d'image présentent des empilements similaires composés d'un matériau barrière inorganique déposé sur divers polymères thermodurcissables.

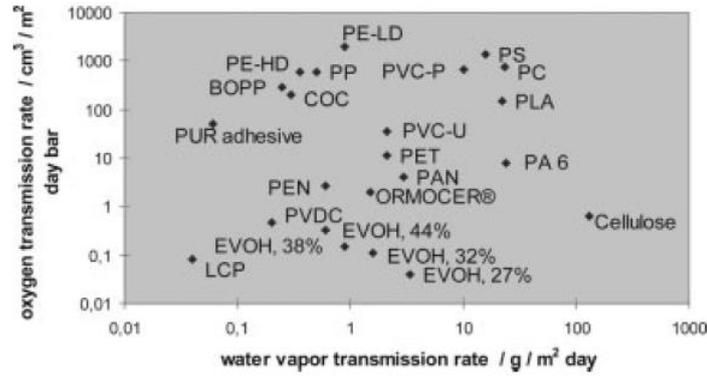


Figure 4: Sensibilité à l'oxygène moléculaire et à la vapeur d'eau de différents matériaux polymères utilisés comme substrats (reproduit de Hanika et al. [3])

b. Généralités sur la diffusion dans les solides

(b.1) Première loi de Fick et loi d'Arrhenius

La diffusion moléculaire dans un système binaire composé de deux phases A et B est la conséquence directe d'une inhomogénéité de concentration locale. Tout système tend à revenir à l'équilibre thermodynamique en unifiant sa concentration. La première loi de Fick décrit ainsi le flux de matière lié à la diffusion moléculaire entre les bornes d'un gradient de concentration (1.1).

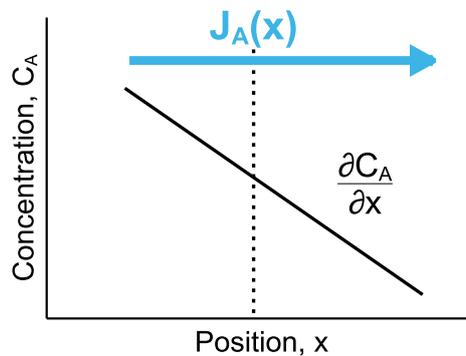


Figure 5: Gradient de concentration et flux de diffusion

$$\vec{J}_A(x) = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad (\text{kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}) \quad (1.1)$$

Avec \vec{J}_A , le flux de moléculaire d'une phase A, D_A le coefficient de diffusion de l'espèce A vers une seconde phase et $\frac{\partial C_A}{\partial x}$ qui décrit le gradient de concentration existant entre une région saturée en espèce A et une région pauvre en cette espèce. Le coefficient de diffusion D_A , est fonction des conditions de pression et température du milieu environnant du système binaire.

Il est déduit de la loi d'Arrhenius (1.2):

$$D_A = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (1.2)$$

Avec D_0 un facteur pré-exponentiel indépendant des conditions de température et pression, k_B la constante de Boltzmann et T la température. E_a est définie comme l'énergie d'activation et correspond à l'énergie minimum nécessaire au déplacement d'un atome ou d'une molécule. Sans excitation extérieure, un atome est dans son état de basse énergie. Afin de se déplacer, il devra acquérir suffisamment d'énergie pour dépasser un niveau barrière E_a . Au-delà de ce niveau d'énergie l'atome se déplace. Il est important de noter qu' E_a est seulement fonction de la composition du solide et de la nature chimique des molécules diffusantes [4].

(b.2) Seconde loi de Fick

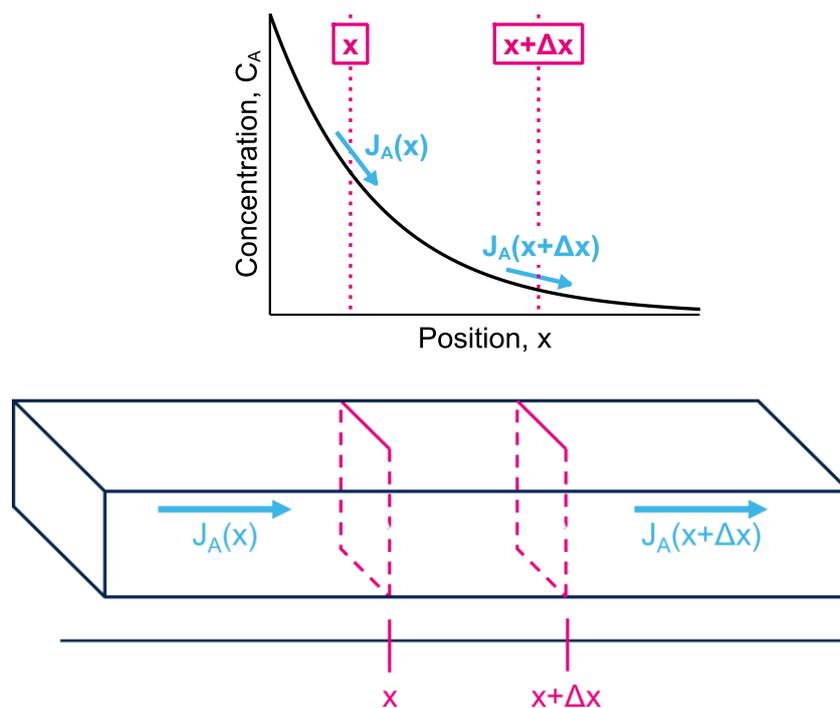


Figure 6: Gradient de diffusion au travers d'un volume

Enfin, la seconde loi de Fick (1.3) associe une dimension temporelle au phénomène de diffusion. Dans un premier temps, en considérant la concentration en espèce A en un point x (Figure 6).

Le gradient de concentration en espèce A entre les bornes x et $x + \Delta x$ d'une portion de volume ($s\Delta x$) s'écrit :

$$\frac{\partial C_A(x, t)}{\partial t} = \frac{J_A(x, t)}{\Delta x} - \frac{J_A(x + \Delta x, t)}{\Delta x} \quad (1.3)$$

En considérant le flux d'espèce A dirigé de x une zone saturée en espèce A vers $x + \Delta x$ une zone pauvre en espèce A et en introduisant la première loi de Fick (1.1), il est alors possible d'écrire la différence entre les flux en espèces A :

$$J_A(x, t) - J_A(x + \Delta x, t) = -D_A \frac{\partial C_A(x, t)}{\partial x} + D_A \frac{\partial C_A(x + \Delta x, t)}{\partial x} \quad (1.4)$$

Finalement, la seconde loi de Fick, décrit l'évolution du gradient de concentration dans une dimension au cours du temps :

$$\frac{\partial C_A(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_A(x, t)}{\partial x^2} \quad (1.5)$$

Les expressions précédentes sont valides dans le cas où les interactions chimiques entre l'espèce A et le milieu qu'elle traverse sont inexistantes ou négligeables devant le phénomène de diffusion. Dans le cas où des changements chimiques sont induits dans le solide, la diffusion ne pourra plus être considérée comme purement « Fickienne » et d'autres modèles doivent-être appliqués.

c. Les matériaux barrières aux espèces oxydantes

Le développement de matériaux barrières contre la diffusion des espèces oxydantes (O_2 et H_2O) a été motivé par le remplacement des substrats en verre par des matériaux polymères dans le domaine de l'électronique flexible/organique. L'objectif était alors de réduire la diffusion des perméants au travers des différents polymères utilisés comme substrats pour des dispositifs sensibles aux espèces oxydantes [5]. Le développement des films barrières au gaz ne se limite pas seulement à ce domaine. Par analogie, les capteurs d'image modernes présentent des systèmes multicouches similaires : composés d'un substrat polymère (résine thermodurcissable) protégé par une couche inorganique. L'ensemble repose sur une photodiode sensible aux dégradations par les espèces oxydantes. L'efficacité d'une barrière repose sur sa capacité à limiter la diffusion d'un perméant dans son volume. Cette caractéristique est exprimée à partir de la quantité d'oxygène ou d'humidité diffusant au travers de la barrière rapportée à la surface qu'elle recouvre. Deux grandeurs expriment cela : l'OTR (pour l'oxygène) et le WVTR (pour la vapeur d'eau) exprimés respectivement en $cm^3/m^2/jour$ et $g/m^2/jour$. L'amélioration progressive des technologies de barrières passe par la diminution des valeurs de WVTR et OTR. Elle s'est opérée

par deux leviers. D'un côté par des évolutions successives de géométrie des barrières d'abord scellées avec une plaquette de verre, de film minces simples ou encore des empilements de couches de différentes natures [4], [6]. Les autres évolutions notables se sont faites par des changements des procédés de dépôt et de natures des matériaux déposés notamment par le dépôt de couches toujours plus performantes par des procédés peu agressifs pour les substrats polymères. Malgré ces améliorations, les barrières modernes restent imparfaitement hermétiques. Les barrières composites, qui sont les plus performantes, présentent des OTR et WVTR de 2 à 3 ordres de grandeurs inférieures à ceux des substrats polymères.

De nombreux travaux ont permis d'établir des échelles de sensibilité des différents dispositifs actifs à l'humidité en définissant les valeurs de WVTR et OTR nominales avant que la dégradation du dispositif n'affecte ses performances de manière significative : une OLED nécessitera une barrière plus efficace qu'un simple emballage alimentaire (Figure 7). Il est important de noter que ces échelles ne prennent pas en compte des intégrations de capteurs d'image CMOS pour lesquels très peu de défaillance en lien avec des infiltrations d'humidité sont rapportées.

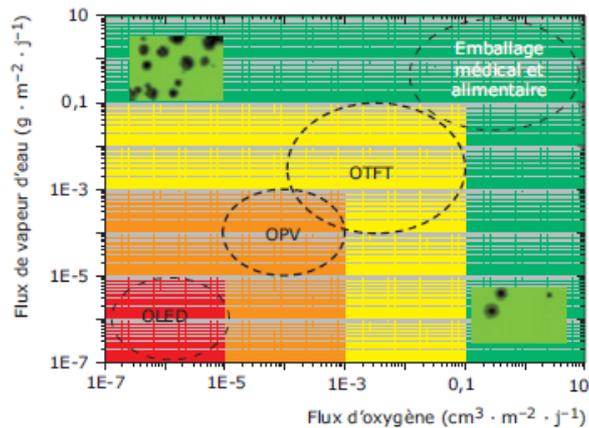


Figure 7: Niveaux barrière (OTR et WVTR) exigés en fonction du dispositif à protéger. Couvrant les structures macroscopiques (emballages) aux structures micrométriques (Organic LED) (reproduit de Cros et Maindron [5])

(c.1) Diffusion au travers des barrières

Le flux effectif J_{eff} diffusant au travers d'une barrière est lié au coefficient de diffusion $D_{\text{intrinsèque}}$ du matériau. Ce coefficient est fonction des propriétés intrinsèques du matériau pour des conditions de température et pression données. A partir des lois de Fick et Arrhenius, le flux effectif s'écrit :

$$J_{\text{eff}} = -D_{\text{intrinsèque}} \frac{\partial C_{\text{perméant}}}{\partial x} \quad (\text{kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}) \quad (1.6)$$

Avec, J_{eff} le flux effectif traversant la barrière et $\frac{\partial C}{\partial x}$ le gradient de concentration des molécules de l'espèce diffusante entre la surface du matériau exposé au perméant et sa face non exposée. Cependant, les OTR et WVTR théoriques sont rarement égaux à ceux mesurés expérimentalement [7], [8]. Dans la pratique, la diffusion d'espèces oxydantes au travers d'une barrière est aussi affectée par la présence de défauts conséquences du procédé de fabrication du matériau [9]. Ces défauts se manifestent comme des flux locaux aléatoirement répartis dans la barrière ($J_{défauts}$) (Figure 8). Le flux effectif J_{eff} diffusant au travers d'une barrière comprend donc deux contributions :

$$J_{eff} = -D_{intrinsèque} \frac{\partial C_{perméant}}{\partial x} + J_{défauts} \text{ (kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}\text{)} \quad (1.7)$$

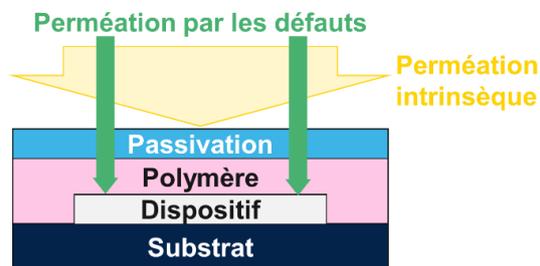


Figure 8 Schéma des flux de diffusion au travers d'un ensemble passivation/polymère recouvrant un dispositif

De nombreux mécanismes de diffusion chimique en lien avec la structure cristalline ou amorphe d'un solide sont reportés. La nature chimique de la barrière joue donc un rôle important puisqu'elle définit les défauts et mécanismes de diffusion intervenant dans la propagation d'un perméant dans son volume.

(c.2) Perméabilité du bicouche polymère/barrière

A partir du modèle de diffusion au travers des barrières inorganiques et en considérant le substrat polymère comme une couche massive libre de défaut, il est possible de décrire la perméabilité d'un ensemble barrière/polymère suivant le modèle « théorie des laminés idéaux » [10], [11]. Le coefficient de perméation d'une espèce gazeuse au travers du polymère noté $P_{polymère}$ est défini comme le produit du coefficient de solubilité d'un gaz dans le film polymère, noté S_{gaz} , et son coefficient de diffusion au sein du polymère noté D_{gaz} .

$$P_{polymère} = D_{gaz} \cdot S_{gaz} = - \frac{j_{polymère} \cdot d_{polymère}}{\Delta_{pression\ partielle}} \quad (1.8)$$

L'épaisseur de la barrière ($d_{polymère}$) est donc un paramètre important à considérer lors du dépôt d'une barrière à la diffusion sur un substrat polymère. La perméabilité d'un couple diélectrique/polymère peut ainsi s'écrire à partir des épaisseurs globales et individuelles (d_n) et des perméabilités globales et individuelles (P_n). D'après cette équation, la perméabilité globale de la barrière doit diminuer avec l'augmentation de son épaisseur. De plus, le dépôt d'une couche trop fine peut conduire à un mauvais recouvrement de la surface polymère et donc à des OTR et WVTR élevés [12].

$$\frac{d_{Diélectrique/Polymère}}{P_{Diélectrique/polymère}} = \frac{d_{Diélectrique}}{P_{Diélectrique}} + \frac{d_{Polymère}}{P_{Polymère}} \quad (1.9)$$

Dans les premiers instants de la diffusion d'un perméant, il est courant de mesurer une période stable au cours de laquelle aucun perméant ne semble traverser la barrière. Cette période est appelée temps de délai (« lag time »). Durant cet intervalle de temps, la diffusion ne s'opère qu'à l'intérieur de la barrière.

d. Les différentes technologies de barrières

(d.1) Les barrières métalliques

Les premières barrières à la diffusion d'espèces oxydantes étaient constituées de films métalliques fins d'aluminium [13], [14]. Ainsi, les empilements composés d'un substrat polymère PET (Polyéthylène téréphtalate) encapsulé par un film d'aluminium de 30nm d'épaisseur présentent des WVTR quatre fois inférieures à ceux mesurées sur une couche de PET non encapsulée [4], [13]. Toutefois, différents défauts en lien avec la structure cristalline des couches sont rapportés : les défauts de substitution et interstitiels liés respectivement au remplacement ou à la présence supplémentaire d'un atome de nature chimique différente de celle du réseau cristallin. Il est aussi fréquent de rencontrer des discontinuités liées à des lacunes atomiques, des dislocations ou encore des joints de grains autorisant la diffusion d'espèces au travers du réseau cristallin [15].

La diffusion d'humidité et d'oxygène au travers des couches métalliques s'opère principalement par les sites laissés libres par des atomes vacants. Ces défauts d'une dimension supérieure à la longueur d'une liaison entre deux atomes d'aluminium ($>0,224\text{nm}$), agissent comme des chemins de diffusion préférentiels par lequel les perméants progressent. La diffusion au travers de ces défauts est activée par apport d'énergie thermique (Q).

La quantité d'énergie apportée doit être suffisante pour permettre à l'élément diffusant d'outrepasser un niveau d'énergie représenté par E_a . A l'échelle de la structure du solide, c'est l'énergie

nécessaire pour qu'un atome diffuse en élargissant une cavité sphérique de son rayon r_D à r (1.10).

$$Q = E_a = 8\pi \cdot G \cdot r_D \cdot (r - r_D)^2 \quad (1.10)$$

(d.2) Les barrières diélectriques déposées par PECVD

Les barrières déposées par réaction chimique en phase vapeur assistée par plasma (PECVD) sont couramment reportées dans la littérature. Ce constat provient de nombreux facteurs comme la large diffusion de la PECVD aussi bien à l'échelle de laboratoire de recherche que dans l'industrie de la microélectronique, la large documentation existante sur les matériaux dérivés du silicium ou encore la possibilité de réaliser des dépôts à des températures modérées limitant le budget thermique reçu par les substrats métallique ou polymère et donc leur dégradation précoce. La grande diversité de matériaux synthétisables par PECVD permet d'adresser plusieurs problématiques tel que : l'herméticité aux espèces oxydantes, la transmission de la lumière au travers de la barrière ou encore la tenue mécanique du diélectrique. Il est rapporté l'utilisation de SiO_x [16], SiN_x [17], SiO_xN_y [18] ou encore SiC_x [19]. Contrairement aux barrières métalliques, les matériaux déposés par PECVD ne présentent pas de structure atomique ordonnée. Ainsi la diffusion à leur travers ne s'opère pas que par des sites de lacunes atomiques mais aussi par des interstices interatomiques (Figure 9). Les défauts sont classés suivant leur dimension. On trouve: les défauts macroscopiques (1nm-5 μm), nanométriques (0.3-1nm) et les lattices (<0.3nm) [6], [7].

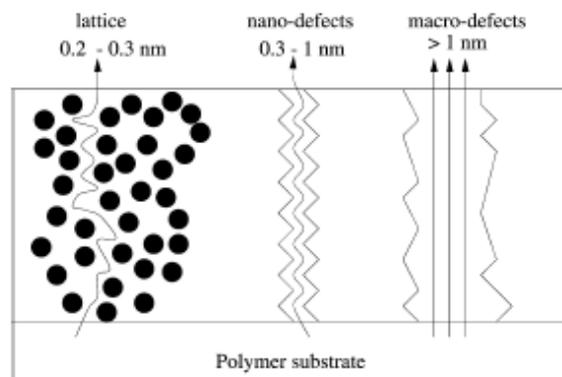


Figure 9: Perméation au travers des différents défauts structuraux (reproduit de Robert et al. [7])

Des travaux montrent que la diffusion de gaz au travers d'un oxyde de silicium déposé par PECVD sur des substrats polymères se fait principalement au travers des défauts interstitiels possédants des dimensions nanométriques [20]. Robert et al. [7] ont étudié la perméation de gaz de différents

diamètres moléculaires au travers d'un oxyde de silicium déposé par PECVD sur un substrat polymère (PET). A partir de leurs résultats expérimentaux, ils ont proposé un modèle de diffusion basé sur trois modes de transports en fonction de la dimension des défauts agissant simultanément dans l'oxyde. Différents facteurs influent sur la nature des défauts [5]:

- **La contamination en surface du substrat polymère.** Elle se manifeste par des particules non solidaires du substrat. Ces particules sont recouvertes par le film barrière au moment de son dépôt. Elles adhèrent mal au substrat et sont susceptibles de se détacher entraînant une partie du film barrière avec elle en générant des discontinuités dans le film barrière [14].
- **La température du procédé de dépôt.** La croissance d'une couche par CVD repose sur la diffusion de radicaux en surface du substrat. La bonne diffusion des atomes est proportionnelle à l'apport d'énergie thermique. La faible tolérance des substrats organiques aux budgets thermiques importants impose de limiter la température de procédé à des valeurs inférieures à 300°C. A ces températures, les radicaux n'ont pas suffisamment d'énergie pour diffuser correctement à la surface du substrat. Il en résulte une structure du diélectrique désordonnée, peu dense et contenant des impuretés provenant des sous-produits de réaction [21].
- **La rugosité du substrat** polymère est à l'origine de perturbations lors de la croissance des films barrières. Les dépôts réalisés par PECVD présentent de manière générale une bonne conformité. La rugosité du substrat est ainsi partiellement reproduite en surface du film barrière augmentant ses OTR et WVTR.

En plus des problématiques liées aux conditions de dépôt, des problématiques morphologiques interviennent. Il a été rapporté que les barrières formées par PECVD possèdent une plage d'épaisseur dans laquelle les propriétés barrières sont optimales. En dessous de l'épaisseur d_c , le film est trop fin et ne recouvre pas la totalité du substrat polymère. Ces discontinuités sont des chemins de diffusion préférentiels pour les espèces oxydantes, abaissant les propriétés barrières du film. Cependant, un film trop épais ($>d_f$) voit aussi ses propriétés barrières dégradées (Figure 10). Ce constat va à l'encontre de l'équation (1.9) qui prédit une diminution de la perméabilité du film avec l'augmentation de son épaisseur. Cette limitation est expliquée par l'augmentation de la densité de défaut dans le film sous la forme de fissures, conséquences de l'augmentation de la contrainte résiduelle avec l'épaisseur. Une attention constante doit donc être tenue pour déposer un film couvrant la totalité de la surface tout en conservant une épaisseur modérée (quelques 100nm) [6].

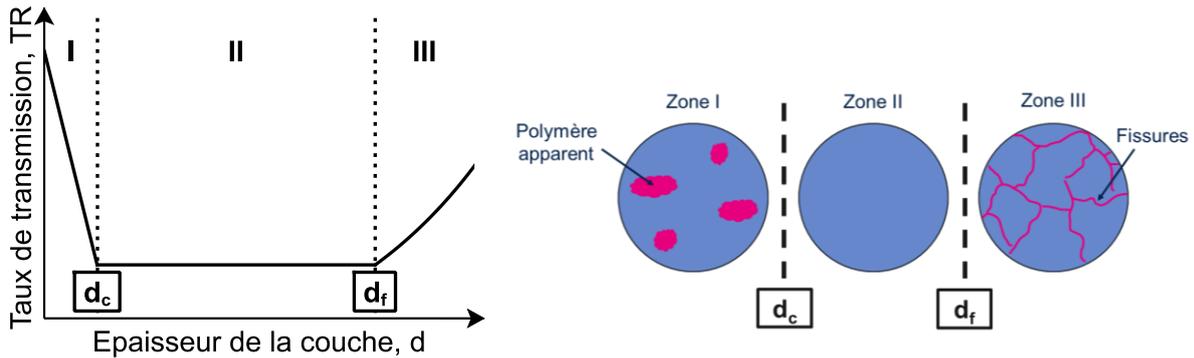


Figure 10: Taux de transmission en fonction de l'épaisseur de la barrière. Zone I ($d < d_c$) : le film polymère est partiellement recouvert. Zone II ($d_c \leq d < d_f$) : Plage d'épaisseur aux meilleures performances. Zone III ($d_f \leq d$) : Diminution des propriétés barrières aux grandes épaisseurs

(d.3) Les barrières diélectriques déposées par ALD

Les barrières formées par dépôt de couches atomiques (ALD) ont connu un essor important durant les 15 dernières années. L'avantage majeur est la possibilité de réaliser des dépôts de couches ultra-minces de quelques nanomètres d'épaisseurs à des températures inférieures à 200°C. Ces matériaux présentent de faibles rugosités et une bonne uniformité de dépôt favorisant leurs propriétés de barrière à la diffusion. La méthode d'ALD repose sur la répétition de cycles réactionnels permettant la formation d'une couche mince à l'échelle de la couche atomique. Les oxydes de silicium peuvent être déposés par cette méthode [22]. De même, l' Al_2O_3 déposé par ALD, est couramment employé pour ses excellentes propriétés de barrière à la diffusion aux espèces oxydantes même pour des épaisseurs inférieures à 50nm [21],[22]. L'efficacité de telles barrières reste toutefois limitée par la rugosité du substrat [25].

(d.4) Comparaison de l'efficacité des barrières sur polymères

Contrairement à la nature chimique des films barrières, celle des substrats polymère a peu évolué. On rapporte ainsi l'utilisation de matériaux thermoplastiques du type : PET, PE, PEN, PC, Kapton® ou encore PP pour l'électronique flexible [3], [6], [26], [27]. Chaque matériau polymère possède une sensibilité propre aux espèces oxydantes. Le [Tableau 1](#) rapporte les propriétés de différents films barrières déposés sur un PET.

	Al (Sputtered Pulvérisé)	SiO _x (PECVD)	SiN _x (PECVD)	SiO _x N _y (PECVD)	Al ₂ O ₃ (ALD)
d _c (nm)	≈20	20-50	8-30	300	5-50
OTR (cm ³ /m ² /day)	2	-	-	-	<5.10 ⁻³
WVTR (g/m ² /day)	-	0.3	1.10 ⁻³	0.2	1.10 ⁻³
n (λ=632.8nm)	-	1.43	-	1.43-1.53	-
Référence	[14]	[12], [20], [28], [29]	[12], [28]	[18], [30]	[23], [27], [31]

Tableau 1: Comparaison des propriétés barrières déposés sur PET à basse température (<300°C)

La différence de sensibilité aux espèces oxydantes s'explique par la différence de structure des différents matériaux. Enfin, comme pour la rugosité, un substrat dégradé (fissures...) impacte directement les propriétés barrières des films [9].

(d.5) Les barrières composites

Les procédés et matériaux décrits précédemment peuvent être combinés afin d'aboutir à des barrières adaptées à des applications spécifiques. La barrière Barix® développée par l'entreprise Vitex Systems est ainsi constituée de couches d'Al₂O₃ de quelques nanomètres d'épaisseur intercalées entre d'épaisses couches d'un polymère acrylique (≈1μm) (Figure 11). Elle exploite ainsi les excellentes propriétés barrières des couches d'alumine formée par ALD tout en limitant la contrainte appliquée à ces matériaux fragiles qui est atténuée par les épaisses couches de polymère. Avec cette barrière, Vitex Systems revendique des WVTR et OTR similaires à ceux obtenus par encapsulation via une couche de verre minéral (<10⁻⁶ g/m²/day). Ces performances sont expliquées par le mécanisme de « diffusion tortueuse ». La diffusion d'espèces oxydantes au sein de la barrière n'est pas seulement limitée par les films fins d'Al₂O₃ mais aussi par les couches de polymères au sein desquelles la propagation du perméant est ralentie [32]. La synthèse de barrières similaires basées sur l'alternance de couche de SiN_x et polymères déposés par PECVD a aussi été reportée [33].

Un autre exemple de barrière composite UHB (Ultra High Barrier) est la barrière à gradient de composition SiO_xN_y/SiO_xC_y développée par General Electric [34]. Cette barrière est constituée de l'alternance de films d'oxyde de silicium dopés par ajout d'azote (SiO_xN_y) prodiguant ses propriétés d'herméticité à la barrière et des couches d'oxydes riches en carbone (SiO_xC_z) qui protègent la barrière lors de sollicitations mécaniques (Figure 11). Cette barrière est obtenue par des variations progressives du mélange des gaz précurseurs lors de son dépôt par PECVD.

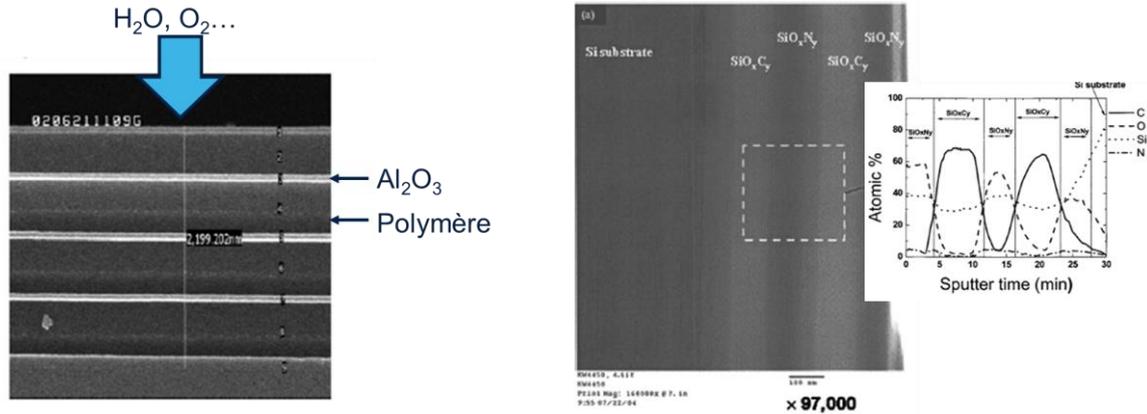


Figure 11: Barrière Barix® composée d'un multicouche polymère/Al₂O₃ développée par Vitex Systems [32] (à gauche) et barrière SiO_xN_y/SiO_xC_y développée par General Electric [34] (à droite)

La fabrication de barrières composites est limitée par le nombre important de couches de différentes natures déposées successivement. A chaque dépôt d'une nouvelle couche, la contrainte générée au sein des films par les gradients de température doit donc être prise en compte. Un empilement trop contraint peut ainsi aboutir à des fissurations prématurées de la barrière [33].

3. LES OXYDES DE SILICIUM DANS LA MICROELECTRONIQUE

Bien que les barrières ALD semblent aujourd'hui les plus performantes, elles ne peuvent pas être employées pour la passivation des capteurs d'image CMOS.

Les exigences de cadence de production industrielle, la nature du substrat polymère et le budget thermique vu par un circuit intégré, imposent la fabrication de barrière par un procédé à forte vitesse de dépôt et à des températures inférieures à 200°C. L'oxyde de silicium déposé par PECVD remplit ces critères.

a. Synthèse et structure de l'oxyde de silicium

Dans son état cristallin, le réseau de l'oxyde de silicium (α -Quartz) est constitué une maille élémentaire à géométrie cubique face centrée répétée dans les trois directions de l'espace. Dans le plan, il en résulte une structure hexagonale formée par des tétraèdres. Quatre atomes d'oxygène sont localisés au sommet du tétraèdre et au centre se trouve un atome de silicium (SiO₄). Chaque tétraèdre est lié à quatre autres tétraèdres par des liaisons covalentes entre deux atomes d'oxygènes formant sa structure caractéristique hexagonale d'anneau à 6 membres. De plus, les angles formés par les liaisons O-Si-O du tétraèdre sont égaux (109.5°) et les angles Si-O-Si entre les tétraèdres égaux à 144°. Le choix d'un procédé de fabrication dépend de l'application adressée. Les couches utilisées comme grille dans les structure MOSFET requièrent des faibles rugosité et densité de défauts afin de limiter les courants de fuite au travers de la grille [35]. La croissance ou

le dépôt d'un tel oxyde sont réalisés par des recuits oxydants, recuits rapides à haute températures (RTP) ou encore par CVD à des températures comprises entre 590 et 1000°C. Dans d'autres cas, l'oxyde de silicium est utilisé comme couche isolant les interconnexions métalliques, couche anti-réfléctive ou encore comme barrière à la diffusion d'espèces oxydantes (H₂O, O₂) sur substrat polymères. Les matériaux métalliques et polymères étant susceptibles d'évoluer voire de se dégrader en fonction du budget thermique reçu. Le dépôt de couche d'oxyde à leur surface doit donc être opéré à plus basse température ($\leq 300^\circ\text{C}$). Dans l'industrie de la microélectronique ces dépôts sont couramment réalisés par CVD assistée par plasma (PECVD) ou par dépôt de couches atomiques (ALD). Cependant, la formation d'un film mince par CVD est dépendante de la température du procédé et donc de la loi d'Arrhenius [21].

$$\text{Vitesse de dépôt} = A \exp\left(\frac{E_A}{kT}\right) \quad (1.11)$$

E_A et k étant des constantes, seules les variations de température régissent la vitesse de croissance du film (1.11). Aux hautes températures, la croissance du film est dominée par les phénomènes de diffusion surfacique. En diminuant la température, la diffusion des radicaux libres est limitée. La croissance du film est alors gouvernée par les réactions chimiques se produisant en surface du substrat. Le déplacement limité des ions et radicaux libres entraîne la croissance du film de manière désordonnée qui résulte en une phase amorphe.

(a.1) Techniques de dépôt

Les films d'oxyde de silicium amorphes peuvent être générés par différentes méthodes. Les méthodes dérivées de la CVD conventionnelle permettent de réaliser des dépôts de films à des températures modérées ($\leq 500^\circ\text{C}$). Il n'existe pas de méthode idéale. Le choix d'une technique de dépôt doit tenir compte de différentes considérations : sensibilité à la température du substrat, rapport d'aspect des structures en surface du substrat, nombre de particules contaminantes générées par la technique, uniformité du dépôt et utilisation du dépôt... Les méthodes d'APCVD et LPCVD permettent, par exemple, de réaliser des dépôts d'oxyde de silicium dans une gamme de température modérée (300-500°C). Cependant le niveau de particules contaminantes générées par l'APCVD rend le procédé inemployable pour la fabrication industrielle de circuits intégrés qui requiert des atmosphères ultra-propres. Un dernier paramètre à considérer est la capacité d'une technique à déposer en un minimum de temps. Ce paramètre est critique dans le milieu industriel où les cadences de production sont importantes. Le dépôt par couche atomique (ALD) permet le dépôt de couches ultrafines et conformes à « basse » température utile pour la fabrication de circuits intégrés spécifiques dont le budget thermique reçu est critique. Mais la faible vitesse de

dépôt limite son emploi pour la synthèse de couches épaisses (quelques centaines de nm) [22], [36].

Dans l'industrie du semiconducteur, la plupart des réacteurs employés pour le dépôt d'oxyde de silicium à des températures modérées exploitent la technique de PECVD impliquant des précurseurs chimiques de différentes natures. Les réacteurs utilisés dans l'industrie du semiconducteur possèdent une unique source de plasma permettant le dépôt d'oxyde de silicium. Des montages utilisant plusieurs sources plasma en simultanée permettent de traiter en continu des rouleaux de substrats souples. Ce procédé appelé roll-to-roll PECVD est utilisé pour l'encapsulation de circuits pour l'électronique organique [37] mais ne peut être employé pour la réalisation de circuits intégrés sur plaquette de silicium.

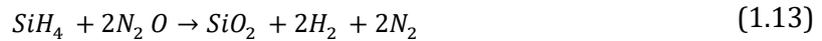
(a.2) Précurseurs et réactions pour le dépôt d'oxyde par CVD

Différents précurseurs permettent le dépôt d'un film mince d'oxyde par CVD. Les précurseurs les plus répandues sont le silane (SiH_4) utilisé comme source de silicium oxydé par de l' O_2 . La réaction produit un oxyde SiO_2 ainsi que des sous-produits sous forme gazeux : Hydrogène moléculaire (H_2) voir de la vapeur d'eau (H_2O) dans les atmosphères où la pression partielle d'oxygène est élevée. La réaction est sensible au rapport des débits de précurseurs. Une proportion trop importante de SiH_4 mène à des réactions prématurées et à un film partiellement opaque (d'aspect brumeux) [38] ou encore à la formation de nanocristaux de silicium ($\text{Si} \equiv \text{Si}_3$) [39]. Au contraire, une proportion d' O_2 trop élevée sature la surface du substrat en oxygène abaissant la vitesse de croissance du film. Cette réaction est principalement employée pour de la CVD haute température.

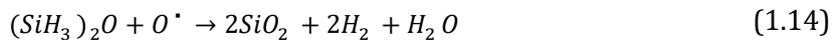


En fonction des paramètres du procédé de dépôt la nature de la source d'oxygène est susceptible de varier. L'oxyde nitreux (N_2O) est ainsi couramment utilisé comme agent oxydant du silane en PECVD [37]. Les molécules de N_2O possèdent une énergie d'activation de 2.5 eV/molécule quand l' O_2 possède une énergie d'activation de 6.5 eV/molécule [28]. Les molécules de N_2O se dissocient donc plus facilement que celles d' O_2 ce qui résulte en des vitesses de dépôt plus élevées. Cependant des impuretés azotées sont apportées dans le film (Si-N). La formation d'un film d'oxyde de silicium implique alors une série de réactions [40] commençant par la génération de radicaux oxygénés par dissociation de molécules de N_2O . Ces radicaux soustraient des atomes d'hydrogène aux molécules de silane produisant des radicaux silyles et -OH ainsi que de la vapeur d'eau. Comme pour les oxydations par apport d' O_2 , la dilution des précurseurs a un effet direct sur

la structure et la composition de l'oxyde. A 150°C, un ratio N₂O/SiH₄ ≤10 résulte en l'incorporation d'azote et d'hydrogène dans l'oxyde sous forme de liaisons Si-N, Si-H et N-H [41].



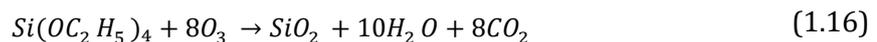
Afin de limiter l'inclusion d'azote et d'hydrogène dans la structure des films, les réactifs gazeux SiH₄/N₂O peuvent-êtres dilués dans de l'hélium endiguant la formation des liaisons Si-H, Si-NH et Si-OH. L'introduction d'hélium modifie le mécanisme réactionnel en favorisant la formation des liaisons Si-O au détriment des liaisons hydrogénées. Cela est rendu possible par la formation d'un plasma d'He générant du bombardement ionique qui facilite la dissociation des molécules de N₂O, la formation de groupements disiloxane (SiH₃)₂O et l'évacuation de l'hydrogène [42].



Le débit de silane (SiH₄) est aussi limitant pour le procédé de dépôt. Il mène notamment à la formation de réactifs SiH_x impactant la réaction de dépôt [43]. De plus, introduit sous forme gazeuse sa mobilité est limitée. Par souci de conformité du dépôt sur certains motifs particuliers (passages de marche, dômes...), la source de silicium peut être un précurseur organique. Le plus souvent, on rapporte l'utilisation d'orthosilicate de tétraéthyle Si(OC₂H₅)₄ (TEOS) oxydé par un plasma O₂.



L'utilisation d'un précurseur organique permet, en fonction de la dilution O₂/TEOS d'obtenir des films d'oxyde de silicium « purs » (SiO_x) ou organosiliconés (SiO_xC_yH_z) présentant des liaisons carbonées C=O, C-H et Si-O-(CH₃)_{=1,2} insérés dans la structure de l'oxyde [44]. Le dépôt de films organosiliconés peut de même se faire via l'utilisation d'autres précurseurs organiques tel que de l'HMDSO ou du TMS toujours par PECVD [16], [45]. Enfin, pour le remplissage de structures à fort rapport d'aspect, la SACVD est préférée à la PECVD. Cette technique ne nécessite pas l'utilisation d'un plasma oxydant. La réaction est initiée via le mélange de TEOS avec de l'ozone (O₃) [46].



Plus récemment le développement de la technique d'ALD a permis le dépôt de couches minces d'oxyde de silicium à partir de précurseurs organiques ou chlorés pour des applications de couches optiques [22], [36].

D'autres procédés de fabrication non industrielles requièrent l'emploi de précurseurs spécifiques. Le dépôt assisté par flux d'électrons (EBICVD) permet par exemple de réaliser des dépôts de SiO₂ à température ambiante à partir d'un précurseur organique chloré Si(CH₃)Cl et a pour avantage de produire des films plus denses que ceux générés par PECVD (à conditions de dépôt égales) [47]. Les films de SiO₂ sont aussi synthétisables par MOCVD en employant un précurseur organique (DADBS). Dans ce dernier cas, les propriétés des films dépendent fortement de l'atmosphère du réacteur de dépôt. Hofman et al. [48] ont étudié l'effet du taux d'humidité dans la chambre de dépôt et ont observé une diminution de la contrainte résiduelle avec l'augmentation du taux d'humidité. Ce résultat est expliqué par l'incorporation de groupements silanols dans la structure de l'oxyde.

	SA CVD (Sub Atmospheric CVD)	HDPE CVD (High Density Plasma Enhanced CVD)	PE CVD (Plasma Enhanced CVD)	ALD (Atomic layer Deposition)
Température (°C)	250-500°C	<400°C	150-500°C	100-300°C
Vitesse de dépôt (Å/s ou nm/s)	Lente	Lente	Rapide	Lente
Précurseurs	TEOS/O ₃	SiH ₄	SiH ₄ Organique (TEOS, TMS, HMDSO)	Organique (3DMAS, BDEAS...) Organique/O ₃ SiCl ₄ /H ₂ O TEOS/H ₂ O
Plasma	N/A	O ₂	O ₂ , N ₂ O	O ₂
Contrainte résiduelle	Compressif	Compressif	Variable	Tensile
Utilisation	Passivation Remplissage de structures	Passivation (interconnexions métalliques) Remplissage de structures à fort rapport d'aspect	Passivation (interconnexions métalliques) Anti-réfléctif	

Tableau 2: Caractéristiques des différentes techniques de dépôt industrielles par CVD [38], [49], [50]

Indépendamment de la technique de dépôt et des précurseurs employés, la majorité des oxydes de silicium déposés par CVD contiennent de l'hydrogène dans leur structure. Le piégeage d'hydrogène menant à la formation de liaisons Si-OH ou Si-H est donc couramment rapporté.

b. Structure des oxydes de silicium amorphes

(b.1) Modèles structuraux

Dans le cas d'un oxyde de silicium stœchiométrique, le **modèle CRN (Continuous Random Network)** décrit la structure de l'oxyde comme composé d'un réseau de tétraèdres « SiO₄ ». Ces tétraèdres forment des anneaux de n membres (Figure 12) (classiquement n=6 pour l'α-Quartz.). Au sein du tétraèdre, les angles O-Si-O sont tous égaux à 109.5°. Les angles formés par les liaisons Si-O-Si pontantes varient entre 120° et 180° impactant l'ordre structural de l'oxyde [51].

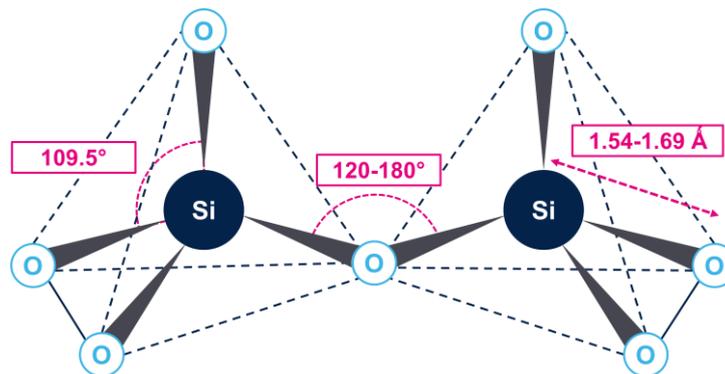


Figure 12 : Représentation 3D de deux tétraèdres caractéristiques de la structure de l'oxyde de silicium

Cependant l'oxyde de silicium amorphe SiO_x est rarement stœchiométrique $x < 2$. Sa structure peut être décrite suivant deux modèles :

- Le **RBM (pour Random Bonding Model)** modélise l'oxyde comme une seule phase formée par un ensemble de tétraèdres aux sommets desquels des atomes de silicium et d'oxygène sont aléatoirement distribués suivant la formule : Si-Si_{4-y}O_y avec $y = 0,1,2,3,4$. La probabilité associée à un tétraèdre $y + 1$ s'écrit : $C_{y+1} = {}_4C_y \left(\frac{x}{2}\right)^y \left(1 - \frac{x}{2}\right)^{4-y}$ [52], [53].
- Le **RMM (pour Random Mixing Model)** modélise l'oxyde comme un mélange binaire de phases Si et SiO₂. L'ensemble de l'oxyde est décrit comme un mélange d'atomes de silicium et de groupements SiO₂. La fraction moléculaire des deux constituants s'écrit ainsi : $C_{SiO_2} = 1 - \frac{x}{2}$ et $C_{Si} = \frac{x}{2}$ [52], [54], [55].

Des investigations autour de ces modèles par XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) [54] présentent des décalages des pics d'énergies associées aux électrons photo-émis par les atomes de silicium (Si2p) et d'oxygène (O1s) en fonction de la stœchiométrie du film mince. Le modèle RBM est cité comme le plus adapté pour décrire la structure de l'oxyde puisqu'un seul pic Si2p est régulièrement rapporté quand les hypothèses du modèle RMM impliquent la présence de deux

pics Si2p [54]–[56]. En complément, des mesures du coefficient d'absorption optiques sur des films d' a-SiO_x et a-SiO_xN_y montrent la présence de tétraèdres Si-(Si₄) en plus des tétraèdres Si-(O₄) renforçant la validité du modèle RBM [53].

(b.2) Liaisons chimiques caractéristiques

L'aptitude des diélectriques à absorber les rayonnements dans l'infrarouge fait de la spectroscopie infrarouge une technique d'intérêt pour la caractérisation de leurs liaisons chimiques. Pour l'oxyde de silicium, les niveaux d'énergie discrets pour lesquels des modes vibratoires sont activés par absorption d'un photon infrarouge sont principalement liés aux liaisons entre les atomes de silicium et d'oxygène. Dans certains cas, des liaisons avec des atomes supplémentaires de carbone [57], azote, phosphore [58], fluor [58], [59] et d'hydrogène [59]–[61] sont détectées (Tableau 4). Le spectre d'absorption d'un oxyde de silicium idéal présente trois bandes d'absorption principales associées à des modes vibratoires de l'unité Si-O-Si. Une première bande autour 450cm⁻¹ associée au mode vibratoire « rocking », une seconde bande autour de 800cm⁻¹ associé au mode vibratoire « bending » et enfin le mode vibratoire « asymmetric stretching » présent autour de 1070cm⁻¹ et un épaulement entre 1090 et 1350cm⁻¹ (Tableau 3). La structure des oxydes amorphes est susceptible de présenter des bandes supplémentaires associées aux défauts structuraux mais aussi des pics parasites provenant de l'atmosphère de la chambre de mesure (CO₂, H₂O) (Tableau 4).

Mode vibratoire	Fréquence (cm ⁻¹)	Référence
Si-O-Si rocking	450-490	[52], [58], [60]–[68]
Si-Si distored	600-620	[69], [70]
Si-O-Si bending	760-880	[41], [52], [57]–[68]
Si-O-O-Si stretching	910-1010	[71], [72]
Si-O-Si asymmetric stretching TO ₁	980-1090 (SiO _x x<2)	[41], [52], [58], [60], [61], [64]–[68], [73]–[75]
Si-O-Si asymmetric stretching TO ₂	1200-1260	[52], [60], [61], [63]–[65], [68]

Tableau 3: Liaisons chimiques caractéristiques de l'oxyde de silicium

Mode vibratoire		Fréquence (cm ⁻¹)	Référence
CO ₂ moléculaire	C-O ₂ symmetric & asymmetric stretching	≈660	[68]
		≈2340	
H ₂ O moléculaire	Peigne	1660-1650	[60], [63], [64], [68]
	H-O-H stretching	3300-3360	
SiO _x C _y :H	Si-C	740	[57]
	C-O	820	[57]
SiO _x F _y	Si-CH _x (1<x<3)	935-960	[52], [58], [63], [64], [76]
	Si-F stretching	930-1080	[58], [59]
SiO _x :H	Si-H _x (1<x<3) stretching	665-670,880	[44], [62], [69]
	Si-OH bending (silanols)	2000-2300	[62], [69], [73]
SiO _x :H	Si-OH stretching (cyclique)	≈950	[52]
	Si-OH...H ₂ O	3385-3540	[60], [62], [73], [74], [77]- [79]
SiO _x :H	Si-OH stretching (H lié à des oxygène)	3550-3580	[59], [60], [62], [63], [77]- [80]
	Si-OH stretching (vicinal/germinal)	3630-3650	
SiO _x N _y :H	Si-OH stretching isolés	3660-3675	
	Si-NH ₂ bending	3690-3750	[70]
SiO _x N _y :H	Si-N stretching	≈1550	[62]
	Si-NH...N (stretching)	920-980	[62]
	Si-NH stretching	≈3360	[62]
		≈3400	[62]

Tableau 4: Liaisons chimiques associées des atomes inclus dans la structure de l'oxyde

L'oxyde de silicium amorphe présente donc un ordre à courte distance construit par la répétition de liaisons Si-O assemblées sous la forme d'anneaux. Théoriquement, comme pour la structure de la silice, le nombre de coordination des atomes de Si et O sont respectivement 4 et 2 et un atome de silicium sera toujours lié à un atome d'oxygène. Cependant, la présence de défauts, à l'échelle du tétraèdre/de la cellule unitaire SiO_x ($x=2$ ou 4) ou encore sur les liaisons, introduisent des discontinuités dans la structure de la silice. En fonction de leur nature, les défauts peuvent avoir un effet direct sur la propriété d'absorption/émission optique du film [81] comme sur les propriétés barrières à la diffusion [7].

c. Défauts structuraux

Les films de silice amorphes, contiennent des irrégularités dans leur structure. Leur formation est liée à la méthode employée pour synthétiser le matériau. Les oxydes cristallins présentent des défauts locaux associés à des interruptions de la périodicité de la structure cristalline, tels que des joints de grains ou lacunes, mais peuvent aussi être dus à des d'atomes vacants et interstitiels. Dans le cas des films d'oxyde de silicium amorphes (a-SiO_x) la notion de défauts est plus complexe car il n'existe pas de réelle périodicité structurelle. Les défauts correspondent ici à des liaisons pendantes et groupements chimiques remarquables présents localement dans la structure de l'oxyde [68], [78], [82].

(c.1) Les radicaux

Ces défauts impliquent la présence d'un électron non apparié sur une orbitale atomique répartie aléatoirement dans la structure de l'oxyde (Figure 13). Ils impactent les propriétés optiques de l'oxyde de silicium et induisent l'absorption de rayonnements UV et infrarouge par la silice [83]. Ces défauts sont susceptibles d'évoluer par absorption d'un photon.

LES LIAISONS SILICIUM PENDANTES (E' CENTER)

Ils se manifestent par l'absence d'une liaison covalente entre un atome de silicium au centre du tétraèdre et un atome d'oxygène périphérique (écrit $O_3 \equiv Si^{\cdot}$). Un électron de l'orbitale sp³ libre est alors capable d'établir une liaison chimique avec d'autres atomes. Présents après dépôt du film, ils s'écrivent E' . Ils peuvent aussi être générés par exposition de la silice à des rayonnements irradiants α , β et γ et s'écrivent alors : E'_α, E'_β ou E'_γ [68].

LES ATOMES D'OXYGENE VACANTS (OXYGEN DEFICIENT CENTERS - ODC) :

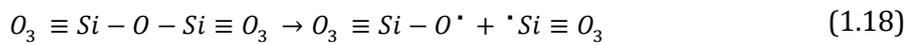
La présence d'un ou plusieurs sites vacants d'atome d'oxygène dans le réseau de la silice (SiO_x avec $x < 2$) conduit à une liaison vacante sur un atome de silicium. En fonction du nombre de sites vacants, on parle d'ODC(I) ($O_3 \equiv Si^{\cdot}$) ou ODC(II) ($O_2 = Si^{\cdot}$) respectivement pour 1 et 2 atomes d'oxygène vacants [81]. Ils sont responsables de la photosensibilisation de la silice et conduisent

parfois à la génération de défauts supplémentaires par absorption d'un photon UV. Dans certains cas, un atome d'hydrogène extérieur établit une liaison covalente à partir d'un électron de valence disponible (défaut H center). L'apport d'hydrogène peut se faire par réaction avec un groupement silanol (Si-OH) présent dans l'oxyde ou encore par apport d'hydrogène moléculaire (H₂).



LES OXYGENES NON PONTANT (NON BRIDGING OXYGEN - NBO) :

Ces défauts sont caractérisés par la présence d'une liaison pendante sur un atome d'oxygène ($O_3 \equiv Si - O^*$). L'électron non lié est susceptible d'établir une liaison covalente avec un atome extérieur à la silice. La formation de ce type de défaut a été expliquée par la rupture de liaisons Si-O mécaniquement contraintes [68].



Les atomes de silicium qui présentent une liaison pendante sont susceptibles de se lier pour former une liaison Si-Si contrainte générant des vides dans le réseau de l'oxyde.

LES RADICAUX PEROXYDES (POR) :

Un atome d'oxygène présent à des sommets d'un tétraèdre SiO₄ est lié à un atome d'oxygène n'appartenant à aucun autre tétraèdre. Cet ensemble est appelé : « groupement peroxyde ». Ces radicaux sont produits par la réaction entre une liaison pendante localisée sur un atome de silicium et un atome d'oxygène interstitiel apporté par une molécule d'O₂.

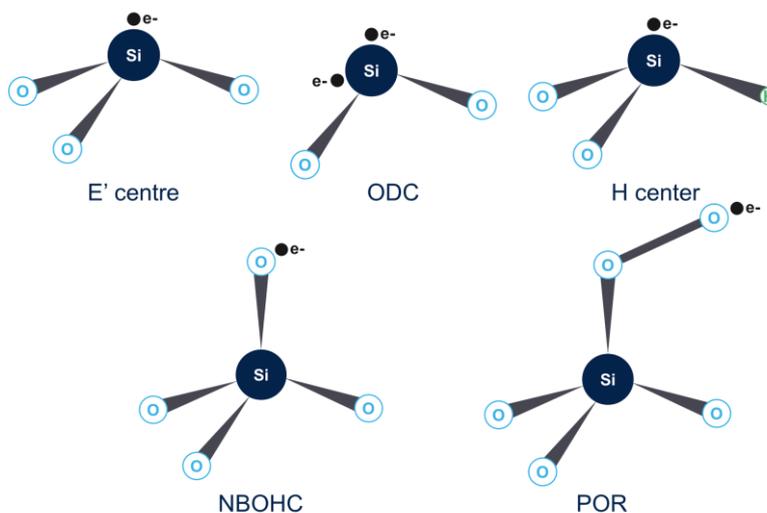
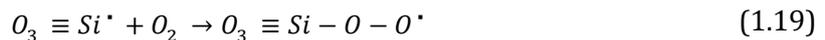


Figure 13: Liaisons pendantes dans les oxydes de silicium

(c.2) Désordre dans la structure des films d'oxyde de silicium

POROSITE DES OXYDES AMORPHES

La porosité des films d'oxyde de silicium amorphe est un paramètre fondamental puisqu'il impacte la globalité des propriétés physiques du film. C'est une conséquence directe des conditions procédés employées pour la synthèse du film mince (Dilution des gaz, nature des précurseurs, température du substrat). La porosité des films de minces peut être estimée par des méthodes d'ellipsométrie spectroscopique et réflectivité des rayons X [84], [85].

L'évaluation qualitative de la porosité et du désordre au sein du réseau de liaisons Si-O-Si peut aussi se faire par l'étude des bandes d'absorption du spectre d'absorption IR entre 900 et 1350 cm^{-1} . Les films denses, microporeux (pores < 2nm) et mésoporeux (pores de 2 à 50nm) sont ainsi différenciés par leurs signatures IR [76]. Les oxydes de silicium présentent des bandes d'absorption infrarouge dans la région 900-1350 cm^{-1} associées à des modes de vibration « d'élongations asymétriques » (dits AS pour asymmetric-stretching) d'oscillateurs harmoniques. Les modes sont divisés en deux contributions dites : longitudinales (LO) et transverses (TO). Elles proviennent des atomes d'oxygène dont les déplacements se font en phase (LO) ou déphasés (TO) les uns des autres [61] (Figure 14). Ces déplacements sont dits ioniques et mènent à la création d'un champ électrique. L'absorption d'un photon infrarouge par une liaison Si-O mène à la génération de vibrations moléculaires associée à un phonon. Ce phonon se déplace suivant un vecteur d'onde k . Ainsi, les mouvements LO s'effectuent parallèlement au vecteur d'onde k et les TO perpendiculairement à la direction du vecteur d'onde. Les mouvements LO parallèles à la direction de k sont amplifiés par une force de restauration résultant en une vibration à plus haute fréquence.

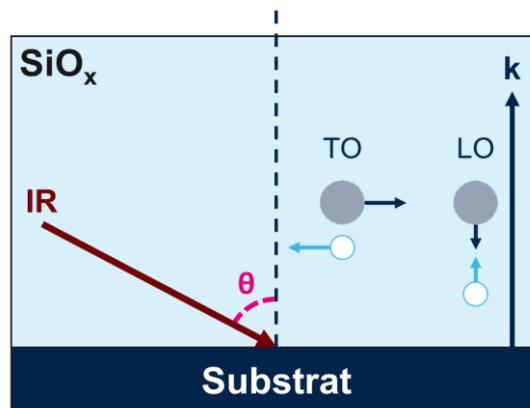


Figure 14: Modes vibratoires hors-phase (TO) et en phase (LO) activés par un faisceau IR arrivant sous incidence θ

Dans le cas d'un rayonnement arrivant sous incidence normale à la surface d'un échantillon de silice ($\theta=0^\circ$ et k dirigé perpendiculairement à la surface), le mode TO se manifeste par un pic de forte intensité localisé entre $980-1080\text{cm}^{-1}$, la position de la bande variant avec la stœchiométrie de l'oxyde de silicium (SiO_x , $x<2$) [52]. Et par un épaulement à plus haute fréquence autour de 1200cm^{-1} (Figure 15 0°). Le mode LO n'étant pas détecté sous incidence normale, les deux contributions correspondent respectivement aux contributions TO-AS₁ et TO-AS₂. Le mode TO-AS₁ est associé aux atomes d'oxygène se déplaçant perpendiculairement aux liaisons Si-Si en phase avec les autres [63]. Le mode TO-AS₂ est l'image des atomes d'oxygène dont le mouvement est déphasé de 180° [65]. Ces deux modes sont en réalité la somme de différentes contributions. De los Arcos et al. [76] ont reproduit les modes TO-AS₁ et TO-AS₂ de silices denses à mésoporeuses en décomposant l'aire en 6 contributions distinctes. Enfin, en modifiant l'angle d'incidence, il est possible d'observer les contributions LO-AS₁ et LO-AS₂ (Figure 15 60°), qui comme pour les modes TO sont l'ensemble d'une superposition de pics d'absorbance [86]. Ces constatations démontrent l'inhomogénéité au sein de la structure des silices amorphes.

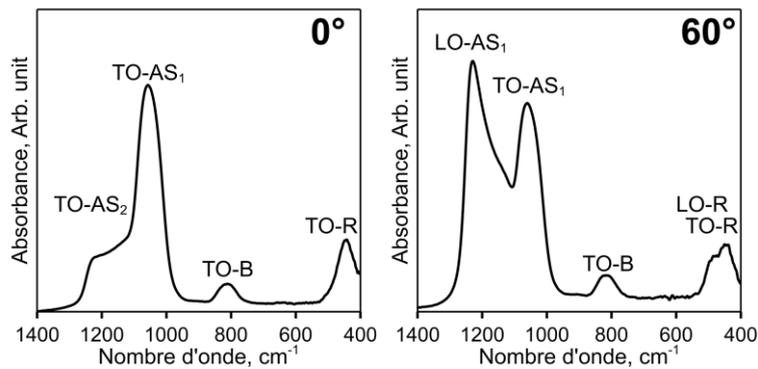


Figure 15: Spectres d'absorbances FTIR mesurés sur un a-SiO_x sous un faisceau incident à 0° et à 60°

En plus des bandes d'absorption liées aux vibrations « d'élongation antisymétriques » séparées en mode LO et TO, des pics d'absorption à plus basses fréquences sont usuellement rapportées. Ces vibrations sont associées aux vibrations « d'oscillation » (R pour Rocking) et « courbée » ou « d'élongation symétrique » (B pour Bending ou SS pour Symmetric Stretching). Ces modes présentent aussi des modes TO et LO présents en fonction de la polarisation du faisceau infrarouge et de l'angle d'incidence [65], [87].

Mode vibratoire / Phonon		Fréquence (cm ⁻¹)
Rocking	TO	450-490
	LO	507
Bending	TO	600-620
	LO	820
Symetric Stretching	TO	1056
	TO	1091
Assymmetric	TO	1147
	LO	1160-1200
Stretching	LO	1238-1256
	LO	≈1300

Tableau 5 : Fréquence vibratoire et phonon associé [63], [65]–[68], [76], [86]

(c.3) Le modèle de force centrale (Central Force Model – CFM)

Le « modèle de force centrale » (CFM) a été établi par Sen et Thorpe [88] et généralisé au cas de l'absorption optique par des molécules aux géométries AX₂ (avec A et X des atomes distincts). Il décrit une structure continue caractérisée par un ordre à courte distance formée par la répétition d'une unité de la forme « AX₂ » (avec A et X des atomes). Appliqué aux liaisons SiO₂ de l'oxyde de silicium, il permet de relier les bandes d'absorption dans l'infrarouge à des changements structuraux [89]. La fréquence de vibration des liaisons Si-O-Si des modes AS est exprimée en fonction de l'angle inter-tétraédrique θ (cf. modèle RBM) et des masses atomiques m_{Si} et m_O du silicium (28 g.mol⁻¹) et de l'oxygène (16 g.mol⁻¹) [52], [86].

$$v_{TO} = \left[\frac{2}{m_O} \left(\alpha \sin^2 \frac{\theta}{2} + \beta \cos^2 \frac{\theta}{2} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.20)$$

$$v_{LO} = \left[\frac{2}{m_O} \left(\alpha \sin^2 \frac{\theta}{2} + \beta \cos^2 \frac{\theta}{2} + \gamma^{SS} \right) \right]^{\frac{1}{2}}$$

Le calcul des constantes de force centrale et non-centrale respectivement α et β (nm/s⁻¹) requiert de connaître la position des pics associés aux modes vibratoires « bending » (≈800cm⁻¹) et « rocking » (≈450cm⁻¹) des liaisons Si-O (1.21) :

$$v_{Si-O \text{ bending}} = \left(\frac{2\beta}{m_O} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.21)$$

$$\nu_{Si-O \text{ rocking}} = \left(\frac{4(\alpha + 2\beta)}{3m_o} \right)^{\frac{1}{2}}$$

La présence, la position et l'amplitude des pics d'absorption associés aux modes TO-AS_n et LO-AS_n (n=1,2,3) étant associées à la valeur de l'angle inter tétraédrique θ ($120^\circ < \theta < 180^\circ$), une première analyse qualitative du film mince peut donc être faite par simple observation du spectre FTIR.

En complément, à partir du CFM et en assumant la longueur des liaisons Si-O constantes, la fréquence spécifique à une vibration AS peut s'écrire en fonction de l'énergie de la liaison (E_{Si-O}), de l'angle formé par les liaisons Si-O-Si inter-tétraédriques et des masses atomiques de l'oxygène et du silicium respectivement m_o et m_{Si} [76]. Un décalage du pic à plus basse fréquence indique alors un film plus dense (1.22). D'autres travaux ont rapporté la relation entre la valeur de l'angle θ et le nombre de membres par anneaux. Ils montrent ainsi qu'un anneau de 6-membres possède des angles inter-tétraédriques compris entre 140° et 150° quand les angles présents dans un anneau de 4-membres sont plus faibles : $\theta \approx 135^\circ$ [86], [90]. Toutefois, l'application du CSM est limitée par la continuité de la structure et nécessite donc l'absence ou une densité de discontinuités négligeable. De plus, la longueur de liaison n'est en pratique pas constante et est susceptible de varier avec l'historique des sollicitations mécaniques et thermiques vues par le film mince [91]. Il en résulte des atomes plus éloignés correspondant à une énergie E_{Si-O} moindre.

$$\nu_{Si-O}^2 = \frac{E_{Si-O}}{m_o} (1 - \cos\theta) + \frac{4}{3} \frac{E_{Si-O}}{m_{Si}} \quad (cm^{-2}) \quad (1.22)$$

(c.4) Position des modes TO-AS₁/LO-AS₁ en fonction des propriétés du film mince

POROSITE ET MODES ANTI-SYMETRIQUES (AS)

Brunet-Bruneau et al. [92], ont étudié l'impact de la porosité et de la densité massique sur les modes TO-AS₁ et LO-AS₁ de silices amorphes déposées par IBD (Ion Beam Deposition). En corrélant ellipsométrie spectroscopique et spectroscopie infrarouge, ils montrent que les variations de densité massique ont un effet sur la position des pics TO quand les variations de porosité impactent principalement la position des pics LO. A partir de leurs mesures, ils établissent une relation entre la position de modes TO-AS₁ et LO-AS₁ et la fraction volumique des pores présents dans la structure de la silice. Malheureusement, les équipements de caractérisation FTIR ne sont pas tous capables de réaliser des mesures sous incidence oblique. D'autres travaux étudient la porosité au sein de l'oxyde de silicium à partir de l'intensité de l'épaulement (mode TO-AS₂) localisé autour de 1200cm^{-1} (Tableau 5). Chou & Al [93] ont ainsi observé des diminutions

d'intensité de l'épaulement proportionnellement à la densification du film lors de recuits à des températures supérieures à 400°C.

HYDROGENE DANS LA STRUCTURE DES OXYDES DE SILICIUM

La bande de fréquence 2900-4000cm⁻¹ renseigne sur la présence et la nature des liaisons chimiques hydrogénées dans le film mince [62], [77], [78], [80]. A partir des positions, amplitudes et aires des pics d'absorption, il est possible de déduire la quantité d'hydrogène incluse dans le film. Lanford et Rand [94] ont ainsi déduit la concentration de liaisons hydrogènes dans un nitrure de silicium à partir des bandes d'absorption associées aux liaisons Si-H et Si-NH.

(c.5) Estimation de la proportion massique d'hydrogène

Dans le cas des oxydes de silicium, une estimation rapide de la proportion massique d'hydrogène dans la couche peut se faire par l'exploitation des pics d'absorption (amplitude) associés aux groupements Si-OH ($\approx 3650\text{cm}^{-1}$) et aux molécules d'eau H₂O ($\approx 3350\text{cm}^{-1}$) [52], [95].

$$\begin{aligned} Part_{\text{Silanol}}^{\text{H}} &= (179A_{3650} - 41A_{3350})(2.2/\rho) (.wt\%) \\ Part_{\text{eau}}^{\text{H}} &= (-14A_{3650} + 89A_{3350})(2.2/\rho) (.wt\%) \end{aligned} \quad (1.23)$$

Avec : $Part_{\text{Silanol}}$ et $Part_{\text{eau}}$ les quantités massiques de liaisons -OH provenant respectivement des liaisons Si-OH et H-O-H, A_{3650} et A_{3350} les amplitudes des pics d'absorbance autour de 3350cm⁻¹ et 3650 cm⁻¹ et $(2.2/\rho)$ le rapport entre les densités massiques des silices idéales et expérimentales.

(c.6) Corrosion par les espèces oxydantes

La porosité et les défauts structuraux présents dans les oxydes de silicium amorphes facilitent la diffusion d'espèces oxydantes dans la barrière. Leur diffusion en volume dans les oxydes de silicium est particulièrement critique car elle modifie ses propriétés physico-chimiques. Moulson et Roberts [96] ont étudié la diffusion de vapeur d'eau dans une silice entre 600°C et 1200°C montrant que la diffusion d'humidité se fait en parallèle de réactions d'hydrolyse des liaisons Si-O-Si. A l'équilibre, la concentration en groupements Si-OH atteint un maximum et la constante d'équilibre de la réaction K correspond au rapport des concentrations en groupements $[Si - OH]$ et en $[H_2O]$ dissoute dans la silice. En dessous de 600°C, la diffusion d'humidité s'opère différemment. La réaction de formation des Si-OH n'atteint jamais d'équilibre suggérant une diffusion d'ions hydroxydes dans la silice en parallèle de la vapeur d'eau [97]-[99].

$$K = \frac{[Si - OH]^2}{[H_2O]} \quad (1.24)$$

Des réactions peuvent-être suivies par l'utilisation d'isotopes de l'oxygène tel que ^{18}O . Suivant cette méthode, Pfeffer et Ohring [99] ont recuit des oxydes de silicium sous atmosphère humide montrant la conversion d'une partie des liaisons Si-O-Si en Si-OH. En complément, Park et al. [100] ont rapporté l'évolution progressive de la contrainte résiduelle des films de silice pendant leur conservation à température ambiante dans différentes atmosphères : « sèche » (RH 23%), « ambiante » (RH 45%) et « humide » (RH 87%), des variations des caractéristiques du film sont observées même sous l'atmosphère la plus « sèche » (RH 23%). L'amplitude des changements est proportionnelle au taux d'humidité. Dans les premiers instants de l'exposition à l'humidité, les effets d'**absorption surfacique** sont majoritaires. Une variation rapide de la contrainte du film vers un comportement compressif est rapportée. L'amplitude de ce phénomène est fortement liée aux propriétés de surface du film : rugosité et réactivité. Plus la rugosité du film est grande, plus la surface de contact est large et un nombre plus important de sites d'absorption des molécules d'eau sont disponibles [101]. Après les premières heures de stockage : des **réactions d'hydrolyse** interviennent dans le volume du film mince provoquant son expansion [97]. Cette expansion se traduit mécaniquement par une composante de contrainte purement compressive appliquée au film [102]. Ces réactions se produisent en parallèle des effets de surface, et deviennent progressivement majoritaires avec l'absorption de l'humidité en volume dans les pores. Il en résulte une variation lente de la contrainte du film vers une valeur plus compressive jusqu'à saturation du film. La **formation de groupements Si-OH** et l'absorption en molécules d' H_2O sont aussi relevés par spectroscopie infrarouge autour de 950cm^{-1} et sur la bande de fréquence $2900\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ [79], [100], [101]. Dans un troisième temps, des effets liés aux interactions entre **dipôles H_2O** interviennent. Après saturation du film, la quasi-totalité des pores présents dans la structure de l'oxyde est comblée par des molécules d' H_2O . Les molécules d' H_2O diffusent alors entre les pores, les dipôles se repoussent. Expérimentalement, une contrainte tensile est mesurée, s'opposant aux effets précédents [100], [101]. Les trois contributions agissent en parallèle. La variation de contrainte résiduelle du film mince durant sa conservation est la somme des trois contributions (Indiquée comme la « Résultante » dans la [Figure 16](#)).

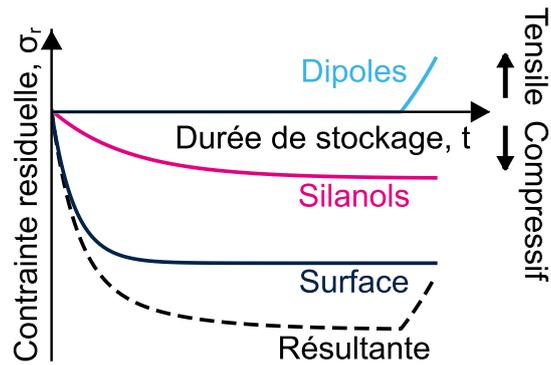
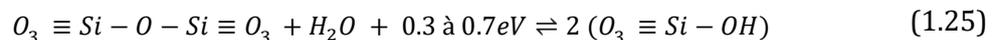


Figure 16 : Evolution de la contrainte résiduelle d'un film d'oxyde de silicium en fonction de la durée de stockage

Après séchage, le phénomène d'absorption est partiellement réversible : les changements de structure chimique sont irréversibles quand l'eau absorbée dans les pores est désorbée. Blech et Cohen [102] mesure un accroissement de la contrainte résiduelle tensile pour des SiO_2 cristallins et amorphes pendant leur séchage sous atmosphères neutres (N_2 et Ar). Kim et al. [103] rapporte des caractéristiques similaires dans le cas du SiO_xF_y dont les liaisons Si-F interagissent avec l'humidité menant à la formation de groupements silanols supplémentaires.

FORMATION DE GROUPEMENTS SILANOLS PAR REACTIONS AVEC DES MOLECULES D'EAU

Les molécules d'eau peuvent diffuser dans un oxyde de silicium par les pores dont la dimension est suffisamment importante et dans des conditions de températures permettant leur diffusion au travers des espaces interatomiques [7]. Au cours de la diffusion, les molécules d'eau réagissent avec le réseau Si-O-Si et génèrent des groupements Si-OH (1.25). Leur formation s'opère durant la synthèse du film mince et lors de son oxydation pendant son vieillissement [104]. A saturation, les molécules d'eau en excès sont physisorbées dans l'oxyde et se lient aux groupements Si-OH par des liaisons de faible énergie. Elles sont facilement désorbées par recuit à basse température ($<100^\circ\text{C}$). Dans la situation où deux groupements unités $\text{O}_3 \equiv \text{Si-OH}$ sont adjacents, la réaction inverse peut se produire libérant une molécule d' H_2O et reformant une liaison Si-O-Si entre deux atomes de silicium.



La diffusion des molécules d'eau étant conditionnée par le nombre de membres par anneaux, elle s'opère aisément dans les anneaux composés de 6-membres et plus [105]. Bakos et al. [106] calcule l'énergie d'activation relative à la diffusion d'une molécule d'eau au travers d'anneaux de 4 à 7 membres. Ils montrent que l' E_a associé à un anneau de 6-membres est de 0.8eV quand la diffusion au travers d'un anneau de 5-membres requiert l'apport d'1.8eV. Dans ce dernier cas, les

réactions du couple H₂O/Si-O-Si sont majoritaires devant la diffusion. En fonction de la quantité d'énergie apportée au système, des groupements silanols ou des ions se forment dans la structure de l'oxyde. La présence de défauts E' (dans la structure de l'oxyde est aussi une cause à la formation de silanols. Enfin dans le cas de l'apport d'une grande quantité d'énergie (>4.2eV), des groupements peroxydes sont susceptibles de se former.

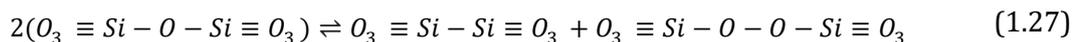
La formation de groupements Si-OH intervient ainsi par réaction des liaisons Si-Si avec une molécule d'H₂O lors de recuits à des températures supérieures à 200°C dans des atmosphères saturées en vapeur d'eau [104] (1.26).



Les groupements Si-OH établis aux sommets des tétraèdres SiO₄ impactent les propriétés de transparence de la silice amorphe en absorbant les rayonnements lumineux dans l'infrarouge à 2.7µm, 1.38µm et 0.9µm et dans l'UV-vidé (140-200nm) [107], [108]. Dans le cas où les groupements OH sont des ions négatifs, ils augmentent l'indice de réfraction du film [58].

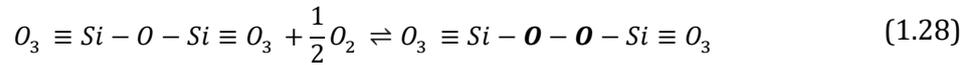
ATOMES D'OXYGENES INTERSTITIELS ET FORMATION DE LIAISONS PEROXYDES (PEROXY LINK - POL)

L'établissement d'une liaison pontante entre deux tétraèdres SiO₄ distincts peut impliquer plusieurs atomes d'oxygène. ($O_3 \equiv Si - O - O - Si \equiv O_3$). La réaction de formation de ce type de défaut est la conséquence de la rupture de deux liaisons Si-O-Si et la formation des groupements POL ainsi que d'une liaison Si-Si (1.27).

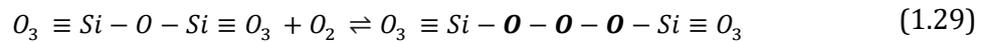


L'existence d'oxygène moléculaire dans les oxydes de silicium amorphe a notamment été rapportée sous forme de dioxygène (O₂) par spectroscopie Raman [81]. Les molécules d'O₂ sont susceptibles de se dissocier générant deux ions. Ces atomes sont hautement réactifs et se recombinent facilement avec une molécule d'O₂ pour former une molécule d'ozone (O₃). Ce phénomène se produit lors de l'exposition directe de la surface de l'oxyde à un plasma oxydant [109]. L'oxygène peut aussi s'introduire dans la structure de l'oxyde générant des défauts. La formation des groupements peroxydes (radicaux et liaisons) est une conséquence directe de la diffusion d'O₂ au sein de l'oxyde (1.28). Comme pour les molécules d'eau, la quantité d'énergie à apporter pour activer la diffusion des molécules d'O₂ est liée à la structure de l'oxyde. La diffusion dans les oxydes de plus mauvaise qualité ne requiert qu'une E_a de 0.7ev quand la diffusion dans les oxydes de meilleur qualité nécessite 1.6eV [104], [110]. En plus des radicaux peroxydes, la formation de liaisons POL peut aussi s'opérer et être montré par l'utilisation d'O₂ composé

d'isotopes ^{18}O . Après recuit, seule 65% de la concentration initiale d' O_2 est mesurée confirmant l'insertion d'oxygène dans la structure de l'oxyde. La consommation d' O_2 est expliquée que par la formation de défauts NBOHC et POR [99], [111]. Cette réaction est partiellement réversible après recuit à des températures supérieures à 400°C [112]. Enfin des réactions impliquent des liaisons pendantes (défaut E') et de l' O_2 et résultent en la formation d'un radical peroxy (POR).



En dernier lieu, la formation de groupements « ozonyles » peut intervenir. Ces défauts sont liés à l'insertion d'une molécule d'ozone entre deux atomes de silicium (1.29).



d. Méthodes d'identification des défauts

(d.1) Détection des liaisons pendantes

Peu de méthodes permettent de détecter la totalité des défauts présents dans la structure des oxydes de silicium. Certaines techniques telles que la spectroscopie de résonance de spin électronique (RSE) permettent de détecter la présence d'électrons non appariés et donc les défauts paramagnétiques, mais sont difficilement disponibles industriellement [80]. La présence de défauts diamagnétiques peut se faire par des méthodes d'absorption optique et de photo/cathodoluminescence actives dans l'UV [81]. Les équipements de spectroscopie (infrarouge, ellispométrie) sont eux très répandues dans l'industrie. Les modes vibratoires sont associés à des interactions de Coulomb. Ils sont donc sensibles aux défauts structuraux présents dans les films amorphes (liaisons pendantes Si-Si, radicaux peroxydes...) [76].

(d.2) Détection des groupements atypiques

La spectroscopie infrarouge permet de révéler la présence des liaisons peroxydes [71], [72], Si-Si [69], Si-H ou encore silanols [39], [52] permettant le dosage de l'hydrogène dans les nitrures et oxynitrures de silicium [62], [113]. En plus de révéler la présence de groupements silanols (Si-OH), il est possible d'identifier leurs configurations (Figure 17).

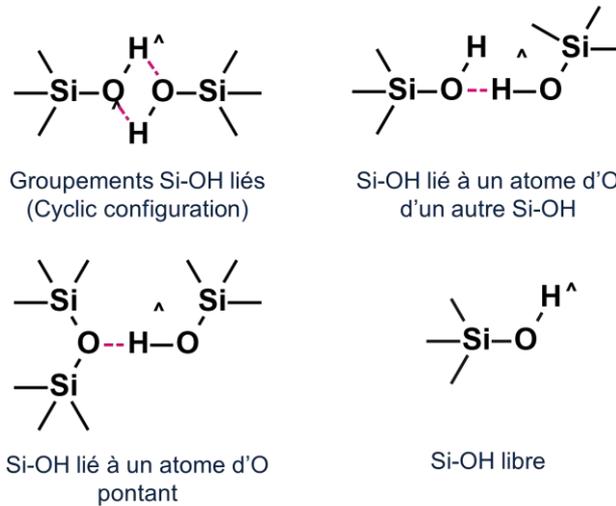


Figure 17 : Configurations des groupements silanols rencontrés dans la structure de l'oxyde de silicium (adapté de [78])

Chaque configuration correspond à l'absorption d'un photon à une valeur de nombre d'onde spécifique sur la bande de nombre d'onde : 2800-4000 cm^{-1} [78]. De manière générale, les différentes contributions sont superposées rendant leur interprétation complexe.

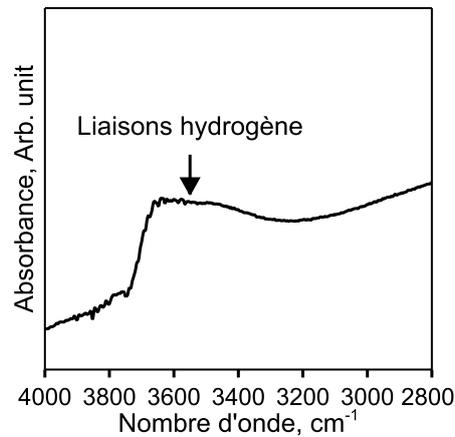


Figure 18: Superposition des contributions des liaisons hydrogénées (H_2O moléculaire et groupements silanols)

Le [Tableau 6](#) détaille les configurations en fonction de la fréquence vibratoire de leur bande d'absorption IR [78]. En complément de la spectroscopie infrarouge, l'XPS est apte à détecter les liaisons peroxydes (POL). Les liaisons Si-O-O-Si sont associés à une énergie de liaison de 512eV proche de l'énergie de liaison Si-O-Si ($\approx 510\text{eV}$) [72]. La limitation majeure de l'XPS reste son insensibilité à l'hydrogène empêchant la détection des liaisons Si-H et groupements silanols [114].

Défaut	Liaison (vibration)	Gamme de nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Référence(s)
POL	Si-O-O-Si (stretching)	910-1010	[71], [72]
Liaisons Si-H	Si-H _x (1<x<3) stretching	665-670,880 2000-2300	[39], [44], [62], [69]
Liaisons Si-Si	Si-Si	670	[69]
	Si-OH...H ₂ O	3400-3540	[60], [63]
Liaisons Si-OH (Silanols)	Si-OH (cyclic configuration)	3550-3580	[80]
	Si-OH (H lié à un oxygène pontant)	3630-3660	[80]
	Si-OH stretching (vicinal/germinal)	3660-3675	[59], [60], [80]
	Si-OH stretching isolés	3690-3750	[60], [63], [80]

Tableau 6: Position des bandes d'absorption infrarouge associées aux défauts structuraux dans la silice

e. L'oxy-nitride de silicium

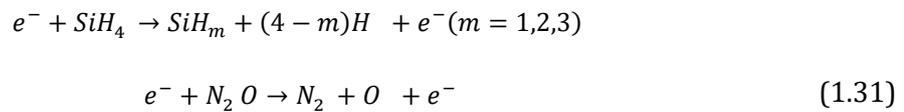
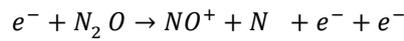
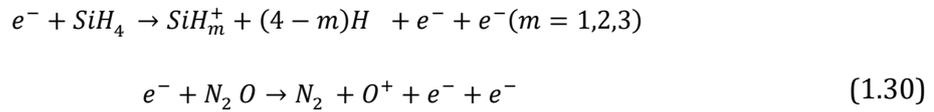
Pour des applications spécifiques, l'oxyde de silicium peut être dopé par insertion d'atomes de différentes natures chimiques dans sa structure. En microélectronique on trouve par exemple le $a\text{-SiO}_x\text{C}_y$ qui permet de limiter les capacités parasites entre les niveaux d'interconnexions métalliques, le PSG (Phosphore Silicon Glass) utilisé dans la couche de passivation chimique des puces. Ou encore les oxydes dopés par apport d'azote afin d'augmenter l'effet capacitif des grilles de transistor [115]. Les oxy-nitrides ont aussi des applications dans les capteurs d'image modernes qui requièrent l'utilisation de couches de passivation transparentes aux longueurs d'ondes visibles et infrarouges ou encore comme guide d'onde présentant de faibles pertes optiques à 633nm [62], [116]. L'avantage majeur des oxy-nitrides de silicium est qu'ils présentent des propriétés optiques fonction de leur stœchiométrie. Leur indice de réfraction à 633nm varie de 1.46 et 2.1 en fonction de leur teneur en azote [116], [117] et leur énergie de gap optique de 5.86eV à plus de 6.4eV.

La partie suivante vise à développer les méthodes de fabrication de ces films, leurs propriétés physiques ainsi que les limitations à leur utilisation.

(e.1) Synthèse des oxy-nitrides de silicium

La synthèse de films de SiO_xN_y peut se faire par différentes méthodes. La plupart des méthodes de synthèse sont héritées des réactions de synthèse des oxydes et nitrides de silicium (précurseurs, réacteur de dépôt). Leur synthèse peut ainsi se faire par PECVD via un mélange de précurseurs : SiH_4 , NH_3 ou N_2 oxydés par un plasma O_2 ou N_2O [30], [118]. Les mécanismes de dissociation des

précurseurs dans le plasma et de formation du film mince sont décrites de manière simplifiée par Hussein et al. [119] : En premier l'impact des électrons provenant du plasma à haute énergie permet la dissociation des molécules de silane et d'oxyde nitreux. Différentes réactions de dissociation se produisent simultanément générant des radicaux neutres, des espèces chargées positivement et négativement et des électrons libres.

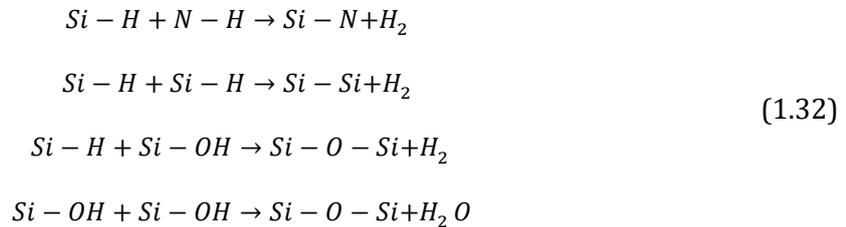


Les réactions des espèces gazeuses et le transport des espèces réactives vers la surface du substrat entrent alors en jeu. Les radicaux SiH_m , N et O vont alors réagir et former des liaisons aux niveaux d'énergie les plus favorables. Le [Tableau 7](#) détaille les énergies de liaisons présentes dans les $SiO_xN_y:H$. Les liaisons Si-O sont les plus à même de se former à partir de radicaux SiH_m et O. Une fois le déficit en radicaux oxygénés atteint, les radicaux SiH_m réagissent avec les radicaux N et H restant produisant d'abord des liaisons Si-N puis des Si-H ou encore de Si-OH et Si-NH. Les espèces réactives ainsi formées sont adsorbées et vont réagir entre elles et avec les atomes de surface du substrat. Lors de cette étape, le bombardement ionique influence les réactions chimiques et des radicaux Si-OH, Si-H et Si-NH sont susceptibles de libérer leur hydrogène sous forme de H_2O ou H_2 entraînant une augmentation de la proportion des liaisons Si-N et Si-O dans l'oxynitride.

Liaison	Energie de liaison (kJ/mol)
Si-O	799.6
Si-N	470
Si-Si	325
Si-H	299.2
N-H	339
O-H	427.6

Tableau 7: Energie de liaisons présentes dans le $SiO_xN_y:H$ [119], [120]

Enfin les espèces adsorbées et produits de réactions diffusent et la croissance du film mince s'opère sous la forme de nuclei puis d'îlots. Lors de cette étape les sous-produits de réaction (H_2O ou H_2) sont partiellement désorbés et évacués du réacteur de dépôt.



(e.2) Structure et Composition des oxy-nitrides de silicium

Comme pour les oxydes de silicium, la structure des oxy-nitrides est décrite par des modèles RBM et RMM (Figure 19) :

- Le **RBM (pour Random Bonding Model)** modélise l'oxy-nitride comme une seule phase composée de tétraèdres dont le centre est un atome de silicium et des atomes d'oxygène ou azote aux sommets du tétraèdre. Sa formule brute s'écrit $Si_{4-y}O_yN_{4-y}$ avec $y=0,1,2,3$ ou 4 . [8], [121]–[123].
- Le **RMM (pour Random Mixing Model)** modélise l'oxy-nitride comme un mélange ternaires composé par des phases $Si-Si$, SiO_2 et Si_3N_4 aléatoirement distribuées. La formation de ce type de structure peut s'opérer lorsque la concentration en azote dans le film est importante [122], [123].

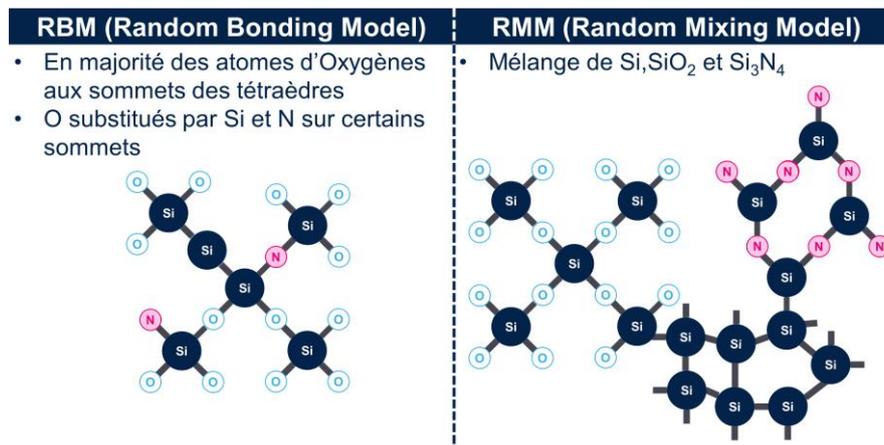


Figure 19 : Structure décrite par les modèles RBM et RMM

Comme pour l'oxyde de silicium, des caractérisations XPS confirment que le modèle le plus adapté pour décrire la structure des oxy-nitrides amorphes est le RBM. Leur caractère hétérogène est l'image de leur contenu en atomes d'oxygène et d'azote. L'incorporation de ces deux entités

chimiques est directement liée aux conditions de préparation du film, principalement aux dilutions des précurseurs. Dans le cas d'un dépôt par PECVD à partir d'un mélange SiH_4 , NH_3 (ou N_2) et N_2O ; le ratio $\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4$ affecte fortement les paramètres de dépôt (vitesse de dépôt, uniformité). Pour un ratio inférieur à 20, le film voit ses propriétés s'approcher de celles d'un oxyde riche en silicium avec un indice de réfraction supérieur à 1.56 [118], [119].

(e.3) Propriétés intrinsèques et Défauts dans la structure des oxy-nitrides

Les oxy-nitrides de silicium amorphes présentent des défauts structuraux similaires à ceux rencontrés dans les oxydes de silicium amorphes. Cependant, la dualité de leur composition à la frontière entre un oxyde et un nitrure induit des propriétés structurales spécifiques et la présence de défauts supplémentaires. Leurs propriétés de barrières de diffusion sont donc affectées.

Intrinsèquement, l'énergie d'activation E_a nécessaire à la diffusion de vapeur d'eau au sein d'un anneau Si_3N_4 est rapporté à 2.1eV quand elle n'est que de 0.5eV pour un SiO_2 [120]. Suivant la loi d'Arrhenius, à température égale, le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau est donc plus grand dans un oxyde. Suivant le modèle RBM pour un oxy-nitrure, augmenter le contenu en oxygène dans le matériau se traduit par plus de Si-O-Si et donc des propriétés barrières dégradées. Il faut cependant rappeler la non régularité du nombre de membres par anneaux dans les oxydes amorphes, limitant la diffusion d'humidité au travers des anneaux formés par 5-membres ou moins [124].

En plus des discontinuités intrinsèques, l'azote inséré dans la structure du matériau influe sur la présence de liaisons Si-NH qui s'ajoutent aux liaisons Si-OH déjà présentes. Des pertes optiques dues à ces groupements dans l'infrarouge sont rapportées, respectivement à 1.4 μm par les Si-OH, à 1.48 μm par les N-H et 1.51 par les Si-H [62]. Le taux d'hydrogène inclus dans le film mince est contrôlé par la dilution des précurseurs. Dans le cas d'un dépôt par PECVD à partir d'un mélange de SiH_4 , NH_3 et N_2O , une augmentation du débit d' N_2O mène de manière préférentielle à une concentration croissante en liaisons Si-O qui se forment au détriment des liaisons Si-N [119]. Cet effet se retrouve sur la nature des liaisons hydrogénées, les Si-OH devenant prédominantes devant les Si-NH pour des faibles dilutions de N_2O dans le mélange gazeux. De l'autre côté, une augmentation du débit de NH_3 résulte en une plus grande concentration globale en hydrogène dans le film. Toutefois comme pour les variations du débit d' N_2O , la proportion en liaisons Si-NH et Si-N est proportionnelle à la dilution d' NH_3 [62].

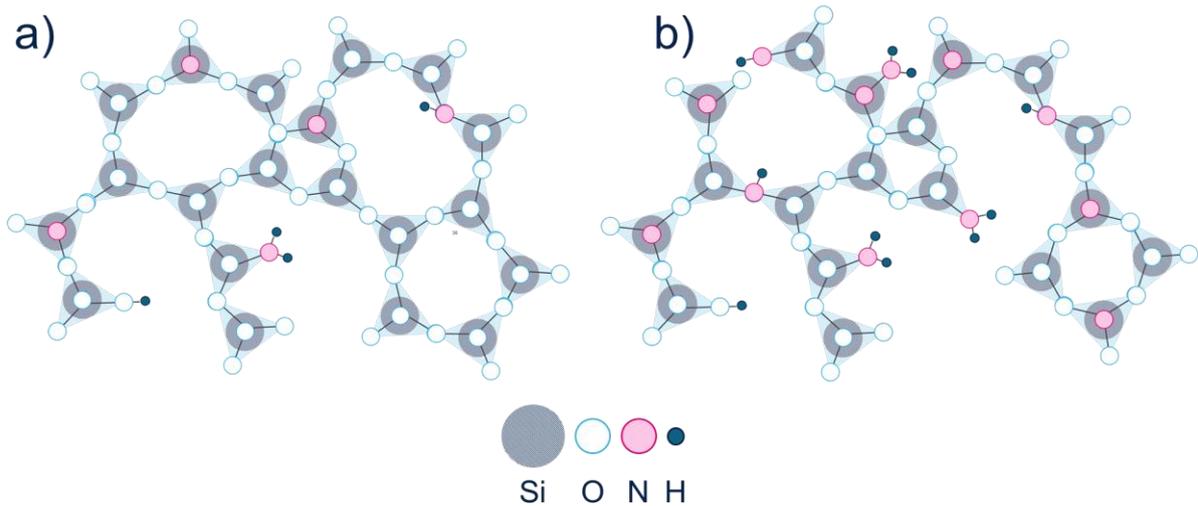


Figure 20: Structure de l'oxy-nitride de silicium : (a) Faible contenu en azote (b) Fort contenu en azote

(e.4) Groupements hydrogénés et oxydation

Malgré leurs propriétés optiques attractives, l'utilisation des films minces d'oxy-nitrides est restreinte par leurs propriétés de barrières à l'humidité. La présence de liaisons hydrogénées dans leur structure en est la principale raison. Ces liaisons sont d'autant plus présentes lors de la synthèse de films minces à basse température auxquelles l'évacuation des sous-produits de réaction s'opèrent plus difficilement [119]. Ces défauts correspondent à des terminaisons Si-NH qui augmentent la porosité des films et indirectement leurs OTR et WVTR [8].

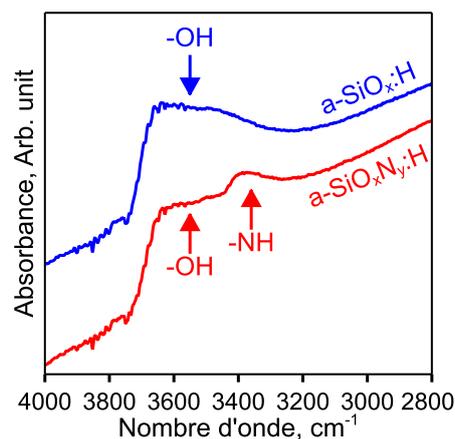


Figure 21: Groupements hydrogénés dans l'oxyde (SiO_x) et l'oxy-nitride (SiO_xN_y) amorphes

Comme pour les oxydes de silicium, la dégradation des films d'oxy-nitride par exposition à la vapeur d'eau s'opère par hydrolyse transformant une partie des liaisons Si-O-Si en Si-OH. Cependant, des réactions d'oxydation sont aussi possibles, convertissant les liaisons Si-N-Si en Si-NH. Lee et al. [120] étudie l'oxydation progressive de films d'a-SiO_xN_y:H sous atmosphère humide

agressive (100% RH à 85°C). Ils observent la conversion progressive des films en $\text{SiO}_x\text{:H}$ expliqué par la réaction : $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{SiO}_2 + 4\text{NH}_3$.

(e.5) Détermination de la concentration en hydrogène

Les problématiques de forte absorption optique par les liaisons hydrogénées incluses dans la structure des nitrures et oxydes déposés par PECVD font l'intérêt de la méthode de Lanford-Rand [94]. Dans un premier temps développée pour estimer la concentration d'atomes d'hydrogène dans des nitrures de silicium, elle a été employée sur des oxydes déposés par HDPECVD [77] ainsi que sur des oxy-nitrures et oxydes déposés par PECVD [62]. Le calcul du taux d'hydrogène dans la couche se fait indirectement à partir de la concentration en liaisons hydrogénées (at.cm^{-3}).

Par exemple, la concentration en liaisons N-H dans un film mince peut être déduite à partir de l'équation (1.33).

$$[N - H] = \frac{1}{2.303\sigma_{N-H}} \int_{\text{Bande d'absorption}} \alpha(\nu) d\nu \quad (\text{at. cm}^{-3}) \quad (1.33)$$

$$[N - H] = K \int_{\text{Bande d'absorption}} \alpha(\nu) d\nu \quad (\text{at. cm}^{-3})$$

Avec σ_{N-H} la largeur à mi-hauteur du pic d'absorbance des liaisons N-H et $\int_{\text{Bande d'absorption}} \alpha(\nu) d\nu$ l'aire de la bande d'absorption. A partir de l'absorbance relevée à la fréquence ν_{N-H} et de l'épaisseur du film mince (1.33) le calcul est simplifié en (1.34).

$$[N - H] = K \frac{2.303}{d_{\text{Film mince}}} A_{N-H} \quad (1.34)$$

La méthode est limitée à la connaissance du facteur de calibration. Lanford et Rand l'ont déduit pour les liaisons N-H et Si-H par des méthodes de résonance magnétique. Pour les liaisons Si-OH, le facteur a été déterminé par Rostaing et al. via ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) [125].

EVOLUTION EN TEMPERATURE

Les propriétés des oxydes de silicium amorphes sont susceptibles d'évoluer par apport d'énergie thermique. Avant recuit les propriétés des films sont conditionnées par la nature du film. Blech et Cohen [102] ont étudié l'expansion des films de silice cristallins et amorphes mesurant un coefficient d'expansion thermique plus important dans le cas de l'oxyde amorphe (4ppm/K) que cristallin (0.5 ppm/K). La suppression des liaisons hydrogénées (Si-OH et Si-NH) dans le but de densifier le film, réduire son indice de réfraction et les pertes optiques nécessitent un recuit à haute température (>1000°C) [62], [116], [126]. Ces liaisons subsistent dans le cas d'oxy-nitrures

déposés sur des matériaux organiques pour lesquels les températures de dépôt et recuit sont limités par la dégradation du substrat (au-delà de 300°C) [127].

BILAN

En microélectronique, des matériaux polymères sont employés comme substrat flexible (électronique flexible) ou sous la forme de matrices de microlentilles (capteur d'image CMOS). Ces matériaux polymères ne sont pas hermétiques aux espèces oxydantes (O_2 et H_2O). Elles peuvent ainsi diffuser au travers du polymère jusqu'à des dispositifs dont les performances électriques sont dégradées par leur oxydation.

Des matériaux barrières sont déposés sur les polymères pour limiter la diffusion des espèces oxydantes à leur travers. Ces matériaux sont de différentes natures : SiO_x , SiN_x , SiO_xN_y , Al_2O_3 ... Et sont déposés via des méthodes de CVD : PECVD, roll-to-roll PECVD, ALD... Pour limiter la dégradation du substrat polymère, ces dépôts sont réalisés à « basse température » (<300°C) impactant leurs propriétés structurales. Il en résulte la présence de discontinuités et d'impuretés qui limitent leurs propriétés de barrières à la diffusion des espèces oxydantes.

Les intégrations de capteur d'image CMOS requièrent des barrières aux propriétés optiques adaptées. Les matériaux employés doivent posséder un indice de réfraction faible pour ne pas nuire à la géométrie des microlentilles qu'ils recouvrent (et permettre une transmission optimale des photons incidents). Les oxydes de silicium ($n \approx 1.46$) présentent des propriétés optiques adéquates et sont synthétisables par PECVD via différents précurseurs, à basse température (150°C à 300°C) et avec des vitesses de dépôt importantes, limitant les budgets thermiques vus par les circuits intégrés. A ces températures les propriétés barrières de l'oxyde de silicium sont limitées par sa structure (nombre d'atomes par anneau), par la présence des défauts (lacunes, radicaux) et impuretés (liaison hydrogène). De plus, sa structure et ses propriétés évoluent au contact des espèces oxydantes (H_2O , O_2 ...).

Les films de SiO_xN_y dont les propriétés optiques et de barrière sont modulables en fonction de leurs compositions (ratio O/N) sont adaptés pour la protection des microlentilles dans les capteurs d'image CMOS lors des étapes d'assemblage des circuits intégrés. Cependant, comme pour les oxydes classiques, leur dépôt à basse température par PECVD limite leur efficacité sur substrat polymère.

Ainsi, il est nécessaire d'avoir une bonne connaissance des propriétés des substrats polymère et des oxydes barrière par des caractérisations de leurs propriétés physico-chimiques.

REFERENCES

- [1] CMOS-Image-Sensor-Quarterly-Market-Monitor-Q1-2022, Yole, 2021
- [2] Status-of-the-CMOS-Image-Sensor-Industry-2021, Yole, 2021
- [3] M. Hanika, H.-C. Langowski, U. Moosheimer, and W. Peukert, "Inorganic Layers on Polymeric Films – Influence of Defects and Morphology on Barrier Properties," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 26, no. 5, pp. 605–614, May 2003, doi: 10.1002/ceat.200390093.
- [4] J. S. Lewis and M. S. Weaver, "Thin-Film Permeation-Barrier Technology for Flexible Organic Light-Emitting Devices," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 10, no. 1, pp. 45–57, Jan. 2004, doi: 10.1109/JSTQE.2004.824072.
- [5] S. Cros and T. Maindron, "Technologies d'encapsulation avancées pour l'électronique organique," *Innov. Technol.*, Feb. 2014, doi: 10.51257/a-v1-in208.
- [6] W. S. Wong and A. Salleo, Eds., *Flexible Electronics: Materials and Applications*, vol. 11. in *Electronic Materials: Science & Technology*, vol. 11. Boston, MA: Springer US, 2009. doi: 10.1007/978-0-387-74363-9.
- [7] A. P. Roberts *et al.*, "Gas permeation in silicon-oxide/polymer (SiO_x/PET) barrier films: role of the oxide lattice, nano-defects and macro-defects," *J. Membr. Sci.*, vol. 208, no. 1–2, pp. 75–88, Oct. 2002, doi: 10.1016/S0376-7388(02)00178-3.
- [8] D. Yonekura, K. Fujikawa, and R. Murakami, "Influence of film structure on gas barrier properties of SiO_xNy films," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 205, no. 1, pp. 168–173, Sep. 2010, doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.06.024.
- [9] H. Kim, A. K. Singh, C.-Y. Wang, C. Fuentes-Hernandez, B. Kippelen, and S. Graham, "Experimental investigation of defect-assisted and intrinsic water vapor permeation through ultrabARRIER films," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 87, no. 3, p. 033902, Mar. 2016, doi: 10.1063/1.4942510.
- [10] A. Gruniger, "Influence of defects in SiO_x thin films on their barrier properties," *Thin Solid Films*, vol. 459, pp. 308–312, 2004, doi: 10.1016/j.tsf.2003.12.146.
- [11] C. Jang, Y.-R. Cho, and B. Han, "Ideal laminate theory for water transport analysis of metal-coated polymer films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 13, p. 133307, Sep. 2008, doi: 10.1063/1.2996018.
- [12] A. S. da Silva Sobrinho, M. Latrèche, G. Czeremuszkina, J. E. Klemberg-Sapieha, and M. R. Wertheimer, "Transparent barrier coatings on polyethylene terephthalate by single- and dual-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition," *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 16, no. 6, pp. 3190–3198, Nov. 1998, doi: 10.1116/1.581519.
- [13] B. M. Henry, F. Dinelli, A. P. Roberts, R. S. Kumar, and R. P. Howson, "A microstructural study of transparent metal oxide gas barrier films," *Thin Solid Films*, p. 6, 1999.
- [14] E. H. H. Jamieson and A. H. Windle, "Structure and oxygen-barrier properties of metallized polymer film," *J. Mater. Sci.*, vol. 18, no. 1, pp. 64–80, Jan. 1983, doi: 10.1007/BF00543811.
- [15] H. Baumgart, H. J. Leamy, G. K. Celler, and L. E. Trimble, "GRAIN BOUNDARY DIFFUSION IN POLYCRYSTALLINE SILICON FILMS ON SiO₂," *J. Phys. Colloq.*, vol. 43, no. C1, pp. C1-363-C1-368, Oct. 1982, doi: 10.1051/jphyscol:1982148.

- [16] A. G. Erlat *et al.*, "SiO_x Gas Barrier Coatings on Polymer Substrates: Morphology and Gas Transport Considerations," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 29, pp. 6047–6055, Jul. 1999, doi: 10.1021/jp990737e.
- [17] T. N. Chen, D. S. Wu, C. C. Wu, C. C. Chiang, Y. P. Chen, and R. H. Horng, "High-Performance Transparent Barrier Films of SiO_x/SiN_x Stacks on Flexible Polymer Substrates," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, no. 10, p. F244, 2006, doi: 10.1149/1.2335592.
- [18] S. B. Jin, J. S. Lee, Y. S. Choi, I. S. Choi, and J. G. Han, "Gas barrier properties of SiON films deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition at low temperature as a function of the plasma process parameters," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 228, pp. S490–S494, Aug. 2013, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.05.009.
- [19] L. Zambov *et al.*, "Advanced chemical vapor deposition silicon carbide barrier technology for ultralow permeability applications," *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 24, no. 5, pp. 1706–1713, Sep. 2006, doi: 10.1116/1.2214694.
- [20] Y. G. Tropsha and N. G. Harvey, "Activated Rate Theory Treatment of Oxygen and Water Transport through Silicon Oxide/Poly(ethylene terephthalate) Composite Barrier Structures," *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 13, pp. 2259–2266, Mar. 1997, doi: 10.1021/jp9629856.
- [21] A. C. Jones and M. L. Hitchman, Eds., "Chapter 1. Overview of Chemical Vapour Deposition," in *Chemical Vapour Deposition*, Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008, pp. 1–36. doi: 10.1039/9781847558794-00001.
- [22] J. D. Ferguson, E. R. Smith, A. W. Weimer, and S. M. George, "ALD of SiO₂ at Room Temperature Using TEOS and H₂O with NH₃ as the Catalyst," *J. Electrochem. Soc.*, p. 9.
- [23] H. Klumbies *et al.*, "Thickness dependent barrier performance of permeation barriers made from atomic layer deposited alumina for organic devices," *Org. Electron.*, vol. 17, pp. 138–143, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.orgel.2014.12.003.
- [24] V. R. Tobin, H. Suttle, and E. A. Hazel, "Nanod defect-controlled permeation in AlO_x/polymer gas barrier films," *Thin Solid Films*, vol. 642, pp. 142–150, 2017, doi: 10.1016/j.tsf.2017.09.019.
- [25] C. F. Struller, P. J. Kelly, N. J. Copeland, and C. M. Liauw, "Characterization studies of aluminum oxide barrier coatings on polymeric substrates," *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 30, no. 4, p. 041502, Jul. 2012, doi: 10.1116/1.4709451.
- [26] M. Benmalek and H. M. Dunlop, "Inorganic coatings on polymers," p. 6.
- [27] M. D. Groner, S. M. George, R. S. McLean, and P. F. Carcia, "Gas diffusion barriers on polymers using Al₂O₃ atomic layer deposition," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 5, p. 051907, Jan. 2006, doi: 10.1063/1.2168489.
- [28] L. Martinu, O. Zabeida, and J. E. Klemberg-Sapieha, "Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of Functional Coatings," in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, Elsevier, 2010, pp. 392–465. doi: 10.1016/B978-0-8155-2031-3.00009-0.
- [29] A. S. da Silva Sobrinho, G. Czeremuszkina, M. Latrèche, and M. R. Wertheimer, "Defect-permeation correlation for ultrathin transparent barrier coatings on polymers," *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 18, no. 1, pp. 149–157, Jan. 2000, doi: 10.1116/1.582156.
- [30] M. I. Alayo, I. Pereyra, and M. N. P. Carren˜o, "Thick SiO_xN_y and SiO₂ films obtained by PECVD technique at low temperatures," *Thin Solid Films*, p. 6, 1998.

- [31] P. F. Carcia, R. S. McLean, M. D. Groner, A. A. Dameron, and S. M. George, "Gas diffusion ultrabarriers on polymer substrates using Al₂O₃ atomic layer deposition and SiN plasma-enhanced chemical vapor deposition," *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 2, p. 023533, Jul. 2009, doi: 10.1063/1.3159639.
- [32] L. M. Moro, X. Chu, H. Hirayama, T. Krajewski, and R. J. Visser, "A Mass Manufacturing Process for Barix encapsulation of OLED displays: a reduced number of dyads, higher throughput and 1.5 mm edge seal," presented at the IMID/IDMC 2006, EXCO, Daegu, Aug. 2006, p. 4.
- [33] S. H. Yong *et al.*, "Room Temperature Deposition of SiN_x and Plasma Polymer Layers for Flexible Multilayer Barrier Films by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition Processes," *Nano*, vol. 13, no. 07, p. 1850082, Jul. 2018, doi: 10.1142/S1793292018500820.
- [34] T. W. Kim *et al.*, "Transparent hybrid inorganic/organic barrier coatings for plastic organic light-emitting diode substrates," *J Vac Sci Technol A*, vol. 23, no. 4, p. 8, 2005.
- [35] Y. Okada and Y. Tokumaru, "Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 K," *J. Appl. Phys.*, vol. 56, no. 2, pp. 314–320, Jul. 1984, doi: 10.1063/1.333965.
- [36] K. Pfeiffer *et al.*, "Comparative study of ALD SiO₂ thin films for optical applications," *Opt. Mater. Express*, vol. 6, no. 2, p. 660, Feb. 2016, doi: 10.1364/OME.6.000660.
- [37] S.-K. Cho *et al.*, "Gas barrier and mechanical properties of a single-layer silicon oxide film prepared by roll-to-roll PECVD system," p. 9.
- [38] A. R. Barron, "CVD of SiO₂ and related materials: An overview," *Adv. Mater. Opt. Electron.*, vol. 6, no. 2, pp. 101–114, Mar. 1996, doi: 10.1002/(SICI)1099-0712(199603)6:2<101::AID-AMO224>3.0.CO;2-J.
- [39] C.-F. Lin, W.-T. Tseng, and M. S. Feng, "Formation and characteristics of silicon nanocrystals in plasma-enhanced chemical-vapor-deposited silicon-rich oxide," *J. Appl. Phys.*, vol. 87, no. 6, pp. 2808–2815, Mar. 2000, doi: 10.1063/1.372260.
- [40] J. D. Chapple-Sokol, C. J. Giunto, and R. G. Gordon, "A Kinetics Study of the Atmospheric Pressure CVD Reaction of Silane and Nitrous Oxide," *J Electrochem Soc*, vol. 136, no. 10, p. 11, 1989.
- [41] D. S. Wu, W. C. Lo, L. S. Chang, and R. H. Horng, "Properties of SiO₂-like barrier layers on polyethersulfone substrates by low-temperature plasma-enhanced chemical vapor deposition," *Thin Solid Films*, vol. 468, no. 1–2, pp. 105–108, Dec. 2004, doi: 10.1016/j.tsf.2004.04.031.
- [42] P. G. Pai, S. S. Chao, Y. Takagi, and G. Lucovsky, "Infrared spectroscopic study of SiO_x films produced by plasma enhanced chemical vapor deposition," *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 4, no. 3, pp. 689–694, May 1986, doi: 10.1116/1.573833.
- [43] S. W. Hsieh, C. Y. Chang, and S. C. Hsu, "Characteristics of low-temperature and low-energy plasma-enhanced chemical vapor deposited SiO₂," *J. Appl. Phys.*, vol. 74, no. 4, pp. 2638–2648, Aug. 1993, doi: 10.1063/1.354655.
- [44] C. Vall and C. Marli, "Inorganic to organic crossover in thin films deposited from O₂/TEOS plasmas," p. 11, 2000.
- [45] C.-N. Liu, B. Ozkaya, S. Steves, P. Awakowicz, and G. Grundmeier, "Combined *in situ* FTIR-spectroscopic and electrochemical analysis of nanopores in ultra-thin SiO_x-like plasma

- polymer barrier films," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 8, p. 084015, Feb. 2013, doi: 10.1088/0022-3727/46/8/084015.
- [46] I. A. Shareef, "Subatmospheric chemical vapor deposition ozone/TEOS process for SiO₂ trench filling," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 13, no. 4, p. 1888, Jul. 1995, doi: 10.1116/1.587830.
- [47] A. Barranco *et al.*, "Room temperature synthesis of SiO₂ thin films by ion beam induced and plasma enhanced CVD," p. 5, 2001.
- [48] R. Hofman, J. G. F. Westheim, I. Pouwel, T. Fransen, and P. J. Gellings, "FTIR and XPS Studies on Corrosion-resistant SiO₂ Coatings as a Function of the Humidity during Deposition," *Surf. Interface Anal.*, vol. 24, no. 1, pp. 1–6, Jan. 1996, doi: 10.1002/(SICI)1096-9918(199601)24:1<1::AID-SIA73>3.0.CO;2-I.
- [49] L. Martinu and D. Poitras, "Plasma deposition of optical films and coatings: A review," *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 18, no. 6, pp. 2619–2645, Nov. 2000, doi: 10.1116/1.1314395.
- [50] N. Cheung, "Micro-Electro-Mechanical Systems (MEMS) Fabrication," presented at the Lecture 24, U.C. Berkeley, 2010.
- [51] J. T. Randall, H. P. Rooksby, and B. S. Cooper, "13. X-ray Diffraction and the Structure of Vitreous Solids — I," *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.*, vol. 75, no. 1, pp. 196–214, Dec. 1930, doi: 10.1515/zkri-1930-0114.
- [52] V. P. Tolstoy, I. V. Chernyshova, and V. A. Skryshevsky, *Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films: Tolstoy/Infrared Spectroscopy*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2003. doi: 10.1002/047123432X.
- [53] H. R. Philipp, "Optical and bonding model for non-crystalline SiO_x and SiO_xN_y materials," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 8–10, pp. 627–632, Jun. 1972, doi: 10.1016/0022-3093(72)90202-5.
- [54] Y. N. Sun, A. Feldman, and E. N. Farabaugh, "X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY OF O 1s AND Si 2p LINES IN FILMS OF SiO_x FORMED BY ELECTRON BEAM EVAPORATION," p. 10, 1987.
- [55] A. Feldman, Y. N. Sun, and E. N. Farabaugh, "Bonding structure of silicon oxide films," *J. Appl. Phys.*, vol. 63, no. 6, pp. 2149–2151, Mar. 1988, doi: 10.1063/1.341072.
- [56] V. A. Gritsenko, R. W. M. Kwok, H. Wong, and J. B. Xu, "Short-range order in non-stoichiometric amorphous silicon oxynitride and silicon-rich nitride," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 297, no. 1, pp. 96–101, Jan. 2002, doi: 10.1016/S0022-3093(01)00910-3.
- [57] teresa Oh and C. K. Choi, "Comparison between SiOC Thin Film by plasma enhance chemical vapor deposition and SiO₂ Thin Film by Fourier Transform Infrared Spectroscopy," *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 56, no. 4, pp. 1150–1155, Apr. 2010, doi: 10.3938/jkps.56.1150.
- [58] C. Moore, T. S. Perova, B. J. Kennedy, K. Berwick, I. I. Shaganov, and R. A. Moore, "Study of structure and quality of different silicon oxides using FTIR and Raman microscopy," presented at the OPTO Ireland, T. J. Glynn, Ed., Galway, Ireland, Mar. 2003, p. 1247. doi: 10.1117/12.464024.
- [59] P.-F. Wang, "FTIR Characterization of Fluorine Doped Silicon Dioxide Thin Films Deposited by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition," *Chin. Phys. Lett.*, vol. 17, no. 12, pp. 912–914, 2000.

- [60] H. Aguiar, J. Serra, P. González, and B. León, "Structural study of sol-gel silicate glasses by IR and Raman spectroscopies," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 355, no. 8, pp. 475–480, Apr. 2009, doi: 10.1016/j.jnoncrsol.2009.01.010.
- [61] M. K. Gunde, "Vibrational modes in amorphous silicon dioxide," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 292, no. 3–4, pp. 286–295, Nov. 2000, doi: 10.1016/S0921-4526(00)00475-0.
- [62] F. Ay and A. Aydinli, "Comparative investigation of hydrogen bonding in silicon based PECVD grown dielectrics for optical waveguides," *Opt. Mater.*, vol. 26, no. 1, pp. 33–46, Jun. 2004, doi: 10.1016/j.optmat.2003.12.004.
- [63] R. M. Almeida and C. G. Pantano, "Structural investigation of silica gel films by infrared spectroscopy," *J. Appl. Phys.*, vol. 68, no. 8, pp. 4225–4232, Oct. 1990, doi: 10.1063/1.346213.
- [64] A.-M. Putz and M. Putz, "Spectral Inverse Quantum (Spectral-IQ) Method for Modeling Mesoporous Systems: Application on Silica Films by FTIR," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 13, no. 12, pp. 15925–15941, Nov. 2012, doi: 10.3390/ijms131215925.
- [65] C. T. Kirk, "Quantitative analysis of the effect of disorder-induced mode coupling on infrared absorption in silica," *Phys. Rev. B*, vol. 38, no. 2, pp. 1255–1273, Jul. 1988, doi: 10.1103/PhysRevB.38.1255.
- [66] Q. Hu, H. Suzuki, H. Gao, H. Araki, W. Yang, and T. Noda, "High-frequency FTIR absorption of SiO₂/Si nanowires," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 378, no. 3–4, pp. 299–304, Sep. 2003, doi: 10.1016/j.cplett.2003.07.015.
- [67] P. Lange and W. Windbracke, "Characterization of thermal and deposited thin oxide layers by longitudinal optical-transverse optical excitation in fourier transform IR transmission measurements," *Thin Solid Films*, vol. 174, pp. 159–164, Jul. 1989, doi: 10.1016/0040-6090(89)90885-7.
- [68] R. Salh, "Defect Related Luminescence in Silicon Dioxide Network: A Review," in *Crystalline Silicon - Properties and Uses*, S. Basu, Ed., InTech, 2011. doi: 10.5772/22607.
- [69] T. F. Young, C. P. Chen, J. F. Liou, Y. L. Yang, and T. C. Chang, "Study on the Si Si Vibrational States of the Near Surface Region of Porous Silicon," p. 5, 2000.
- [70] W. Liao, C. Lin, and S. Lee, "Oxidation of silicon nitride prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition at low temperature," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, no. 17, pp. 2229–2231, Oct. 1994, doi: 10.1063/1.112772.
- [71] R. A. B. Devine, "Mechanisms of damage recovery in ion implanted SiO₂," *J. Appl. Phys.*, vol. 56, no. 2, pp. 563–565, Jul. 1984, doi: 10.1063/1.333949.
- [72] D. Ricci, G. Pacchioni, M. A. Szymanski, A. L. Shluger, and A. M. Stoneham, "Modeling disorder in amorphous silica with embedded clusters: The peroxy bridge defect center," *Phys. Rev. B*, vol. 64, no. 22, p. 224104, Nov. 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.64.224104.
- [73] C.-F. Lin, W.-T. Tseng, and M. S. Feng, "Formation and characteristics of silicon nanocrystals in plasma-enhanced chemical-vapor-deposited silicon-rich oxide," *J Appl Phys*, vol. 87, no. 6, p. 9, 2000.
- [74] R. M. Almeida, "Structural investigation of silica gel films by infrared spectroscopy," *J Appl Phys*, vol. 68, p. 9, 1990.

- [75] B. Garrido, J. Samitier, S. Bota, J. A. Moreno, J. Montserrat, and J. R. Morante, "Reconstruction of the SiO₂ structure damaged by low-energy Ar-implanted ions," *J. Appl. Phys.*, vol. 81, no. 1, pp. 126–134, Jan. 1997, doi: 10.1063/1.363998.
- [76] T. de los Arcos *et al.*, "Review of infrared spectroscopy techniques for the determination of internal structure in thin SiO₂ films," *Vib. Spectrosc.*, vol. 114, p. 103256, May 2021, doi: 10.1016/j.vibspec.2021.103256.
- [77] G. Gulleri, C. Carpanese, C. Cascarano, D. Lodi, R. Ninni, and G. Ottaviani, "Deposition temperature determination of HDPCVD silicon dioxide films," *Microelectron. Eng.*, p. 6, 2005.
- [78] V. G. Plotnichenko, V. O. Sokolov, and E. M. Dianov, "Hydroxyl groups in high-purity silica glass," p. 9, 2000.
- [79] K. M. Davis and M. Tomozawa, "Water diffusion into silica glass: Structural changes in silica glass and their effect on water solubility and diffusivity," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 185, no. 3, pp. 203–220, Jun. 1995, doi: 10.1016/0022-3093(95)00015-1.
- [80] L. Nuccio, *Diffusion of small molecules in amorphous SiO₂: effects on the properties of the material and on its point defects*. 2009.
- [81] L. Skuja, "Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide," p. 33, 1998.
- [82] L. Skuja, "OPTICAL PROPERTIES OF DEFECTS IN SILICA," in *Defects in SiO₂ and Related Dielectrics: Science and Technology*, G. Pacchioni, L. Skuja, and D. L. Griscom, Eds., Dordrecht: Springer Netherlands, 2000, pp. 73–116. doi: 10.1007/978-94-010-0944-7_3.
- [83] F. Ay and A. Aydinli, "Comparative investigation of hydrogen bonding in silicon based PECVD grown dielectrics for optical waveguides," *Opt. Mater.*, p. 15, 2004.
- [84] C. Z. Tan and J. Arndt, "Temperature dependence of refractive index of glassy SiO₂ in the infrared wavelength range," *J. Phys. Chem. Solids*, p. 6, 2000.
- [85] S. Yoshimoto, K. Kumagai, H. Hosomi, M. Takeda, T. Tsuru, and K. Ito, "Effect of heat treatment on the nanoporosity of silica PECVD films elucidated by low-energy positron annihilation and ellipsometric porosimetry," *J. Appl. Phys.*, vol. 122, no. 18, p. 185304, Nov. 2017, doi: 10.1063/1.5004187.
- [86] I. P. Lisovskii, V. G. Litovchenko, V. G. Lozinskii, and G. I. Steblovskii, "IR spectroscopic investigation of SiO₂ film structure," *Thin Solid Films*, vol. 213, no. 2, pp. 164–169, Jun. 1992, doi: 10.1016/0040-6090(92)90278-J.
- [87] L. He, T. Inokuma, Y. Kurata, and S. Hasegawa, "Vibrational properties of SiO and Si_{1-x}O_x in amorphous SiO_x:H films (0 < x < 2.0) prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition," p. 13, 1995.
- [88] P. N. Sen and M. F. Thorpe, "Phonons in AX₂ glasses: From molecular to band-like modes," *Phys. Rev. B*, vol. 15, no. 8, pp. 4030–4038, Apr. 1977, doi: 10.1103/PhysRevB.15.4030.
- [89] F. L. Galeener, "Band limits and the vibrational spectra of tetrahedral glasses," *Phys. Rev. B*, vol. 19, no. 8, pp. 4292–4297, Apr. 1979, doi: 10.1103/PhysRevB.19.4292.
- [90] J. P. Rino, I. Ebbsjö, R. K. Kalia, A. Nakano, and P. Vashishta, "Structure of rings in vitreous SiO₂," *Phys. Rev. B*, vol. 47, no. 6, pp. 3053–3062, Feb. 1993, doi: 10.1103/PhysRevB.47.3053.

- [91] J. Luo, Y. Zhou, S. T. Milner, C. G. Pantano, and S. H. Kim, "Molecular dynamics study of correlations between IR peak position and bond parameters of silica and silicate glasses: Effects of temperature and stress," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 101, no. 1, pp. 178–188, Jan. 2018, doi: 10.1111/jace.15187.
- [92] A. Brunet-Bruneau, S. Fisson, B. Gallas, G. Vuye, and J. Rivory, "Infrared ellipsometric study of SiO₂ films: relationship between LO mode frequency and porosity," p. 5, 2000.
- [93] S.-C. Lee, "Effect of porosity on infrared-absorption spectra of silicon dioxide," p. 4.
- [94] W. A. Lanford and M. J. Rand, "The hydrogen content of plasma-deposited silicon nitride," *J Appl Phys*, vol. 49, p. 6, 1978.
- [95] W. A. Pliskin, "Comparison of properties of dielectric films deposited by various methods," p. 19.
- [96] A. J. Moulson and J. P. Roberts, "Water in silica glass," 1961.
- [97] R. H. Doremus, "Diffusion of water in silica glass," *J. Mater. Res.*, vol. 10, no. 9, pp. 2379–2389, Sep. 1995, doi: 10.1557/JMR.1995.2379.
- [98] H. Wakabayashi and M. Tomozawa, "Diffusion of Water into Silica Glass at Low Temperature," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 72, no. 10, pp. 1850–1855, Oct. 1989, doi: 10.1111/j.1151-2916.1989.tb05990.x.
- [99] R. Pfeffer and M. Ohring, "Network oxygen exchange during water diffusion in SiO₂," *J. Appl. Phys.*, vol. 52, no. 2, pp. 777–784, Feb. 1981, doi: 10.1063/1.328762.
- [100] Y. Park, J. K. Lee, I. Jung, S.-B. Heo, and J.-Y. Lee, "Evolution of residual stress in plasma-enhanced chemical-vapor-deposited silicon dioxide film exposed to room air," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, no. 24, pp. 3811–3813, Dec. 1999, doi: 10.1063/1.125464.
- [101] M. S. Haque, H. A. Naseem, and W. D. Brown, "Residual stress behavior of thin plasma-enhanced chemical vapor deposited silicon dioxide films as a function of storage time," *J. Appl. Phys.*, vol. 81, no. 7, pp. 3129–3133, Apr. 1997, doi: 10.1063/1.364347.
- [102] I. Blech and U. Cohen, "Effects of humidity on stress in thin silicon dioxide films," *J. Appl. Phys.*, vol. 53, no. 6, pp. 4202–4207, Jun. 1982, doi: 10.1063/1.331244.
- [103] S. P. Kim, S. K. Choi, Y. Park, and I. Chung, "Effect of water absorption on the residual stress in fluorinated silicon-oxide thin films fabricated by electron-cyclotron-resonance plasma-enhanced chemical-vapor deposition," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 2, pp. 185–187, Jul. 2001, doi: 10.1063/1.1383278.
- [104] T. Bakos, S. N. Rashkeev, and S. T. Pantelides, "Reactions and Diffusion of Water and Oxygen Molecules in Amorphous SiO₂," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, no. 5, p. 055508, Jan. 2002, doi: 10.1103/PhysRevLett.88.055508.
- [105] S. Kostinski, R. Pandey, S. Gowtham, U. Pernisz, and A. Kostinski, "Diffusion of Water Molecules in Amorphous Silica," p. 3, 2012.
- [106] T. Bakos, S. N. Rashkeev, and S. T. Pantelides, "Reactions and Diffusion of Water and Oxygen Molecules in Amorphous SiO₂," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, no. 5, p. 4, 2002.

- [107] O. Humbach, H. Fabian, U. Grzesik, U. Haken, and W. Heitmann, "Analysis of OH absorption bands in synthetic silica," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 203, pp. 19–26, Aug. 1996, doi: 10.1016/0022-3093(96)00329-8.
- [108] Y. Morimoto, S. Nozawa, and H. Hosono, "Effect of Xe²⁺ light „7.2 eV... on the infrared and vacuum ultraviolet absorption properties of hydroxyl groups in silica glass," p. 8, 1999.
- [109] D. Marinov, O. Guaitella, J. P. Booth, and A. Rousseau, "Direct observation of ozone formation on SiO₂ surfaces in O₂ discharges," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 3, p. 032001, Jan. 2013, doi: 10.1088/0022-3727/46/3/032001.
- [110] J. J. Perez-Bueno, R. Ramirez-Bon, Y. V. Vorobiev, F. Espinoza-Beltran, and J. Gonzalez-Hernandez, "Oxygen diffusion in silicon oxide films produced by different methods," *JJ P*, p. 8, 2000.
- [111] K. Kajihara, L. Skuja, and H. Hosono, "Diffusion and Reactions of Photoinduced Interstitial Oxygen Atoms in Amorphous SiO₂ Impregnated with ¹⁸O-Labeled Interstitial Oxygen Molecules," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 8, pp. 4282–4286, Feb. 2014, doi: 10.1021/jp412606a.
- [112] L. Skuja, K. Kajihara, T. Kinoshita, M. Hirano, and H. Hosono, "The behavior of interstitial oxygen atoms induced by F2 laser irradiation of oxygen-rich glassy SiO₂," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 191, no. 1–4, pp. 127–130, May 2002, doi: 10.1016/S0168-583X(02)00525-6.
- [113] W. A. Lanford, H. P. Trautvetter, J. F. Ziegler, and J. Keller, "New precision technique for measuring the concentration versus depth of hydrogen in solids," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 28, no. 9, pp. 566–568, May 1976, doi: 10.1063/1.88826.
- [114] N. Stojilovic, "Why Can't We See Hydrogen in X-ray Photoelectron Spectroscopy?," *J. Chem. Educ.*, vol. 89, no. 10, pp. 1331–1332, Sep. 2012, doi: 10.1021/ed300057j.
- [115] J. Michailos and Y. Cros, "Influence of Helium dilution on physico-chemical and defect properties of PECVD Silicon Dxyne₂ films," p. 9.
- [116] F. Bruno, "Plasma-enhanced chemical vapor deposition of low-loss SiON optical waveguides at 15- μ m wavelength," p. 5, 1991.
- [117] F. Rebib, E. Tomasella, J. P. Gaston, C. Eypert, J. Cellier, and M. Jacquet, "Determination of optical properties of a-SiO_xN_y thin films by ellipsometric and UV-visible spectroscopies," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 100, no. 8, p. 082033, Mar. 2008, doi: 10.1088/1742-6596/100/8/082033.
- [118] C. M. M. Denisse, K. Z. Troost, J. B. Oude Elferink, F. H. P. M. Habraken, W. F. van der Weg, and M. Hendriks, "Plasma-enhanced growth and composition of silicon oxynitride films," *J. Appl. Phys.*, vol. 60, no. 7, pp. 2536–2542, Oct. 1986, doi: 10.1063/1.337117.
- [119] M. G. Hussein, K. Wörhoff, G. Sengo, and A. Driessen, "Optimization of plasma-enhanced chemical vapor deposition silicon oxynitride layers for integrated optics applications," *Thin Solid Films*, p. 8, 2007.
- [120] H.-I. Lee *et al.*, "Degradation by water vapor of hydrogenated amorphous silicon oxynitride films grown at low temperature," *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, p. 14146, Dec. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-14291-2.
- [121] P. Cova, S. Poulin, O. Grenier, and R. A. Masut, "A method for the analysis of multiphase bonding structures in amorphous SiO_xN_y films," *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 7, p. 073518, Apr. 2005, doi: 10.1063/1.1881774.

- [122] H. S. Vanegas, M. Pinzón, J. E. Alfonso, J. J. Olaya, and C. Pineda-Vargas, "Chemical characterization and optical properties of SiO_xN_y films deposited on common glass substrate," *Mater. Express*, vol. 6, no. 3, pp. 295–299, Jun. 2016, doi: 10.1166/mex.2016.1306.
- [123] V. G. Varanasi, A. Ilyas, M. F. Velten, A. Shah, W. A. Lanford, and P. B. Aswath, "Role of Hydrogen and Nitrogen on the Surface Chemical Structure of Bioactive Amorphous Silicon Oxynitride Films," *J. Phys. Chem. B*, vol. 121, no. 38, pp. 8991–9005, Sep. 2017, doi: 10.1021/acs.jpccb.7b05885.
- [124] S. Kostinski, R. Pandey, S. Gowtham, U. Pernisz, and A. Kostinski, "Diffusion of Water Molecules in Amorphous Silica," *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 33, no. 6, pp. 863–865, Jun. 2012, doi: 10.1109/LED.2012.2189750.
- [125] J. C. Rostaing, Y. Cros, S. C. Gujrathi, and S. Poulain, "Quantitative infrared characterization of plasma enhanced CVD Silicon Oxy-nitride films," p. 4.
- [126] C. K. Wong, H. Wong, M. Chan, C. W. Kok, and H. P. Chan, "Minimizing hydrogen content in silicon oxynitride by thermal oxidation of silicon-rich silicon nitride," *Microelectron. Reliab.*, vol. 46, no. 12, pp. 2056–2061, Dec. 2006, doi: 10.1016/j.microrel.2006.01.006.
- [127] P. Fauchais, "Dépôts céramiques par PVD ou CVD assistées ou par projection plasma," *Frott. Usure Lubrif.*, Nov. 2013, doi: 10.51257/a-v1-n4801.

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Symbole	Signification	Unité
Physique des plasmas		
α	Degré d'ionisation	-
C_{air}	Capacitance de l'air	F
$C_{diélectrique}$	Capacitance du diélectrique	F
ϵ	Permittivité diélectrique	F. m ⁻¹
E_p	Energie de bombardement	eV
$f_{générateur}$	Fréquence d'oscillation	Hz
f_{e-}	Fréquence plasma électronique	Hz
f_{i+}	Fréquence plasma ionique	Hz
k_B	Constante de Boltzmann $k_B = 8.617333$	eV.K ⁻¹
λ_D	Longueur de Debye	m
n_{e-}	Densité d'électrons	m ⁻³
n_{i+}	Densité d'ions positifs	m ⁻³
n_n	Densité de neutres	m ⁻³
n_R	Densité de radicaux libres	m ⁻³
N_{e-}	Nombre d'électrons	Particules
N_{i+}	Nombre d'ions	Particules
N_n	Nombre de neutres	Particules
q	Charge électronique	C
Φ_{e-}	Flux d'électrons	Particules
Φ_{i+}	Flux d'ions positifs	Particules
Φ_R	Flux de radicaux	Particules
σ_0	Section efficace de collision	m
T_{e-}	Température électronique	eV
T_{i+}	Température ionique	eV
T_n	Température des neutres	eV

Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD)

v_{e-}	Vitesse cinétique électronique	m.s ⁻¹
V_{Paroi}	Potentiel des surfaces à la masse	V
V_{Plasma}	Potentiel plasma	V

Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

c	Célérité de la lumière	m.s ⁻¹
E	Energie	J
h	Constante de Planck $h = 6.626\ 070\ 15 * 10^{-34}$	J.s
λ	Longueur d'onde	m
m_n	Masse atomique	g
ν	Nombre d'onde	m ⁻¹
ω	Pulsation	s ⁻¹

Spectrométrie photoélectronique X (XPS)

BE	Energie de liaison	eV
KE	Energie cinétique	eV
$\Phi_{Espèce}$	Travail d'extraction	eV
$[X_n]$	Concentration atomique	at. %

Spectrométrie d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)

C_x	Concentration en espèce x	at.cm ⁻³
I_n^x	Courant d'ions de l'espèce x	Ions.s ⁻¹
S_n^x	Signal mesuré pour l'espèce x	Coups

Ellipsométrie (SE)

\vec{B}	Induction magnétique	Tesla
δ	Phase	°
\vec{E}	Champs électrique	V.m ⁻¹
I	Intensité du faisceau	V
κ	Coefficient d'extinction	-

λ	Longueur d'onde	m
n	Indice de réfraction	-
r	Coefficient de réflexion	-

Réflectométrie des rayons X / de neutrons (XRR/NR)

θ	Angle entre le faisceau et la surface de l'échantillon	°
I	Intensité du faisceau	V
λ	Longueur d'onde	m
n	Indice de réfraction	--
q_z	Vecteur d'onde	

Microscopie à force atomique (AFM)

Δl	Déformation	m
\vec{F}	Force	N
k	Raideur	N.m ⁻¹
R_a	Rugosité	m
R_q	Moyenne quadratique	m

Mesure de masse

m_{Film}	Masse du film mince	g
r_{Film}	Rayon du wafer	m
t_{Film}	Epaisseur du film mince	m
V_{Film}	Volume du film mince	m ³

Mesure de rayon de courbure

α	Coefficient d'expansion thermique	ppm. K ⁻¹
ε	Déformation	m
σ_{Film}	Contrainte résiduelle du film mince	Pa
R	Rayon de courbure	m
t_{Film}	Epaisseur du film mince	m

Nanoindentation

A_c	Aire de contact	m^2
P	Charge mécanique	N
E	Module élastique	Pa
E_{Eff}	Module effectif/réduit	Pa
H	Dureté	Pa
h	Profondeur d'indentation	m
h_c	Profondeur de contact	m
K	Raideur	$N.m^{-1}$
ν	Coefficient de Poisson	-
r_c	Rayon de contact	m
S	Raideur de contact	$N.m^{-1}$

Acoustique picoseconde colorée (APiC)

C	Capacité thermique massique	$J.K^{-1}.g^{-1}$
λ	Longueur d'onde	m
Q	Quantité d'énergie	J
t	Période	s
R	Réfléctivité	-
$W(Z)$	Energie transmise à un volume	$J.m^{-3}$
ζ	Distance d'absorption	m

1. LES DEPOTS CVD

Dans les cas particuliers des capteurs d'image, les faisceaux lumineux incidents sont guidés vers des photodiodes par des microlentilles. Elles sont constituées de polymère sensible à l'abrasion mécanique. Un matériau diélectrique « barrière » est déposé sur les matrices de microlentilles afin de protéger leur surface des contraintes mécaniques. La couche protectrice doit donc être la plus transparente possible pour ne pas nuire au design des microlentilles. De plus, les polymères thermodurcissables qui les composent sont susceptibles d'évoluer voir de se dégrader par l'apport de budgets thermiques conséquents ($>250^{\circ}\text{C}$).

La diffusion de perméants au sein de ces ensembles n'ayant été que peu considérée, les barrières déposées sont le plus souvent constituées d'une unique couche perméable aux espèces oxydantes (H_2O , O_2).

Les oxydes de silicium déposés par PECVD répondent à ces différentes problématiques. Notamment, par la possibilité de les déposer à des températures modérées ($150\text{-}200^{\circ}\text{C}$). De plus, leur faible indice de réfraction ($1.44 < n < 1.47$) et coefficient d'extinction ($\kappa \approx 0$) [1] dans le proche infrarouge et le visible en font des matériaux d'intérêt pour la réalisation de barrières de passivation dans les capteurs d'image.

a. Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour Chemical Vapor Deposition) repose sur la dissociation de précurseurs par apport d'énergie thermique au contact d'un substrat chauffé à haute température. Les radicaux produits des dissociations sont adsorbés en surface du substrat, se diffusent et réagissent menant à la croissance d'un film mince. En général, ces réactions sont endothermiques et il est nécessaire de chauffer le substrat à haute température (entre 600 et 1050°C) pour assurer une bonne diffusion des radicaux. Les principales réactions chimiques impliquées dans les dépôts par CVD sont de différentes natures ([Tableau 8](#)).

Mécanisme de réaction	Exemple(s) de réaction(s)	Commentaire
Déplacement	$AB_x + E \xrightarrow{T^\circ} EB_x + A$	Synthèse d'un film par substitution entre deux éléments. Le substrat est susceptible de libérer des composés volatiles qui participent à la réaction.
Réduction Oxydation Hydrolyse	$SiH_n + N_2O \rightarrow SiO_n + H_2 + N_2$ $SiH_n + N_2O + NH_3 \rightarrow SiO_n N_m + H_2 + N_2$	<u>Réduction</u> : Synthèse d'un film métallique par perte d'un électron. <u>Oxydation/Hydrolyse</u> : Synthèse d'un oxide à partir d'un précurseur oxygéné. L'oxydation d'un métal peut se faire par apport de CO ₂ , O ₂ voir d'ozone (O ₃).
Pyrolyse	$Si(CH_3)Cl_3 \xrightarrow{900-1400^\circ C} SiC + 4HCl$ $Si(OC_2H_5)_4 \xrightarrow{600^\circ C} SiO_2 + 2(C_2H_5)_2O$	Le(s) précurseur(s) gazeu(x) sont décomposé(s) au contact de la surface du substrat. Une partie des produits de réaction est précipitée en résidus solides. Les sous-produits sont évacués sous forme de composés volatiles.
Nitruration Carburation	$SiH_n + NH_n \rightarrow SiN_n + H_2$ $SiH_n + CH_n \rightarrow SiC_n + H_2$	Synthèse d'un nitrure ou d'un carbure à partir d'un mélange de précurseurs métalliques et azotés ou carbonés.

Tableau 8 Natures des réactions chimiques de CVD couramment employées en microélectronique [1]–[3]

La large diversité de matériaux synthétisables par CVD en fait une méthode employée pour de nombreuses applications : dépôt de couches anti-réfléctives et de passivation, dépôts couches de III-V pour la photonique ou encore pour la réalisation de cellules photovoltaïques [4].

Un autre avantage des méthodes de CVD est la possibilité d'employer différents précurseurs pour synthétiser un même matériau aux propriétés dépendantes de la réaction chimique utilisée. De manière générale, ces précurseurs doivent justifier d'une bonne pureté et ne pas se dégrader pendant leur évaporation. De même, les co-précurseurs ne doivent pas interagir avant d'être adsorbés à la surface du substrat. En plus des mécanismes principaux de la CVD (dissociation, adsorption diffusion et croissance) des processus annexes sont susceptibles d'influer sur la

réaction de dépôt : diffusion d'espèces dans le substrat ou encore libération de produits volatiles par le substrat et diffusion de ces composés vers la zone de dissociation des précurseurs [5].

Des procédés dérivés de la CVD permettent de réaliser le dépôt de couches fonctionnelles : La MO-CVD, permet de déposer des matériaux à partir de précurseurs métalo-organiques [6]. Notamment de réaliser des croissances par épitaxie. Les APCVD et LPCVD, qui correspondent respectivement à des dépôts CVD réalisés à pression ambiante (AP pour Ambient Pressure) [1], [7] et basse pression (LP pour Low Pressure) [1], [8]. L'APCVD permet le dépôt de couches épaisses (quelques μm) à des vitesses de dépôt importante et est utilisé pour le dépôt de couches anti réfléchives sur des applications macroscopiques mais non adapté aux contraintes de contamination de l'industrie de la microélectronique. La LPCVD est quant à elle utilisée pour la réalisation de couches à structure colonnaires (fort rapport d'aspect). L'ALD (pour Atomic Layer Deposition) permet le dépôt de films ultrafins (quelques nm) par croissance d'un film couche atomique par couche atomique. Cette croissance s'opère par l'alternance de cycles dépôt/purge au sein du réacteur de dépôt [9].

Enfin, les CVD assistées par plasma ou laser. Dans ce cas, l'énergie nécessaire à la dissociation des précurseurs est apportée par des collisions électrons/molécules au sein d'un plasma (PECVD) ou par l'absorption de photons (LACVD).

b. Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD)

Apparue au milieu des années 1960 [10], la technique de dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, pour PECVD) permet le dépôt de film mince à des températures de substrat moindres que celles employées en CVD conventionnelle tout en conservant une vitesse de dépôt « acceptable » ($>1\text{nm/s}$) [10], [11]. La grande diversité de matériaux synthétisables par cette méthode, fait qu'elle est couramment employée en microélectronique pour les étapes de fabrication contraintes par le budget thermique (température et durée de maintien à une température). Par exemple pour le dépôt sur des lignes métalliques dont le métal diffuse aux températures employées en CVD ou encore sur les substrats polymères facilement dégradés à des températures supérieures à 300°C .

Dans l'industrie de la microélectronique, la majorité des matériaux déposés par PECVD sont des diélectriques synthétisés par oxydation ou réduction de molécules de silane ou de précurseurs organiques (TEOS, HMDS...). Ils sont employés pour la réalisation de couches épaisses autour des niveaux d'interconnexions métalliques (centaines de nm à plusieurs microns), comme isolant entre deux couches métalliques dans les capacités Métal-Isolant-Métal ou encore comme barrière de passivation physicochimique contre l'abrasion et la diffusion d'espèces contaminantes (humidité et ions). La constante diélectrique notée ϵ caractérise la capacité d'un diélectrique à

stocker des charges à ces bornes lorsqu'on lui applique une différence de potentielle. Elle régit le choix du diélectrique à employer pour chaque application. Plus sa valeur est grande, plus la quantité d'électron accumulée à ses bornes est importante [1]. Cette constante est définie par le rapport entre les capacités du diélectrique ($C_{diélectrique}$) et de l'air (C_{air}).

$$\epsilon = \frac{C_{diélectrique}}{C_{air}} (-) \tag{2.1}$$

Elle varie avec la structure du matériau. Par exemple, une couche de SiO₂ cristalline générée par CVD possède une constante de 3.9. Elle est de 4.9 pour un matériau amorphe obtenu par PECVD.

2. PHYSIQUE DES PLASMAS ET PECVD

a. Propriétés des plasmas

(a.1) Nature chimique

Le plasma est couramment décrit comme étant le quatrième état de la matière après les états solide, liquide et gazeux. Il correspond à un gaz partiellement ou totalement ionisé et est composé de particules chargées : électrons et ions (positifs et négatifs), et de particules neutres mais chimiquement actives : les radicaux libres [12], [13] (Figure 22). De manière générale, les plasmas gazeux sont décrits comme « lumineux » (plasma glow). Les longueurs d'ondes émises par un plasma sont caractéristiques de la nature chimique et des propriétés énergétiques du plasma [14]. Ils proviennent de la désexcitation de certaines particules lourdes qui résulte en l'émission d'un photon. Au sein du plasma, les densités d'électrons et d'ions sont égales : $n_{e-} = n_{i+}$ (2.2). Il est donc électriquement neutre et la totalité du volume de gaz ionisé est au potentiel V_{plasma} .

$$\sum_{i+} Z_{i+} \iiint_{Volume \tau} n_{i+}(x, y, z) dx dy dz dt = \iiint_{Volume \tau} n_{e-}(x, y, z) dx dy dz dt \tag{2.2}$$

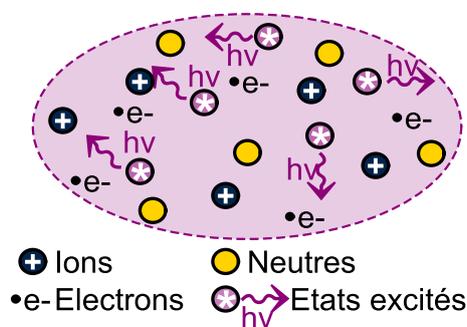


Figure 22 Particules composants le plasma

La température cinétique (T), décrit l'état énergétique des particules et espèces chimiques présentes dans le plasma. Elle peut être calculée pour chaque particule/espèce (i+,e- ou neutres) (2.3).

$$\frac{1}{2} m v_{e-}^2 = \frac{3}{2} k_B T_{e-} \text{ (eV)} \quad (2.3)$$

Par le rapport de leurs masses, les collisions élastiques entre les électrons et les particules « lourdes » (ions et neutres) n'ont que peu d'effet sur l'état énergétique du plasma. A l'inverse, les collisions électrons-électrons sont significatives. La distribution en vitesse des électrons dans le plasma est exprimée à partir des équations de Maxwell-Boltzmann en fonction de la T_{e-} et permet de déduire la vitesse moyenne électronique $\langle v_{e-} \rangle$ au sein du plasma (2.4) ainsi que la distribution énergétique électronique $F_E(E_{e-})$ (2.5).

$$\langle v_{e-} \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T_{e-}}{\pi m_{e-}}} \text{ (m.s}^{-1}\text{)} \quad (2.4)$$

$$F_E(E_{e-}) dE_{e-} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{k_B T_{e-}} \right) \sqrt{\frac{E_{e-}}{k_B T_{e-}}} e^{-\left(\frac{E_{e-}}{k_B T_{e-}}\right)} dE_{e-} \text{ (m.s}^{-1}\text{)} \quad (2.5)$$

Les propriétés du plasma varient avec la nature et la quantité de particules qui le composent. **Le degré d'ionisation, α** (1.1) aussi appelé « densité plasma », décrit la proportion locale de particules chargées et neutres [12].

$$\alpha = \frac{N_{e-}}{N_{e-} + N_n} \text{ (-)} \quad (2.6)$$

Malgré l'incertitude quant à l'ionisation totale du plasma, il est toujours considéré comme électriquement neutre. Même pour un faible degré d'ionisation, les densités de particules chargées sont donc toujours égales ($n_{e-} = n_{i+}$).

On distingue, **les plasmas chauds** ($\alpha > 10^{-4}$) qui sont à l'équilibre thermodynamique, c'est à dire que les températures moyennes des différentes espèces chimiques sont égales : $T_{\text{électrons}} \approx T_{\text{ions}} \approx T_{\text{neutres}}$. Un électron particulier est donc en interaction avec un grand nombre de particules. Ici, l'ionisation du gaz requiert des quantités d'énergie conséquentes : un exemple, les vents solaires où les électrons sont guidés par des forts champs magnétiques.

A l'inverse, **les plasmas froids** ($\alpha < 10^{-4}$) sont hors équilibre thermodynamique. Les températures moyennes des espèces présentes dans le plasma ne sont pas égales :

$T_{\text{electrons}} \gg T_{\text{ions}} > T_{\text{neutres}}$. Le plasma est composé de nombreux neutres et de quelques particules chargées.

(a.2) Les plasmas froids industriels

Industriellement, les plasmas « froids » sont obtenus par apport d'énergie électro-magnétique à un gaz contenu entre les deux électrodes d'un réacteur. Le gaz peut être ionisé par une décharge électrique continue ou alternative. En parcourant le milieu gazeux, la décharge génère suffisamment de porteurs de charges pour permettre le claquage électrique du plasma. Les électrons acquièrent une énergie cinétique propre au champ électrique établi entre les deux électrodes et entrent en collision avec des molécules de gaz. D'une part des **collisions élastiques** modifient la balistique des électrons incidents. D'autre part, **des collisions inélastiques**, où les électrons conservent leur balistique mais des changements d'énergies internes induisent l'excitation (émission d'un photon), la dissociation ou l'ionisation des espèces chimiques dans le réacteur de dépôt [15]. La formation et l'entretien du plasma, nécessitent donc de favoriser les collisions inélastiques. **La section efficace de collision** (σ_0) décrit la probabilité qu'une collision se produise entre deux particules/espèces de rayons r_1 et r_2 .

$$\sigma_0 = \pi(r_1 + r_2)^2 \text{ (m)} \quad (2.7)$$

L'entretien du plasma requiert de conserver les densités n_{e^-} et n_{i^+} égales. Pour cela, il est nécessaire de compenser les pertes liées aux particules captées par les surfaces à la masse par un apport continu de particules chargées (e^- et i^+). De même après dissociation des précurseurs, les ions positifs émis sont susceptibles d'interagir avec les électrons en nuisant à la stabilité du plasma (par des recombinaisons et échanges de charges) [10].

La majorité des espèces chimiques possèdent des états d'excitation dont la durée de vie est courte. Cependant, certaines espèces possèdent des états métastables. On trouve ces états énergétiques pour le N_2 , l' O_2 et pour de nombreux gaz rares. La désexcitation de ces états ne peut pas se faire par émission d'un photon mais exclusivement par collision avec d'autres espèces. Leur durée de vie est donc beaucoup plus importante (plusieurs secondes). Ces gaz sont régulièrement dilués dans des mélanges gazeux où ils participent à l'entretien du plasma en agissant comme des réservoirs d'énergie.

Au sein du plasma, l'intensité des interactions électrostatiques entre les charges est proportionnelle à leurs densités. A volume égal, plus la densité de charge est importante plus les particules sont proches et plus les interactions électrostatiques entre elles sont fortes. A l'échelle d'un ion positif particulier, ces interactions se manifestent par déviations locales de la neutralité

électrique. En effet, il est entouré par plusieurs électrons produisant une charge d'espace négative autour de lui. Ce nuage électronique correspond à la sphère de Debye. Le rayon de cette sphère est appelé : **longueur de Debye**, λ_D et décrit la distance autour d'une particule dans laquelle elle exerce une force électrostatique sur d'autres particules (2.8). En conséquence les interactions électrostatiques sont plus fortes pour des grandes n_{e-} et des faibles T_{e-} .

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 k_b T_{e-}}{n_{e-} q^2}} \quad (\text{m}) \quad (2.8)$$

Enfin, la fréquence d'oscillation du plasma f_{plasma} décrit la fréquence d'oscillation des particules se déplaçant du plasma (à V_{plasma}) vers des zones perturbées hors-potentiel plasma. La majorité des charges en mouvement dans le plasma étant des électrons, elle est usuellement assimilée à la **fréquence plasma électronique**, f_{e-} .

$$f_{e-} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{n_{e-} q^2}{\varepsilon_0 m_{e-}} \right) \quad (\text{Hz}) \quad (2.9)$$

Les propriétés de conduction du plasma sont donc intimement liées aux densités de charges mobiles. Leurs mobilités régissent le régime du plasma qui définit son application. Dans la production de semiconducteurs, des plasmas de différentes natures sont employés pour la réalisation de motifs par gravure anisotrope, comme source de rayonnement en lithographie ou encore pour fonctionnaliser la surface d'un substrat en améliorant l'adhésion entre un diélectrique et son substrat polymère. Enfin, l'application aux dépôts PECVD sera détaillée par la suite.

b. Physique du dépôt par PECVD

(b.1) Mécanismes de dépôt

Les plasmas utilisés en PECVD sont confinés dans un réacteur de dépôt. Le gaz à ioniser est introduit dans une enceinte et emplie le volume entre deux électrodes. La dissociation des précurseurs gazeux s'opère dans le plasma et résulte en la création d'espèces chimiquement actives (radicaux libres). Au-delà de son pouvoir dissociant, le plasma apporte de l'énergie à la surface du substrat par bombardement ionique et influe sur la croissance du film mince [10], [16]. La prise en compte de ce phénomène est primordial puisque le mode de nucléation du film impacte sa morphologie [17]. Le dépôt d'un film par PECVD est la conséquence de différents mécanismes allant de la dissociation des précurseurs dans le plasma à la croissance du film mince (Figure 23). En parallèle des réactions de croissance du film, des sous-produits de réaction sont générés et la surface du substrat est susceptible d'être pulvérisée.

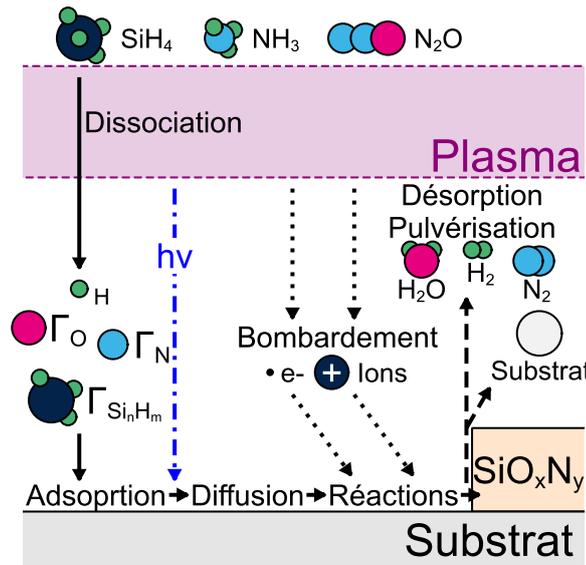


Figure 23 Mécanismes intervenant lors du dépôt d'un film mince de SiO_xN_y par PECVD, inspiré de [18]

(b.2) La gaine plasma

En PECVD, les réactions de croissance du film sont assistées par le phénomène de bombardement ionique émanant du plasma. Il est la conséquence directe de la formation d'une « gaine plasma » entre le plasma à V_{Plasma} et les surfaces à la masse à V_{Paroi} . C'est une zone de déplétion en électrons où la neutralité du plasma n'est plus respectée ($n_{e^-} < n_{i^+}$). La formation d'une telle zone de charge d'espace s'opère dans les premiers instants qui suivent l'allumage du plasma. Elle s'explique par la plus grande mobilité des électrons dont le flux incident sur les surfaces, à la masse, excède celui des ions abaissant leurs potentiels ($V_{Paroi} = V_{Plasma}$). Les surfaces chargées négativement confinent les électrons dans le plasma et attirent les ions positifs. Il s'établit une zone déficitaire en électrons entre le plasma et la paroi dans laquelle la différence de potentiel augmente progressivement à proximité des surfaces à la masse (ΔV_{Gaine}) (Figure 24). Le champ électrique qui parcourt la gaine est proportionnel à la différence de potentiel à ses bornes et à son épaisseur. L'énergie acquise par les ions à leur passage dans la gaine est proportionnelle à la T_{e^-} et s'écrit : $E_{i^+} = eV_{Gaine} = e(V_{Plasma} - V_{Paroi})$ (Figure 24). La largeur de la gaine et donc la différence de potentiel en son sein sont proportionnelles à la différence de potentiel à ces bornes et augmente avec λ_D .

$$\Delta V_{Gaine} = V_{Plasma} - V_{Paroi} = \frac{k_B T_{e^-}}{2e} \ln \frac{m_i}{2\pi m_e} = V_{Paroi} \exp(-\sqrt{2}x/\lambda_D) \quad (2.10)$$

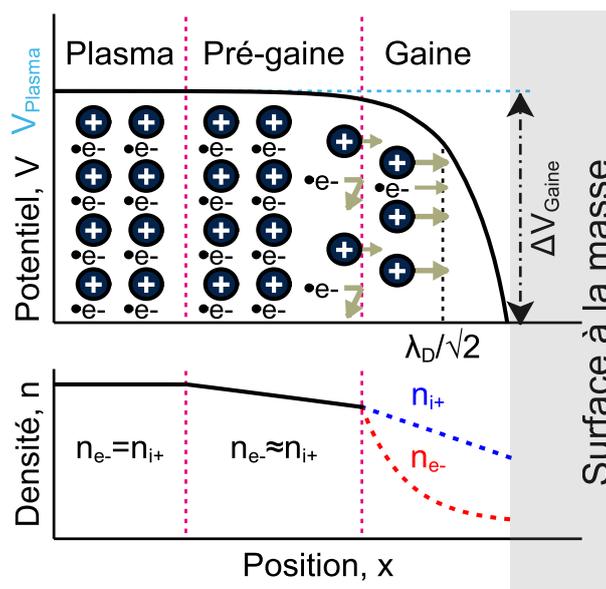


Figure 24 Potentiel et densité des particules en fonction de la distance à une surface à la masse.

En pratique, une électrode est connectée à un générateur de courant alternatif. L'électrode à l'extrémité opposée sert de porte-substrat et est connectée à la masse. Les parois du réacteur sont elles aussi reliées à la masse. Le générateur délivre sa puissance de manière continue ou alternative à une fréquence spécifique. Dans ce dernier cas, on parle de réacteur à décharge capacitive (CCP pour Capacitively Coupled Plasma). Il existe des générateurs : micro-onde ($\approx 2.45\text{GHz}$) ou radiofréquence émettant sur la bande $100\text{kHz}-13.56\text{MHz}$ [19]. De manière générale, les générateurs utilisés en PECVD délivrent leur puissance de manière alternative à haute-fréquence ($f=13.56\text{MHz}$). A cette fréquence d'oscillation, seules les particules les plus légères (électrons) sont aptes à suivre les oscillations du champ électrique. Les ions, plus lourds, possèdent une inertie plus importante limitant leurs déplacements. Ainsi : $f_{i+} < f_{\text{Générateur}} < f_{e-}$. Certains réacteurs possèdent des générateurs alternatifs émettant à plus basse fréquence ($100 < f < 350\text{kHz}$). Dans cette gamme de fréquences, les ions suivent les variations du champ électrique : $f_{\text{Générateur}} < f_{i+} < f_{e-}$. Il en résulte une augmentation du bombardement ionique des surfaces du réacteur et du substrat pouvant les dégrader ou encore influencer sur la microstructure et les propriétés physiques du film mince déposé : contrainte résiduelle, densité massique [3]. Plus la fréquence d'oscillation de la puissance délivrée par le générateur est importante, moins la création de paires ion-électron ne requiert d'énergie. Pour le dépôt d'oxyde de silicium par PECVD, il est usuel d'utiliser des générateurs HFRF et LFRF en simultanément afin de moduler la densité massique et la contrainte résiduelle du film déposé.

Dans le cas d'un réacteur CCP, l'énergie apportée au substrat par les ions pendant la croissance du film (E_p) est directement liée à l'énergie cinétique et au flux des ions positifs (Φ_{i+}) qui l'atteignent

(2.11). Afin de prévenir la dégradation des substrats sensibles au bombardement ionique, il est nécessaire de limiter l'énergie acquise par les ions accélérés dans la gaine plasma. En plus des flux de particules, les rayonnements émis par le plasma dans l'UV et le V-UV peuvent aussi catalyser des réactions photochimiques (e.g. substrats organiques) [10], [20]. Parfois les précurseurs au dépôt sont dilués dans des gaz rares (e.g. Ar, He, N₂) qui participent à l'entretien du plasma (espèces métastables), mais génèrent du bombardement ionique additionnel sans participer directement au mécanisme réactionnel de croissance de la couche mince.

$$E_p = E_{i+} \left(\frac{\Phi_{i+}}{\Phi_R} \right) \quad (2.11)$$

La géométrie des électrodes, le courant émis par le générateur ou encore la pression permettent de contrôler E_{i+} (2.11). Dans les réacteurs de PECVD, les deux électrodes sont de mêmes dimensions garantissant une faible E_{i+} . Au contraire les réacteurs CCP employés pour la gravure RIE (Reactive Ion Etching) présentent deux électrodes aux dimensions différentes favorisant une forte E_{i+} .

$$V_{Gain} = \frac{J_{RF} A_{electrode}}{n_{e-}} \quad (2.12)$$

Enfin, le contrôle de la pression dans l'enceinte de dépôt est aussi déterminant puisqu'il influe sur le régime d'écoulement de précurseurs gazeux comme sur l'entretien du plasma (cf. libre parcours moyen (2.7) et Longueur de Debye (2.8)). La CVD conventionnelle requiert de très basse pression de fonctionnement (<0.08 Torr) pour assurer la diffusion correcte des espèces quand la PECVD est moins restrictive quelques Torr [13].

L'optimisation d'un procédé de dépôt par PECVD, dépasse donc le simple aspect réactionnel. Il doit considérer les propriétés physiques du plasma, liés à la nature de la décharge électrique employée. Pour favoriser la formation d'un film mince, il nécessite une forte densité de radicaux libres (n_R) diffusant vers la surface du substrat (Φ_R). Cependant, un fort Φ_R ne peut être obtenu qu'en parallèle de grands Φ_{i+} et Φ_{e-} . Les substrats sensibles aux bombardements ioniques et charging sont ainsi susceptibles de se détériorer pendant la séquence de dépôt. En plus des flux de particules, les rayonnements émis par le plasma dans l'UV et le V-UV sont aussi problématiques pour les substrats photosensibles (e.g. substrats organiques) [20], [21].

(b.3) Suivi de la qualité du procédé

Les niveaux de défektivité requis pour la production de films minces en volume industriel imposent un conditionnement strict des parois du réacteur de dépôt ainsi que des nettoyages

réguliers de la chambre de dépôt par des plasmas à base de gaz rares (e.g. Ar⁺) et par des chimies fluorés (NF₃) [22]. Après nettoyage, les parois sont recouvertes d'un film mince de la même nature que celui déposé afin de limiter la génération des particules contaminantes. La complexité des mécanismes impliqués lors du dépôt par PECVD implique un suivi des différents flux de particules dirigés vers le substrat.

Expérimentalement, l'étude des caractéristiques énergétiques du plasma se font de manière in-situ via des équipements de métrologie adaptés au réacteur de dépôt. Les propriétés énergétiques des différentes particules (T_{e-} , n_{e-} , V_{Plasma} , λ_D) peuvent être déduites des caractéristiques I-V mesurées par une « sonde de Langmuir » immergée dans le plasma. Les propriétés des ions sont déterminées par mesure du courant ionique. Enfin, la nature des espèces chimiques (radicaux libres, atomes et molécules) présentes dans le plasma est déduite via des méthodes de spectroscopies d'émission optique (OES) ou d'absorption.

Les méthodes précédemment citées sont difficilement mises en œuvre dans le cas des réacteurs industriels qui privilégient la simplicité du montage pour limiter les sources de contamination et pannes. Ainsi des méthodes de caractérisations « externes » sont couramment utilisées pour garantir la qualité du process telles que les méthodes de spectroscopies par réflexion/transmission et ellipsométriques (Indices optiques, épaisseur du film) ou encore la mesure des paramètres morphologiques du film (densité massique, contrainte résiduelle).

Couplé à ces techniques de caractérisations, le suivi du bon fonctionnement d'un réacteur de dépôt industriel se fait par des outils de SPC (Statistical Process Control) et FDC (Fault Detection & Classification) [23], [24]. Ces méthodes sécurisent les procédés par le déclenchement d'une alarme lorsqu'une dérive du procédé est observée.

La SPC est une analyse statistique qui se fait en parallèle du fonctionnement des réacteurs de dépôt. Elle consiste au suivi d'un ou de plusieurs paramètres d'intérêts tels que les propriétés des films ou la densité de contaminants. Cette méthode permet de différencier une déviation légère du process d'une excursion.

La FDC, est mise en œuvre grâce à différents capteurs réparties sur la machine de dépôt. Ces capteurs assurent un relevé continu des paramètres d'intérêts : débits des précurseurs, puissance délivrée et réfléchi par les générateurs, température du substrat... Des stratégies propres à chaque recette de conditionnement et de dépôt sont implémentées et permettent la détection de fautes en temps réel.

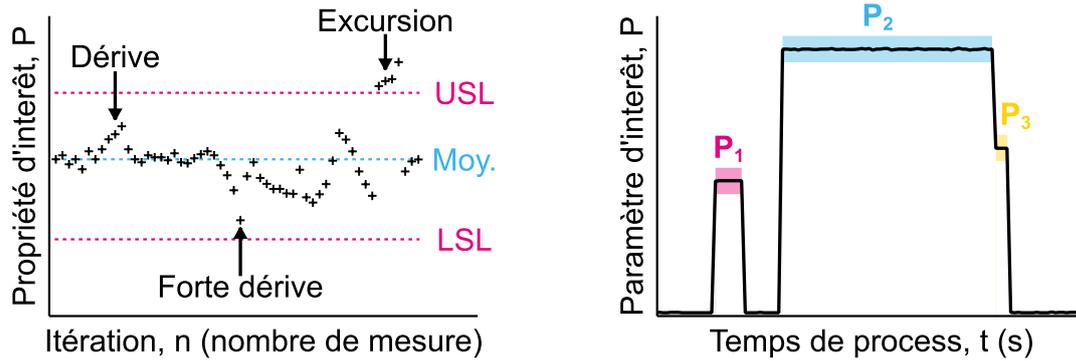


Figure 25 Exemples d'un suivi SPC (à gauche) et d'un suivi FDC, P_n correspondent à différents fenêtrages autour du paramètre d'intérêt (à droite)

c. Le dispositif de dépôt PECVD

Les dispositifs de dépôt par CVD conventionnelle peuvent avoir de multiples géométries [25]. Les réacteurs de dépôt PECVD reposent sur une architecture analogue avec quelques spécificités liées à l'utilisation d'un plasma. Les volumes et cadences de production industrielle nécessitent des équipements les plus efficaces. Pour cela, on utilise des équipements configurés en « cluster ». Ils se composent de multiples chambres de dépôt indépendantes permettant d'implémenter des procédés de nature différente sur un même équipement. La Figure 26 présente un « cluster » de dépôt composé d'un ensemble de trois chambres (A, B et C). Ces chambres sont dites « jumelles », elles permettent le dépôt d'un film mince sur deux wafers en parallèle.

Pour prévenir la contamination des wafers, ils sont isolés de l'atmosphère de la salle blanche dans des boîtes de transport appelées : FOUP (Front Opening Unified Pod). Ces boîtes de stockage ne s'ouvrent qu'au contact des équipements de process. Les ports de chargement (LP_n) permettent l'ouverture du FOUP et l'introduction des plaques dans l'équipement. Les plaques extraites transitent par la « Factory Interface » (FI), zone où les niveaux de contaminants sont plus bas qu'en salle blanche. Elles y sont alignées, puis elles traversent un « load-lock » (LL) où elles sont placées dans des conditions de vide poussé (quelques mTorr). Par la suite, elles sont distribuées dans les différentes chambres de dépôt par un robot au sein de la zone « buffer ». Après dépôt elles transitent à nouveau par la zone « buffer », puis par un LL, refroidissent dans le FI avant d'être réintroduite dans leur FOUP.

Les chambres de dépôt ont des géométries propres au procédé employé [19]. L'architecture courante d'un réacteur PECVD industriel pour le dépôt d'oxy-nitride de silicium est décrite Figure 26. Ces éléments constitutants sont détaillés dans le Tableau 9.

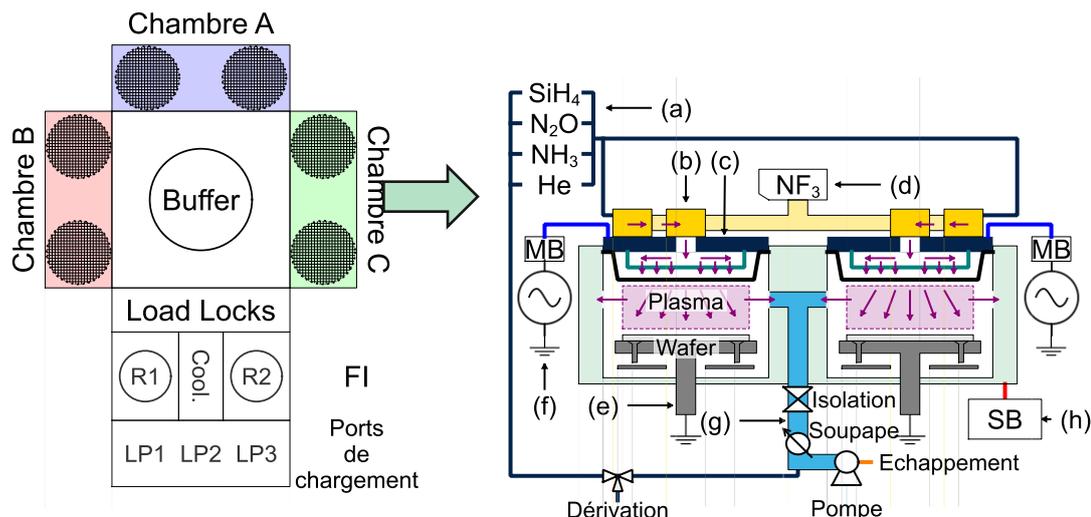


Figure 26 Cluster industriel et détail d'une chambre de PECVD pour le dépôt de films minces de SiO_xN_y

Ref.	Élément	Description
(a)	Les lignes de précurseurs	Des lignes indépendantes permettent la distribution des différentes chimiques dans le réacteur de dépôt (liquides et/ou gazeux). Les réactifs sont entraînés par des gaz vecteurs inerts qui n'interviennent pas dans la réaction chimique de formation du film mince.
(b)	Le manifold	Il permet ou empêche l'écoulement des chimiques précurseurs et de nettoyage vers la chambre de dépôt.
(c)	La shower-head (pompeau de douche)	Elle délivre les réactifs de manière contrôlée et continue. De plus, elle est connectée au générateur radiofréquence et correspond à l'électrode polarisée employée pour la génération du plasma.
(d)	La source de plasma déportée	Elle permet la génération d'un plasma à partir de chimie fluorée (NF_3) utilisée pour le nettoyage des chambres de PECVD entre les séquences de dépôt.
(e)	Le porte-substrat	Le support du substrat consiste en un piédestal et des live pins. Les live pins permettent le déplacement vertical du substrat. Le chauffage du substrat se fait par cette pièce. Relié à la masse il correspond à l'électrode non polarisée du réacteur de dépôt.
(f)	Les générateurs radiofréquences	Ils apportent l'énergie nécessaire à la formation du plasma dans le réacteur. En PECVD, on utilise couramment des générateurs Radio-Fréquence-Haute Fréquence, dits HFRF (13.56 MHz). Certains réacteurs possèdent plusieurs générateurs dans le but de moduler le bombardement ionique sur le substrat.

		On trouve des matching-boxes (MB) à leurs sorties. Elles permettent d'adapter l'impédance de sortie du générateur à celle de la ligne afin de limiter les pertes de puissance électrique transmise.
(g)	Le système de pompage	Il consiste en une série de vannes reliées à une pompe. Il assure le maintien des conditions de pression dans la chambre grâce à une valve soupape et permet l'évacuation des gaz de la chambre.
(h)	Les capteurs et silverboxes	Ces ensembles boîtier/capteur permettent l'enregistrement en continu de différents paramètres process. Ils rendent possible la détection d'avaries : mauvais débit des gaz, sur/sous puissance délivrée par les générateurs, mauvaise thermalisation du substrat...

Tableau 9 Détail des éléments du réacteur de dépôt

D'un point de vue industriel, les performances d'un tel équipement sont évaluées suivant la quantité de plaquettes déposées par unité de temps (typiquement nombre de plaquettes/heure) ou encore par la consommation en chimies (précurseurs, gaz nettoyants...) associées à un procédé de dépôt.

Enfin, les propriétés finales du film mince déposé telles que l'uniformité en épaisseur du dépôt sur l'ensemble de la surface (plaquette de silicium de 200mm ou 300mm), la qualité du matériau synthétisé (impuretés, densités de défauts) ou sa conformité sont l'image des performances du réacteur de PECVD.

3. METROLOGIE DES FILMS MINCES

De nombreuses techniques permettent de caractériser les propriétés physico-chimiques des films minces. Certaines de ces techniques sont employées de manière automatisée en salle blanche industrielle directement sur les lignes de production des circuits intégrés (« in-line »). D'autres techniques ne peuvent, pour le moment, pas être employées de manière automatisée et nécessitent l'action d'un opérateur (off-line). Enfin, dans certains cas, le montage n'est pas adapté à la salle blanche limitant l'emploi de ces techniques.

a. Composition chimique

Les techniques de spectroscopie et spectrométrie : infrarouge, UV-visible, Raman et X consistent à exposer un échantillon à un rayonnement radiatif incident et à exploiter les interactions ondes/matière pour déduire la composition chimique d'un matériau.

Différents phénomènes physiques sont exploités pour l'analyse tels que l'émission de rayonnements après excitation ou encore l'absorption d'un rayonnement incident. En fonction de la longueur d'onde d'excitation les phénomènes précédents peuvent se manifester à l'échelle moléculaire ou atomique. Ces mesures peuvent être perturbées par des phénomènes parasites tels que la réflexion du faisceau incident en surface de l'échantillon ou encore des changements physico-chimiques induits par la radiation incidente.

(a.1) Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge, dite aussi « vibrationnelle », est l'une des plus employée pour la caractérisation des films minces cristallins comme amorphes. Au-dessus de -273.15°C , les atomes qui composent un matériau sont dans le même état vibrationnel [26], [27]. Lorsqu'un faisceau monochromatique IR est dirigé sur un échantillon il peut soit le traverser, soit être partiellement ou totalement absorbé. Dans ce dernier cas, l'énergie absorbée est convertie en vibrations. Ces modes vibratoires sont activés en fonction de la quantité d'énergie lumineuse reçu par l'échantillon. En pratique, le nombre d'ondes ν (cm^{-1}) est employé pour décrire la radiation monochromatique incidente [27]. Il est exprimé en fonction des grandeurs λ (m), f (s^{-1}), ω (s^{-1}) et c ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$). Les films minces de diélectriques et polymères, sont usuellement caractérisés dans la gamme : $200\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ($\propto 2.5\text{-}50\text{ }\mu\text{m}$).

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = \frac{f}{c} = \frac{\omega}{2\pi c} \quad (\text{cm}^{-1}) \quad (2.13)$$

L'OSCILLATEUR HARMONIQUE

Un ensemble de deux atomes liés par une liaison covalente se comportent comme un oscillateur harmonique. Sa fréquence vibratoire est fonction des deux masses atomiques m_1 et m_2 et de la

force de rappel (F) propre à la liaison chimique établie entre eux (2.14). La diversité des liaisons chimiques dans un matériau implique la présence d'une multitude d'oscillateurs harmoniques chacun possédant une fréquence vibratoire propre proportionnellement à une longueur d'onde.

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{F(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}} \quad (cm^{-1}) \quad (2.14)$$

L'énergie absorbée par un oscillateur harmonique pour initier sa vibration correspond à la différence énergétique entre ses états neutre et excité (ΔE) et est décrite par la loi de Bohr (2.15) à partir de h et ν_{photon} .

$$\Delta E = h\nu_{\text{photon}} \quad (eV) \quad (2.15)$$

La spectroscopie IR emploie ce principe et permet de déduire la nature chimique d'un groupement à partir du nombre d'onde associé au photon qu'il absorbe. De plus, des informations sur l'environnement de la liaison ou encore des propriétés structurales du film fin peuvent être obtenues.

MONTAGE EXPERIMENTAL

Les montages expérimentaux de spectroscopie infrarouge en transmission (Figure 27) comprennent une source de rayonnement (a) et un capteur d'intensité lumineuse placé en aval de l'échantillon pour les mesures en transmission (e). Afin de réduire les durées d'acquisition des spectres, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) emploie un interféromètre de Michelson. Il permet le balayage continu d'une plage de longueur d'onde. Dans ce montage, une lame séparatrice (b) permet de diviser le faisceau infrarouge incident en deux faisceaux indépendants. L'un est dirigé vers un miroir fixe (c) l'autre vers un miroir mobile (d). Par la suite, les deux faisceaux se recombinent et le nouveau faisceau traverse l'échantillon et est capté par le détecteur (e). Un interférogramme est enregistré, il représente l'intensité lumineuse en fonction de la différence de marche entre deux positions du miroir mobile (d) (Δx).

DE L'INTERFEROGRAMME AU SPECTRE D'ABSORPTION

La transformée de Fourier $F^{-1}[I(x)]$ de l'interférogramme correspond au spectre d'absorption infrarouge de l'échantillon sur une plage de fréquences radiatives : $S(\nu)$ [28] (Figure 27).

$$S(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) e^{-2i\nu x} dx = F^{-1}[I(x)] \quad (a. u.) \quad (2.16)$$

Un même oscillateur présente de multiples modes vibratoires, fonction de la quantité d'énergie ($h\nu_{\text{photon}}$) absorbée [29]. Cette propriété est utile puisqu'elle permet de confirmer la présence

d'une liaison chimique par la présence de plusieurs pics d'absorbance localisés à différents ν_{Photon} . Sous incidence directe, l'oxyde de silicium amorphe (SiO_x) est un excellent exemple puisqu'il présente un pic d'absorbance autour de 400 cm^{-1} , un autre autour de 800 cm^{-1} et un dernier autour de 1150 cm^{-1} , respectivement associés aux modes vibratoires Rocking, Bending et Stretching du groupement Si-O-Si (Figure 27).

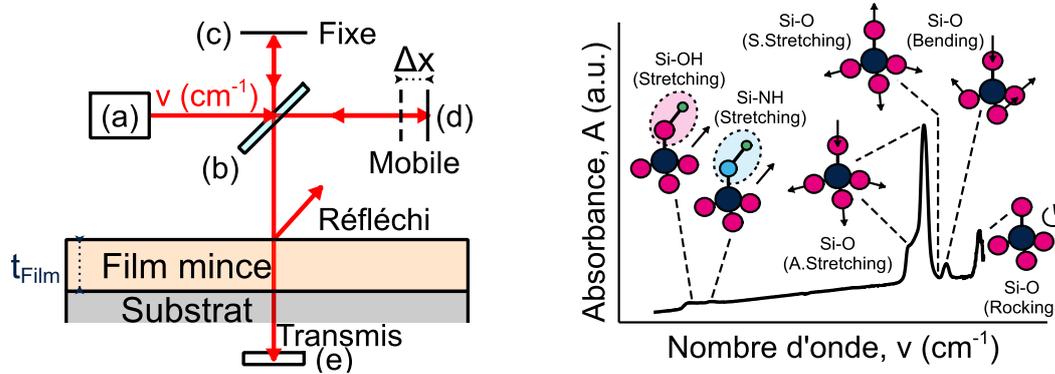


Figure 27 Spectre d'absorbance FTIR mesuré pour un film de SiO_xN_y déposé sur un wafer de silicium

De manière générale, la mesure d'absorbance infrarouge nécessite de soustraire les contributions propres aux espèces environnantes présentes dans la chambre de mesure (CO_2 , H_2O ...) ou encore au substrat dans le cas des films minces. Pour cela une mesure de fond est réalisée avant dépôt du film mince.

(a.2) Spectrométrie photoélectronique X (XPS)

La spectrométrie photoélectronique X (XPS) est une technique d'analyse chimique d'extrême surface permettant l'étude de la composition et la nature des liaisons chimiques d'un film mince. Elle repose sur « l'effet photoélectrique » qui correspond à l'émission d'un électron de cœur lorsqu'un atome est irradié par un flux de photons d'énergie $h\nu$. L'énergie cinétique KE, de l'électron extrait, est liée à son énergie de liaison BE qui représente l'intensité de l'interaction avec son atome/orbitale. BE est exprimée à partir des énergies $h\nu$ et KE et de la fonction de travail de l'espèce chimique $\Phi_{\text{espèce}}$ [30]. La Figure 28 présente les niveaux d'énergie traversés par un électron de cœur d'un atome de Carbone (orbitale 1s).

$$BE = h\nu - KE - \Phi_{\text{espèce}} \text{ (eV)} \quad (2.17)$$

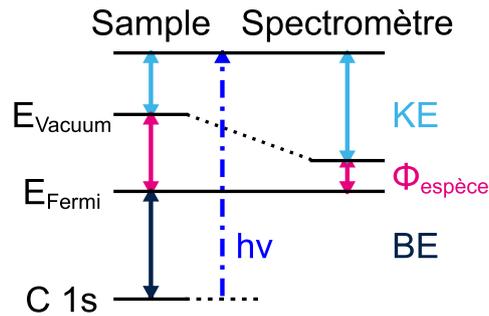


Figure 28 Diagramme des bandes d'énergie pour un électron de l'orbitale 1s d'un atome de carbone

Les interactions photon/électron se faisant avec des électrons des orbitales atomiques les plus proches du noyau, des phénomènes annexes tels que l'émission d'un électron Auger (AES) ou encore de rayonnements X fluorescents (XRF) sont susceptibles de se produire et de parasiter la mesure XPS. L'XPS ne permet pas l'étude des éléments les plus légers. Par exemple l'hydrogène dont il n'est pas possible de distinguer la contribution de par son seul électron de valence (H 1s) [31].

Malgré l'aptitude des rayonnements X à pénétrer profondément dans les échantillons ($h > 1\mu\text{m}$), seule les électrons émis en proche surface s'échappent « directement » de l'échantillon. Les électrons générés plus en profondeur sont susceptibles d'entrer en collision avec d'autres atomes et/ou des électrons générant des collisions inélastiques qui réduisent leur énergie cinétique. Une partie de ces photoélectrons parvient à s'extraire mais n'est plus représentative d'un réel niveau d'énergie et participe au signal de fond.

MONTAGE EXPERIMENTAL

Le montage expérimentale d'XPS décrit Figure 29 inclut une source de rayon X (a) dirigée vers un monochromateur. Les photoélectrons émis traversent une colonne d'extraction constituée de lentilles électromagnétiques (b) et sont captés par un détecteur multi-canaux (c).

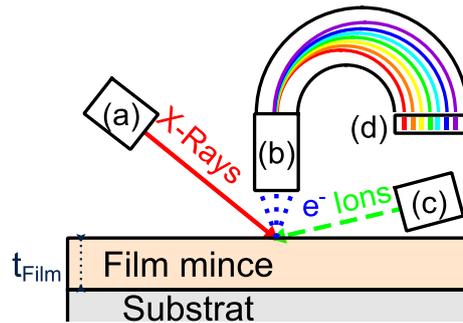


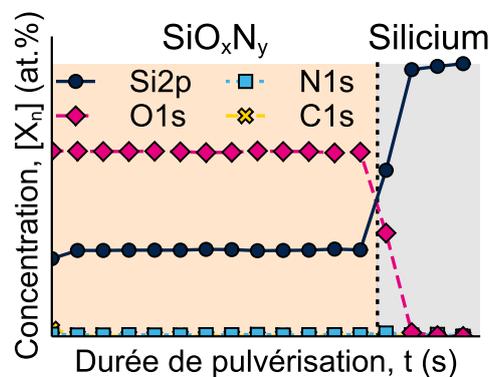
Figure 29 Montage XPS

La quantification des espèces se fait par l'utilisation de facteur RSF (Relative Sensitivity Factor) notés S_{X_n} , spécifiques à chaque transition [30], [32]. Ces coefficients issus de la littérature associés à l'aire de pics XPS permettent de déduire la concentration atomique d'une espèce chimique X ($[X_n]$).

$$[X_n] = \frac{I_{X_n}}{S_{X_n}} * \frac{1}{\sum \frac{I_{i_n}}{S_{i_n}}} \text{ (at. \%)} \quad (2.18)$$

Avec I_{i_n} et S_{i_n} , les aires et coefficients associés à chaque pic.

Différentes stratégies permettent d'accroître la profondeur sondée [30], [33] : D'une part, il est possible d'augmenter l'énergie des photons X incidents. D'autre part, certains équipements possèdent un support échantillon inclinable permettant de modifier l'incidence du faisceau X sur la surface analysée. Enfin, certains montages intègrent un canon ionique annexe (source Ar, He...) (d) permettant de graver la couche analysée et la réalisation de spectre XPS progressifs et le tracé de profils de composition en profondeur par l'alternance des phases de pulvérisation et d'analyse de la couche étudiée (Figure 30).

Figure 30 Profil de concentration en Si,O,N pour un film de SiO_xN_y déposé sur un wafer de silicium

(a.3) Spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)

La spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) est une technique d'analyse de composition chimique qui repose sur l'analyse de fragments : ions positifs et/ou négatifs et des neutres (molécules) générés lors de la pulvérisation d'un échantillon par un flux ionique primaire [34]. Les besoins complémentaires de caractérisation des films fins en profondeur ont amené au développement de la technique ToF-SIMS (pour Time of Flight SIMS) [35].

La grandeur mesurée lors d'une analyse SIMS est le courant d'ions secondaires d'une espèce $I_{\text{Secondaire}}^x$. Il est exprimé en fonction du courant associé au faisceau primaire I_{primaire} , de la concentration en espèce C_x et de différents paramètres propres à la méthode d'analyse et de l'équipement : S, γ, F .

$$I_{\text{Secondaire}}^x = I_{\text{primaire}} * C_x * S * \gamma * F \text{ (ions.s}^{-1}\text{)} \quad (2.19)$$

Malgré la relation de proportionnalité établis entre les $I_{\text{Secondaire}}^x$ et C_x , la détermination de C_x reste délicate. En effet, le signal $I_{\text{Secondaire}}^x$ est susceptible d'évoluer avec l'état de surface de l'échantillon (rugosité, contamination) [36].

MONTAGE EXPERIMENTAL

Dans une expérience SIMS (Figure 32), un flux d'ions primaire (Cs, O), dit « d'analyse » (a) d'énergie comprise entre 0.1 et 20 keV, pulvérise la surface de l'échantillon d'intérêt résultant en la formation d'un cratère d'érosion [36].

En ToF-SIMS, le flux ionique primaire est un faisceau de plus faible énergie et ne pulvérise que faiblement la surface (en général <0.1% d'une monocouche par mesure). Une seconde source d'ions (Bi, Au, Ga) est associée au flux primaire et a pour fonction de graver l'échantillon (b). En parallèle, un flux d'électrons (c) compense l'effet des charges statiques accumulées en surface de l'échantillon.

Lors de la pulvérisation par le faisceau primaire (a), les ions secondaires générés sont attirés par un potentiel d'extraction vers un « tube de vol » (d) où ils transitent jusqu'à un détecteur (e). Le temps de vol d'un fragment est proportionnel à la racine carrée de sa masse. Il est donc possible de déduire la nature chimique d'une espèce en fonction de son « temps de vol » (ToF) jusqu'au détecteur. Un spectre SIMS représente l'intensité du signal des ions secondaires en fonction de leur masse.

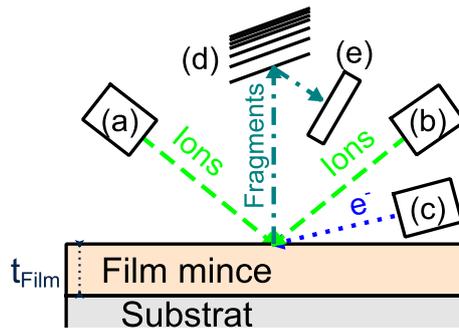


Figure 31 Montage ToF-SIMS

Par l'alternance des séquences de pulvérisation/analyse et de gravure, il est possible de reconstruire les profils d'intensité en éléments le long de l'épaisseur de la couche/l'empilement d'intérêt. La Figure 32 présente un profil en épaisseur enregistré sur un empilement SiO_xN_y /Silicium. L'homogénéité en Si,O,N dans le film mince est observée. De plus la présence de carbone en surface de l'échantillon liée à de la contamination organique est visible.

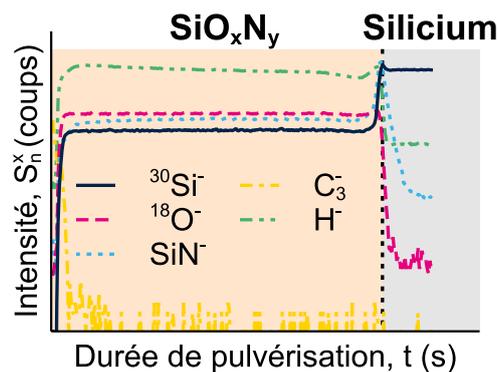


Figure 32 Profils de concentration en fragments associés aux atomes de Si,O,N et H mesurés sur un film de SiO_xN_y déposé sur un wafer de silicium

En plus de l'état de surface, dans le cas des films facilement dégradables tels que les polymères, la technique est limitée par la sensibilité au bombardement ionique du substrat. Le signal mesuré pour une espèce X ($S_{mesuré}^X$) est ainsi fonction du signal lié à la densité initiale d'espèce X ($S_{Initial}^X$) multiplié par une expression traduisant son atténuation. L'aire de disparition σ décrit l'aire moyenne endommagée par un ion du flux primaire. Elle est multipliée par le débit d'ion bombardant la surface ($I_{primaire}$).

$$S_{mesuré}^X = S_{Initial}^X * \exp(-\sigma * I_{primaire}) \quad (\text{coups}) \quad (2.20)$$

b. Ellipsométrie et réflectométrie

(b.1) Ellipsométrie d'extinction et spectroscopie (SE)

Les techniques d'ellipsométrie d'extinction et spectroscopie permettent la détermination des indices optiques (n et k) et de l'épaisseur d'un film mince. La mesure repose sur le changement d'état de polarisation d'une onde optique après sa réflexion en surface d'un échantillon d'intérêt [38]. Elle est applicable aux films minces comme aux systèmes multicouches. Dans le cas d'une onde électromagnétique se propageant dans un milieu isotrope suivant une direction de l'espace avec un champ électrique \vec{E} et une induction magnétique \vec{B} , la polarisation de l'onde est décrite par l'évolution de la direction de propagation et de l'amplitude du champ électrique \vec{E} [39]. Il est décrit par deux composantes de polarisation : une parallèle et l'autre perpendiculaire au plan d'incidence i notées $\vec{E}_{\parallel i}$ et $\vec{E}_{\perp i}$. A la réflexion de l'onde électromagnétique sur une surface, on peut écrire les coefficients de réflexions r_{\parallel} et r_{\perp} respectivement pour les polarisations parallèle et perpendiculaire.

$$r_{\parallel} = \frac{\vec{E}_{\parallel r}}{\vec{E}_{\parallel i}} = |r_{\parallel}| \exp(i\delta_{\parallel}) \quad (2.21)$$

$$r_{\perp} = \frac{\vec{E}_{\perp r}}{\vec{E}_{\perp i}} = |r_{\perp}| \exp(i\delta_{\perp}) \quad (2.22)$$

Avec $\vec{E}_{\parallel r}$ et $\vec{E}_{\perp r}$ les composantes du champ électrique après réflexion, les modules $|r_{\parallel}|$ et $|r_{\perp}|$ qui représentent l'évolution de l'amplitude de la composante après réflexion et les phases δ_{\parallel} et δ_{\perp} .

Sous incidence oblique, l'évolution de la polarisation d'une onde rectiligne à elliptique après réflexion est décrite à partir des angles $\Delta\delta$ et Ψ qui correspondent à la forme et l'orientation de l'ellipse de polarisation [38].

$$\tan \Psi \cdot \exp(i\Delta\delta) = \frac{r_{\parallel}}{r_{\perp}} \quad (2.23)$$

Avec $\tan \Psi = |r_{\parallel}|/|r_{\perp}|$ le rapport des amplitudes et $\Delta\delta = \delta_{\parallel} - \delta_{\perp}$, le déphasage conséquence de la réflexion.

L'ELLIPSOMETRIE D'EXTINCTION

L'ellipsométrie d'extinction, repose sur la mesure de $\tan \Psi$ et $\cos \Delta\delta$ à une longueur d'onde donnée. Son montage expérimental décrit [Figure 33](#) comprend une source laser monochromatique (a). Le faisceau lumineux émis par la source traverse un générateur d'état de

polarisation (b) qui confère à l'onde un état de polarisation connu (le plus souvent rectiligne). Après réflexion sur la surface de l'échantillon et le changement de son état de polarisation, devenu elliptique, l'onde lumineuse traverse un second cristal : l'analyseur d'état de polarisation (c). Enfin l'onde maintenant polarisée rectilignement atteint un détecteur (d) où son intensité est mesurée.

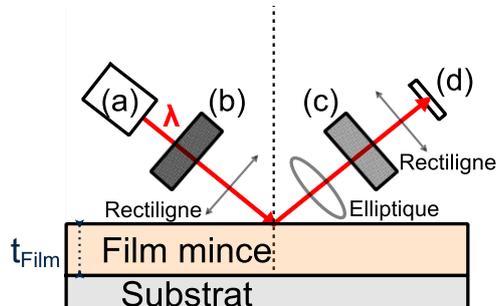


Figure 33 Montage d'ellipsométrie d'extinction

Dans cette configuration, la longueur d'onde est usuellement fixée à $\lambda=633\text{nm}$. L'angle d'incidence est constant. Seul les angles du polariseur (b) noté P et de l'analyseur (d) noté A varient avec le plan d'incidence. Le champ électrique associé à l'onde parvenant au détecteur s'écrit alors :

$$E = \cos A r_{\parallel} \exp(iP) + \sin A r_{\perp} \exp\left(i\left(\frac{\pi}{2} - P\right)\right) \quad (2.24)$$

A partir de l'équation (2.11) :

$$E = \exp\left(i\left(\frac{\pi}{2} - P\right)\right) \left[\cos\Psi \sin A + \sin\Psi \cos A \exp\left(i\left(2P + \Delta\delta - \frac{\pi}{2}\right)\right) \right] \quad (2.25)$$

La détermination des propriétés optiques du film est faite quand les conditions d'extinction sont satisfaites. Soit pour $(\Delta\delta; \Psi)$: $(\Delta\delta = \frac{3\pi}{2} - 2P + 2k\pi; \Psi = A)$ et $(\Delta\delta = \frac{\pi}{2} - 2P + 2k\pi; \Psi = -A)$.

Dans la situation d'un film mince transparent déposé sur un substrat, deux dioptries air/film mince et film mince/substrat sont considérés. Leur présence induit la présence de deux ondes réfléchies déphasées entre elles. Connaissant les constantes optiques du substrat (n_{substrat}) il est alors possible de déterminer les propriétés du film mince à partir du déphasage φ .

$$\varphi = 4\pi \frac{n_{\text{couche}} \cdot t_{\text{couche}} \cdot \cos\theta_{\text{interface}}}{\lambda} \quad (2.26)$$

L'ELLIPSOMETRIE SPECTROSCOPIQUE

Elle permet la mesure des coefficients optiques et de l'épaisseur d'un échantillon sur une large plage de longueur d'onde (typiquement 250-1000 nm dans les équipements industriels). Elle est

particulièrement utile pour l'étude de la transparence des films minces. A une longueur d'onde donnée, un film est transparent si son coefficient d'atténuation k est nul. Dans le cas où le film est partiellement transparent ($k \neq 0$), un modèle de dispersion $N(E)$ est utilisé. Différents modèles sont rapportés dans la littérature en fonction de la nature chimique du matériau analysé [40], [41]. Le modèle de Cauchy [41], [42] est usuellement employé pour l'analyse de matériaux transparents déposés sur un substrat opaque, notamment pour l'étude de propriétés optiques des films de SiO_x [43].

En ellipsométrie spectroscopique, l'intensité I_t du faisceau transmis au détecteur est définie à partir des composantes I_0 , I_s et I_c respectivement associées aux faisceaux de la source et après réflexion.

$$I_t = I_0 + I_s \sin \delta(t) + I_c \cos \delta(t) \quad (V) \quad (2.27)$$

Où les composantes I_s et I_c définies à partir des angles ellipsométriques $\Delta\delta$ et Ψ :

$$I_t = \sin 2\Psi \cdot \sin \Delta\delta \quad (V) \quad (2.28)$$

$$I_c = \sin 2\Psi \cdot \cos \Delta\delta \quad (V) \quad (2.29)$$

Le montage est décrit [Figure 34](#). La source est une lampe Xénon blanche (a). Le faisceau polychromatique traverse un polariseur (b) puis il est réfléchi en surface de l'échantillon et traverse un modulateur de phase (c) polarisant l'onde. Le faisceau traverse à la suite un analyseur (d) et parvient à un bloc de détection (e) composé d'un monochromateur couplé à un capteur d'intensité lumineuse.

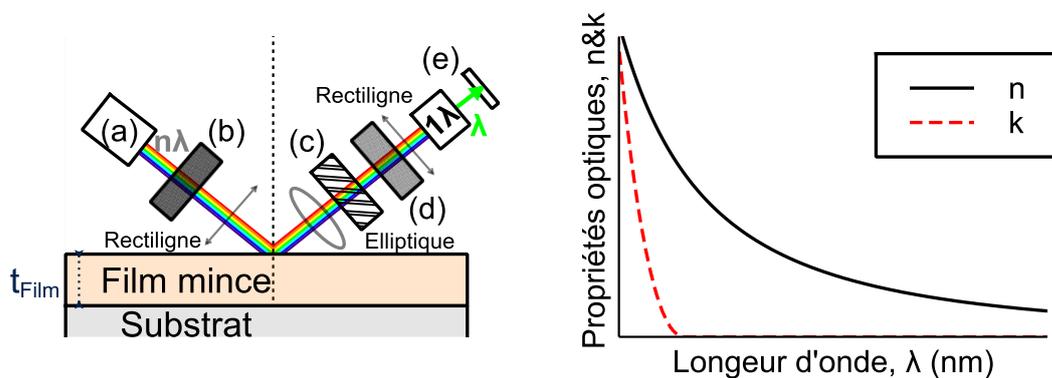


Figure 34 Mesure des indices optiques n et k pour un film de SiO_xN_y déposé sur un wafer de silicium

MODELE DE DISPERSION DE CAUCHY

Le modèle de Cauchy est issu de l'équation de Sellmeier [44]. Il est défini par un système d'équations liant n et k à la longueur d'onde λ [42], [45]. Il peut ainsi être appliqué aux matériaux totalement transparents ou faiblement absorbants. Dans ce dernier cas, le système d'équation s'écrit :

$$\begin{cases} n(\lambda) = A + \frac{10^4 \cdot B}{\lambda^2} + \frac{10^9 \cdot C}{\lambda^4} \\ k(\lambda) = 10^{-5} \cdot D + \frac{10^4 \cdot E}{\lambda^2} + \frac{10^9 \cdot F}{\lambda^4} \end{cases} \quad (2.30)$$

Les paramètres de fit A, B et C affectent la valeur de l'indice sur différentes bandes de longueur d'onde : B dans le visible et C dans la l'UV. D, E et F sont leurs analogues pour la détermination de k .

Les ellipsomètres de la salle blanche de Crolles 300 réalisent des mesures exclusivement à température ambiante. Un wafer de 300 mm est positionné sur un plateau mobile suivant deux axes (X,Y) permettant la réalisation des cartographies indice/épaisseur sur la totalité de la surface du wafer.

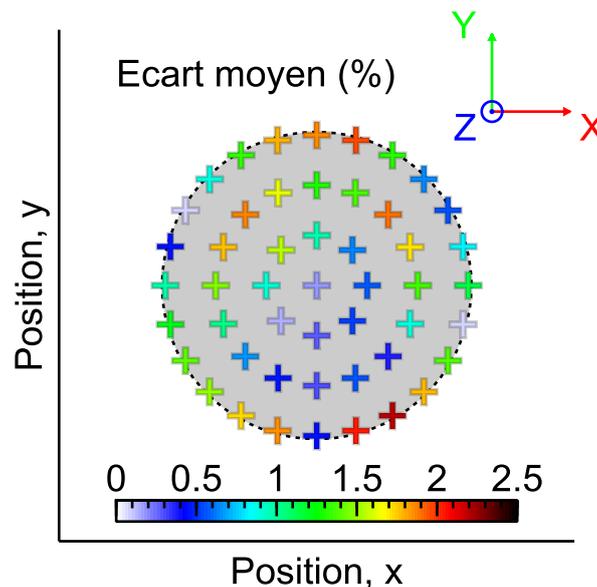


Figure 35 Exemple de cartographie en épaisseur 49 points pour un film de SiO_xN_y déposé sur un wafer de silicium

En complément, des mesures de propriétés optiques sur une gamme de températures 20-180°C sont réalisées au CEA-leti qui dispose d'un module de mesure en température sous atmosphère inerte (N₂) et régulé en température par une boucle PID.

(b.2) Réflectivité de rayons X

La mesure de réflectivité d'un rayonnement incident sur une surface permet d'accéder aux propriétés physico-chimiques d'un matériau. Elle est applicable à l'étude d'un film mince simple (densité massique, porosité et épaisseur) comme à l'étude d'empilements multicouches (rugosité interfaciale) [46], lorsqu'un rayonnement X incident ($\lambda \approx 1.5 \text{ \AA}$) atteint la surface d'un échantillon.

Dans la gamme de longueurs d'ondes des rayonnements X, les photons interagissent avec le nuage électronique des éléments qui composent un échantillon. L'indice de réfraction (n) d'un échantillon massif s'écrit en soustrayant différentes contributions à l'indice optique du vide ($n_0 = 1$) telles que de la dispersion (δ) et l'absorption (β) du faisceau dans le matériau étudié [47].

$$n = n_0 - \delta + i\beta = 1 - \delta + i\beta \quad (2.31)$$

Dans la situation d'une onde électromagnétique se propageant d'un milieu isotrope à l'indice $n = 1$ vers un second milieu isotrope d'indice $n = 1 - \delta + i\beta$. Suivant la loi de Snell-Descartes, le faisceau incident est réfléchi quand son angle d'incidence (θ_i) est supérieur à l'angle critique (θ_c). De manière générale, un spectre de réflectivité présente deux parties distinctes : Dans un premier temps $\theta_i < \theta_c$, la totalité du faisceau incident est réfléchi. Puis : $\theta_i \geq \theta_c$, la proportion du faisceau réfléchi augmente alors avec l'angle d'incidence (Figure 36). L'angle critique (θ_c) est proportionnel au numéro atomique (Z) de l'élément chimique constituant l'échantillon et donc à la densité massique de ce dernier.

$$\theta_c = (2\delta)^{1/2} \propto Z \quad (2.32)$$

De même, la rugosité en surface de l'échantillon (R_q) ou à l'interface d'un bi-couche influe sur l'intensité réfléchie (R) :

$$R = R_0 * \exp(-K_z^2 \sigma_{Rq}^2) \quad (2.33)$$

Dans le cas particulier d'un film mince déposé sur un substrat et si l'écart entre les densités électroniques des deux matériaux est suffisant. Le spectre XRR est alors l'image de la somme des contributions du substrat et de la couche. La différence de marche entre les rayons X réfléchis en surface du film et ceux réfléchis à l'interface film mince/substrat mène à l'apparition de franges d'interférences sur les spectres XRR [48]. L'épaisseur de la couche mince (t_{Film}) étudiée est fonction de la longueur d'onde du faisceau incident (λ), et de l'espace interfrange ($\Delta\theta_i$).

$$t_{Film} = \frac{\lambda}{2 * \Delta\theta_i} (m) \quad (2.34)$$

MONTAGE EXPÉRIMENTAL

Un réflectomètre (Figure 36) comprend une source de rayonnement X (a) générés par des collisions inélastiques des électrons, extraits d'un filament métallique chauffé, avec une cible métallique. La cible est usuellement constituée de cuivre possédant deux raies d'émission principales : Cu-K α et Cu-K β respectivement aux énergies : 8.04 keV et 8.91keV. Un détecteur (b) permet de mesurer l'intensité réfléchi. La source X et le détecteur sont fixés sur des bras mobiles permettant l'acquisition de l'intensité du faisceau réfléchi en fonction de son incidence sur l'échantillon. Après l'acquisition, des outils de fit basés sur des modèles mathématiques permettent l'interprétation des spectres $R=f(\theta)$ [49].

Un spectre typique de réflexion présente la réflectivité en fonction de l'angle d'incidence ($2\theta_i$) ou du vecteur d'onde (q_z). Sur le spectre du silicium seul (Figure 36), il est possible de repérer l'angle critique ($2\theta_c$) proportionnel à la racine carrée de la densité massique du matériau. La forme du spectre XRR est l'image simultanée des caractéristiques du film mince et du substrat telles que les densités massiques, l'épaisseur du film mince, les rugosités surfacique et interfaciale.

$$q_z = \frac{2\pi}{\lambda} (\sin \theta_i + \sin \theta_r) \quad (2.35)$$

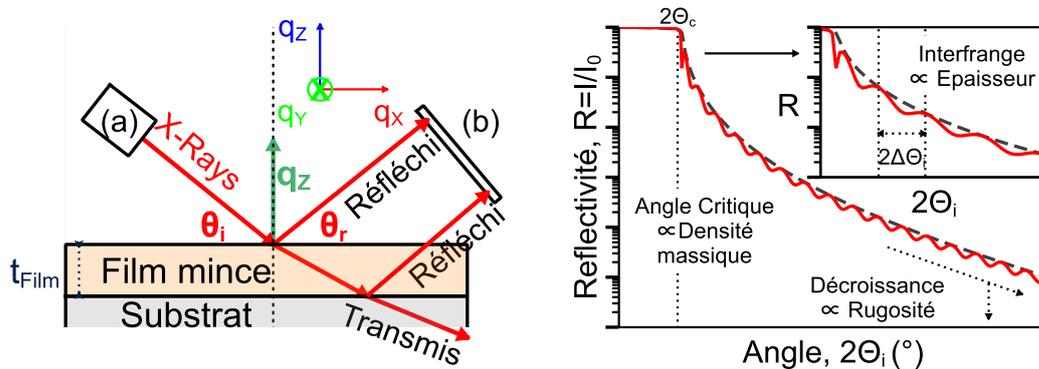


Figure 36 Montage de réflectivité X et spectres XRR simulés [49] pour un wafer de silicium (pointillés) et pour un film fin de SiO₂ (50nm) déposé sur un wafer de silicium (trait-plein)

(b.3) Réflectivité de neutrons

La réflectivité de neutrons repose sur des considérations théoriques similaires à la mesure de réflectivité des rayons X. La majeure différence réside dans l'utilisation d'une source de neutrons en lieu d'une source de rayons X. Usuellement, la longueur d'onde de travail est alors de 5.21 Å.

Contrairement aux rayons X, les neutrons du faisceau incident interagissent avec les neutrons des atomes de l'échantillon ce qui rend possible l'analyse d'échantillons contenant des éléments légers tel que l'hydrogène. De plus l'utilisation de certains isotopes radioactifs tels que le Deutérium (²H)

ou encore l'isotope stable de l'oxygène (^{18}O) permettent d'augmenter la sensibilité de la méthode de mesure.

Le réflectomètre neutron SuperADAM, localisé à l'Institut Laue-Langevin (ILL) à Grenoble (France), est exploité par les scientifiques de la division pour la Physique des matériaux de l'université d'Uppsala (Suède). Il est alimenté par un flux de neutrons généré par un réacteur nucléaire expérimental et possède un monochromateur permettant d'isoler les neutrons à 5.21 \AA .

Le montage comprend une source de neutrons fixe. La variation de l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon est permise par des déplacements conjoints de l'échantillon et de son détecteur situé en aval. Le spectre de réflectivité en fonction de l'angle d'incidence est usuellement exprimé en intensité en fonction de q_z .

c. Morphologie et mécanique

(c.1) Microscopie de force atomique (AFM)

La microscopie de force atomique est une méthode de caractérisation mécanique de contact. Elle permet d'accéder à la morphologie en surface d'un film mince et aux propriétés d'élasticité d'un matériau. La mesure est rendue possible par le balayage ou l'indentation d'une surface d'intérêt à l'aide d'une pointe de dimension nanométrique supportée par un cantilever [50]. En fonction des propriétés investiguées, différents modes de fonctionnement peuvent-être employés [51], [52] (Figure 37).

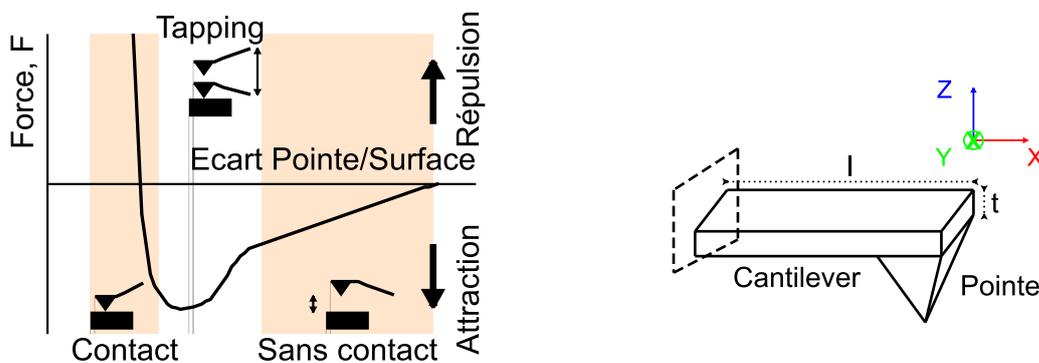


Figure 37 Modes AFM en fonction de la force et de l'écart Pointe/Surface

MODE STATIQUE/CONTACT

Le mode « statique/contact » : Dans cette configuration la pointe est fixe, un balayage de la surface permet de mesurer les variations d'altitude Z de l'échantillon et ainsi d'imager sa rugosité. Dans cette configuration, la pointe est continuellement en contact avec la surface analysée. Pour cela,

elle est maintenue à l'équilibre suivant le principe fondamental de la dynamique. La somme des forces entre la pointe et la surface ($\overrightarrow{F_{P/S}}$) et la pointe et le levier ($\overrightarrow{F_{P/L}}$) s'écrit :

$$\sum \overrightarrow{F_P} = \overrightarrow{F_{P/S}} + \overrightarrow{F_{P/L}} = \vec{0} \quad (2.36)$$

Au passage de la pointe sur une surface, cet équilibre est perturbé et le cantilever subit de faibles déformations ($<1\mu\text{m}$). La raideur du cantilever (k) est un donc paramètre primordial (2.37). Ainsi la longueur (l) et l'épaisseur (t) du cantilever doivent rester suffisamment faible afin de limiter la force appliquée en surface de l'échantillon.

$$k = \frac{E * w * t^3}{4 * l^3} \quad (2.37)$$

Les déformations du cantilever sont donc suffisamment faibles au regard de sa longueur pour considérer un régime de déformation purement élastique [53]. La force $\overrightarrow{F_{P/L}}$ s'écrit suivant la loi de Hooke en considérant un système masse-ressort de raideur (k) et la déformation verticale du levier (Δl).

$$\overrightarrow{F_{P/L}} = k * \Delta l \quad (2.38)$$

LE MODE « PEAK FORCE TAPPING »

Le mode « Peak-force tapping » permet lui aussi la réalisation de cartographies de la rugosité en surface d'un échantillon. Contrairement au mode contact, la pointe n'est pas dans un régime statique, des oscillations haute-fréquence sont imposées au cantilever. Leur amplitude est proportionnelle aux dimensions du motif analysé. Dans cette configuration, la pointe oscille entre des états en contact et hors-contact avec la surface caractérisée. Les variations d'amplitude des oscillations, conséquences du contact avec la surface, sont exploitées pour imager la surface.

LE MODE « FORCE-VOLUME »

Proche de la technique de nano-indentation, ce mode permet d'obtenir des courbes charge/décharge. L'exploitation de ces courbes permet la détermination des propriétés d'élasticité du film mince.

MONTAGE EXPERIMENTAL

Le montage AFM est décrit Figure 38. Il comprend une pointe de très faible dimension (c) (quelques nm), idéalement terminée par un seul atome et encastrée dans un cantilever fixe (b). Un faisceau laser (a) est dirigé à l'arrière du cantilever et est réfléchi en direction d'une photodiode (d). L'échantillon repose sur un plateau piézoélectrique motorisé (e) autorisant des

déplacements suivant les axes X, Y et Z. En fonction des variations de l'interaction pointe/surface et de sa direction, le cantilever se déforme verticalement (axe Z). L'intensité du faisceau laser sur le détecteur varie avec les déformations du cantilever sur lequel le faisceau incident est réfléchi. Ce « feedback » permet de reconstruire l'image de la rugosité d'un échantillon (Figure 39).

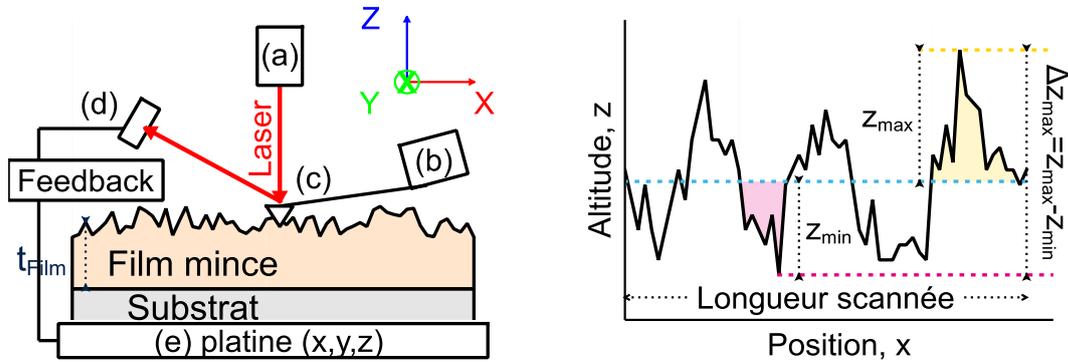


Figure 38 Montage AFM et exemple de relief en surface d'un échantillon

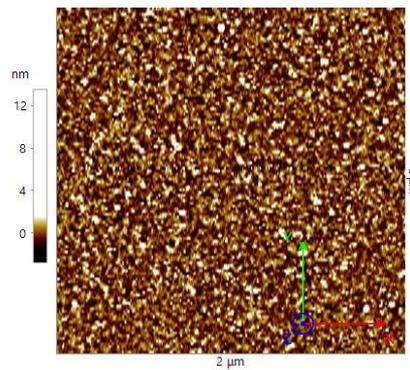


Figure 39 Exemple de cartographie sur une surface de 2µm*2µm du relief en surface pour un film de SiO_xN_y déposé sur un wafer de silicium

En pratique, la rugosité est usuellement associée à la moyenne quadratique (R_q) (2.39). Elle correspond à l'altitude moyenne des altitudes du profil sur une longueur scannée.

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{\text{longueur scannée}} \int_0^{\text{longueur scannée}} Z^2(x) dx} \quad (2.39)$$

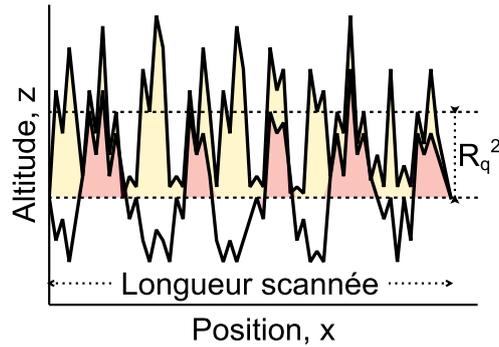


Figure 40 Exemples de relief en surface d'un échantillon et correspondance avec R_q^2

INTERACTION POINTE/SURFACE

Lors du balayage de la surface, la charge appliquée à la surface de l'échantillon est limitée car elle ne doit pas induire de déformation élastique ou plastique critique pour la mesure de relief. De même, les interactions physico-chimiques (adhésion, réactions, attraction inductive...) entre la pointe et la surface caractérisée doivent être les plus faibles possibles. Différents modèles : DMT, JKR ou encore Sneddon décrivent le contact entre la pointe et la surface. Ils considèrent notamment l'adhésion pointe/surface [54]. Ces modèles sont particulièrement utiles pour l'interprétation d'essais en mode Force-Volume.

(c.2) Mesure de masse et de densité massique

Le suivi dans le temps de la masse des échantillons permet d'expliquer les changements chimiques observés par FTIR ou XPS. De plus, après dépôt du film mince, la mesure de la masse d'un échantillon à l'aide d'une balance résolue au microgramme combinée à des mesures d'épaisseur réalisées par ellipsométrie spectroscopique permet de déduire la densité massique du film mince.

$$\rho_{\text{Film}} = \frac{m_{\text{Film}}}{V_{\text{Film}}} = \frac{m_{\text{Film}}}{2\pi * r_{\text{Film}}^2 * t_{\text{Film}}} \quad (g \cdot cm^{-3}) \quad (2.40)$$

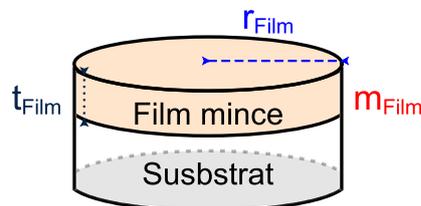


Figure 41 Dimensions utilisées pour le calcul de densité massique du film mince

Dans les parties expérimentales de ce manuscrit la dispersion maximum en épaisseur des films déposées est inférieure à 1.3%, ce qui correspond un écart-type de 26Å pour un film mince de

2000Å d'épaisseur déposé sur un wafer de 300mm. Le volume de la couche de diélectrique est donc toujours considéré comme celui d'un cylindre parfait de $r_{Film}=150\text{mm}$.

(c.3) Mesure de rayon de courbure (contrainte résiduelle)

Après dépôt du film mince, la mesure de courbure de l'ensemble couche mince/substrat permet le calcul de la contrainte résiduelle au sein du film (σ_{Film}). Les diélectriques sont couramment déposés par des techniques de CVD dans des gammes de températures comprises entre 150°C et 850°C. Au moment du dépôt de la couche, le substrat et le film déposé sont à la température du procédé et subissent des expansions proportionnelles à leurs coefficients d'expansion thermique (α). Après refroidissement de l'empilement, des variations de courbure du wafer conséquences de la rétractation du film et de son substrat sont observées (Figure 42) [55].

DEFORMATION D'UN FILM MINCE

La déformation du film mince (ε_{Totale}) est la conséquence de différentes contributions [56], [57] :

$$\varepsilon_{Totale} = \varepsilon_{Elastique} + \varepsilon_{Thermique} + \varepsilon_{Intrinsèque} \quad (m) \quad (2.41)$$

Dans le cas d'un état de contrainte plane et d'une distribution équi-biaxiale de la contrainte mécanique σ_{Film} , la déformation du film mince déposé ($\varepsilon_{Elastique}$) est proportionnelle à ses propriétés élastiques E_{Film} et ν_{Film} (Module d'Young et coefficient de Poisson). Elle apparait après dépôt, lorsque l'empilement revient à un état d'équilibre.

$$\varepsilon_{Elastique} = \frac{(1 - \nu_{Film})}{E_{Film}} * \sigma_{Film} \quad (m) \quad (2.42)$$

Les déformations thermiques ($\varepsilon_{Thermique}$) sont exprimées à partir de l'écart entre la température de process et la température du film après refroidissement ($\Delta T^\circ = T^\circ_{Process} - T^\circ$) et des coefficients d'expansion thermique (CTE) du film et du substrat, respectivement α_{Film} et $\alpha_{Substrat}$ (Figure 42) supposés indépendants de la température.

$$\varepsilon_{Thermique} = \int_{T^\circ_{Process}}^{T^\circ} [\alpha_{Film}(T^\circ) - \alpha_{Substrat}(T^\circ)] dT^\circ = (\alpha_{Film} - \alpha_{Substrat}) \Delta T^\circ \quad (m) \quad (2.43)$$

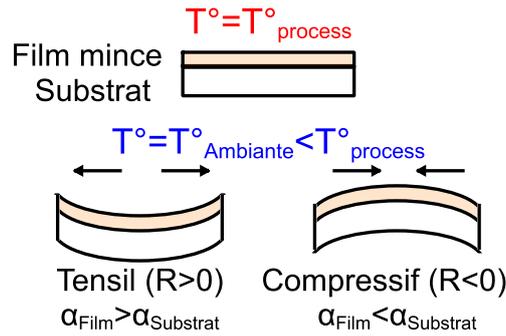


Figure 42 Nature de la contrainte résiduelle du film mince en fonction du signe du rayon de courbure (R) et des CTE

La contribution intrinsèque ($\varepsilon_{Intrinsèque}$), est la conséquence du procédé de dépôt et des propriétés morphologiques du film mince (Microstructure, changement de phase).

La connaissance de la contrainte résiduelle (σ_{Film}) présente au sein d'un film mince est primordiale car elle permet d'expliquer et de prédire ses défaillances (fissuration, délamination, diminution des propriétés barrières du film) [55]. La loi de Stoney (2.44) est couramment citée pour le calcul de σ_{Film} .

$$\sigma_{Film} * t_{Film} = \frac{E_{Substrat} * t_{substrat}^2}{6 * (1 - \nu_{Substrat}) * R} \quad (Pa.m) \quad (2.44)$$

L'emploi de la formule (2.44) suggère que l'épaisseur du film mince est négligeable devant celle du substrat et que la contrainte dans le film est équi-biaxiale ($\sigma_{Film} = \sigma_{11} = \sigma_{22}$). Enfin, le substrat doit avoir des propriétés d'élasticité isotropes. Ce dernier point est correct pour les substrats de verre et pour certains métaux (acier) mais erroné pour les substrats de silicium monocristallins. Janssen et al. [58] ont notamment discuté de l'emploi erroné de la formule de Stoney en microélectronique. Ils détaillent ainsi la relation dans les cas où le substrat est un wafer de silicium cristallin d'orientation préférentielle $\langle 001 \rangle$ ou $\langle 111 \rangle$. Dans le cas particulier d'un wafer $\langle 100 \rangle$, le module biaxiale du silicium ($M_{\langle 001 \rangle}^{Si}$) s'écrit en tenant compte des composantes du tenseur des constantes élastiques : S_{11}^{Si} et S_{12}^{Si} .

$$\sigma_{Film} * t_{Film} = \frac{t_{substrat}^2}{6 * (S_{11}^{Si} + S_{12}^{Si}) * R} \quad (Pa.m) \quad (2.45)$$

$$M_{\langle 001 \rangle}^{Si} = \frac{1}{S_{11}^{Si} + S_{12}^{Si}} = 1.803. 10^{11} \quad (Pa) \quad (2.46)$$

La Figure 43 décrit le montage expérimental pour la mesure du rayon de courbure (R) (2.47). Il est obtenu par le suivi de la réflexion d'un faisceau lumineux (a) vers un détecteur (b), le long d'un

diamètre ou de plusieurs diamètres du wafer. Pour augmenter la justesse de mesure, certains montages plus perfectionnés emploient plusieurs faisceaux en parallèle [59]. La mesure de courbure d'un wafer est ainsi limitée par la transparence de la couche mince à la longueur d'onde du faisceau et à la réflexion en surface du substrat.

$$R = 2L * \left(\frac{\delta d}{d} \right) \text{ (m)} \quad (2.47)$$

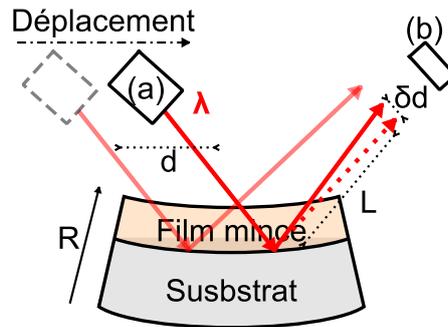


Figure 43 Mesure de courbure d'un ensemble film mince/substrat

Par la mesure du rayon de courbure du substrat seul ($R_{pré}$) puis de l'ensemble après dépôt du film mince (R_{post}), il est possible de déduire expérimentalement σ_{Film} (2.48).

$$\sigma_{Film} = 180.5e5 * h^2 * \frac{R_{post} - R_{pré}}{675t_{Film}} \text{ (MPa)} \quad (2.48)$$

(c.4) Nanoindentation

La nanoindentation est une technique de caractérisation des propriétés mécaniques. Elle est employée aussi bien sur des échantillons massifs que sur des films minces. Elle permet l'extraction des propriétés d'élasticité d'un matériau d'intérêt (module d'élasticité, dureté). L'analyse repose sur la mesure de la charge mécanique appliquée par une colonne d'indentation à un matériau pour permettre son enfoncement jusqu'à une profondeur visée. Différents paramètres tels que la géométrie de la pointe ou encore sa dimension permettent d'adapter la méthode à la caractérisation de films minces ou de matériaux massifs.

MODELES DE CONTACT

Pour comprendre les essais d'indentation il est nécessaire de se référer à la théorie du contact entre deux matériaux. Le modèle de Hertz [60] est couramment cité pour décrire le contact entre une sphère rigide de rayon R et une surface plane sous l'application d'une force P (2.49). Il montre que le rayon de contact (r_c) est fonction du rayon de la sphère ($r_{sphère}$) et de la charge appliquée

(P). Adapté aux indents de faibles profondeurs (faible h_{max}), il se limite au domaine de déformation élastique, typiquement étudié en AFM en mode Force-Volume (c.1).

$$\text{Modèle de Hertz} \quad P = \frac{4E_{eff} * \sqrt{r_{Sphère}}}{3(1-\nu)^2} * h^{3/2} (N) \quad (2.49)$$

Le modèle de Sneddon [61] décrit l'enfoncement d'une surface sur une profondeur h par un cône d'angle α sous l'application d'une force P (2.50). Le modèle est usuellement employé pour décrire l'indentation d'un matériau au comportement ductile par une pointe à géométrie conique en induisant des déformations élastique et plastique du matériau caractérisé.

$$\text{Modèle de Sneddon} \quad P = \frac{2E_{eff} * \tan \alpha}{\pi(1-\nu)^2} * h^2 (N) \quad (2.50)$$

L'ESSAI D'INDENTATION

Lors d'un essai d'indentation, le déplacement vertical de la colonne, proportionnel à l'enfoncement dans la surface de l'échantillon, est suivi en fonction de la charge appliquée à l'échantillon. La réponse du matériau à la sollicitation mécanique dépend des propriétés d'élasticité du matériau étudié [62]. La Figure 44 détaille les étapes types d'un essai d'indentation : Dans un premier temps, le chargement mécanique suit une vitesse de déformation constante et induit une déformation élasto-plastique de la surface de l'échantillon. Arrivée à la profondeur d'indentation maximale h_{max} , la charge est maintenue à sa valeur maximale (P_{max}) permettant d'observer des phénomènes de fluage dans le matériau étudié. Enfin, la décharge élastique est également effectuée à vitesse de déformation constante.

En fonction du montage expérimentale, la charge peut être appliquée sous régime statique ou dynamique à l'échantillon. Dans le cas du régime « statique », l'interprétation des données nécessite de relever la pente à la décharge associée à la raideur de contact S (Figure 44). Sa valeur est proportionnelle à l'enfoncement maximal (h_{max}). Lors d'essais à des profondeurs variables, il est nécessaire de réaliser un essai par h_{max} augmentant le nombre d'essais et la durée des expériences.

Le régime « dynamique », appelé CSM (Continuous Stiffness Measurement) permet de réduire la durée d'acquisition en associant à la charge une oscillation basse fréquence de faible amplitude (par exemple 2nm à 40Hz). La raideur du contact entre la pointe et la surface de l'échantillon est continuellement mesurée et permet la détermination des propriétés d'élasticité le long de l'épaisseur indentée.

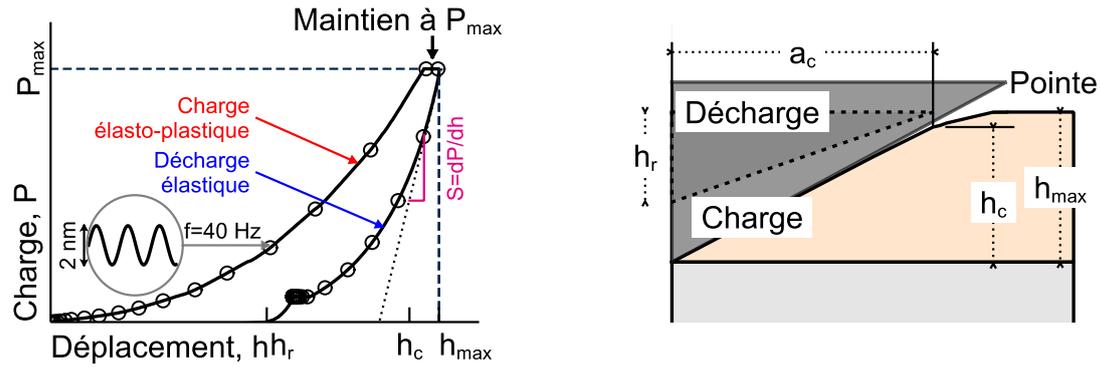


Figure 44 Etapes d'un essai d'indentation et profondeurs d'indentation caractéristiques. h_r la profondeur résiduelle d'indentation, h_c la profondeur de contact et h_{max} la profondeur maximale d'indentation

MESURES A TEMPERATURE AMBIANTE

Le nanoindenteur G200 de MTS disponible au CEA-leti est équipé de deux colonnes d'indentation. Une colonne « XP » possédant une course de 1.5mm (-750 μ m/+750 μ m) pour la caractérisation des films fins comme des matériaux massifs et une colonne dite « DCM » possédant une course de 70 μ m (-35 μ m/+35 μ m) pour la caractérisation des films minces (100^{aine} de nm). La colonne XP (Figure 45) se compose d'une bobine et d'un électro-aimant qui permettent le déplacement vertical de la colonne. La colonne est soutenue par des membranes rigides. La pointe d'indentation est fixée sur un support vissé au bout de la colonne d'indentation. L'échantillon caractérisé est fixé sur un chariot lui-même fixé sur une platine X, Y autorisant le déplacement de l'échantillon.

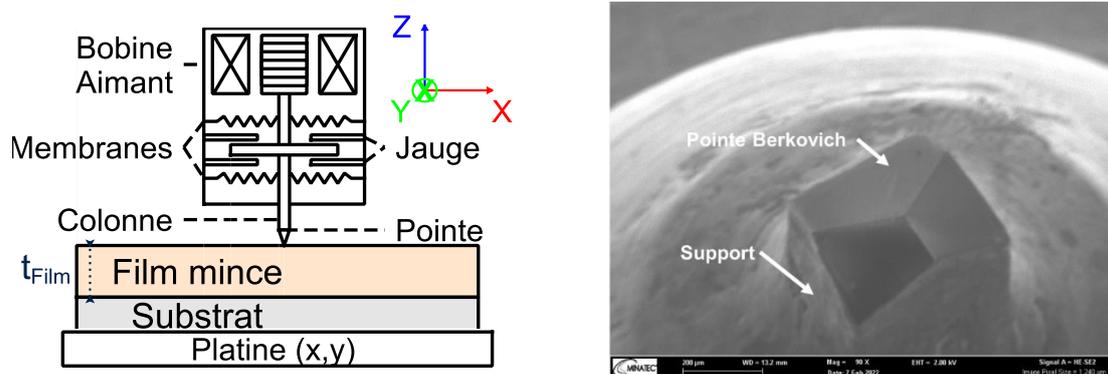


Figure 45 Montage de nano indentation et image SEM d'une pointe à géométrie pyramidale (Berkovich)

MESURES SUR LA PLAGES 20°C-180°C

Les mesures en températures sont aussi réalisées avec la colonne XP (Figure 46). L'échantillon est chauffé par la face arrière via un faisceau laser infrarouge (a). De même, une seconde diode laser infrarouge chauffe la pointe d'indentation par sa face arrière (b). Des thermocouples (Ω_1 et Ω_2)

intégrés dans le support de pointe et le porte échantillons permettent le suivi des températures. La pointe et son support sont fixés sur un cône polymère permettant son adaptation à la colonne d'indentation (Figure 46). La régulation en température de l'ensemble est assurée par une régulation PID et un groupe refroidisseur.

La réalisation d'essais de nano-indentation en température présente de nombreuses limitations. L'écart entre la température de la surface de l'échantillon et de la pointe doit être le plus faible possible afin d'éviter les problèmes de dérives thermiques de l'ensemble. En fonction de la nature chimique de la pointe, son chauffage favorise des réactions d'oxydation ou de carburation. Les pointes saphir sont préférables aux pointes diamant pour la réalisation d'essais en température [63], [64].

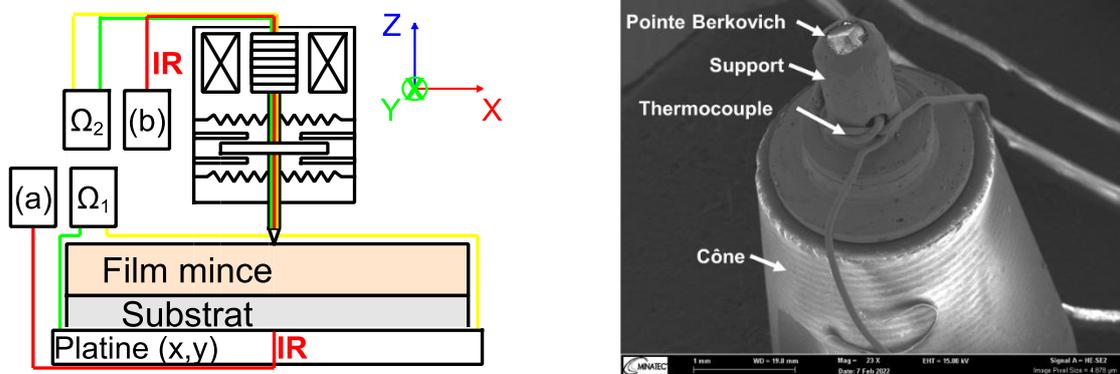


Figure 46 Montage de nano indentation en température et image SEM d'une pointe Berkovich pour les essais en température

DETERMINATION DU MODULE ELASTIQUE ET DE LA DURETE PAR LA METHODE D'OLIVER ET PHARR

L'interprétation des courbes charge/déformation se fait par des modèles mathématiques. Le modèle d'Oliver et Pharr [65], est couramment employé pour la détermination du module élastique et la dureté des matériaux à l'échelle micro, voire nanométrique. La méthode a été d'abord appliquée au cas des pointes à géométrie pyramidale (Berkovich) [65], avant d'être généralisée pour d'autres géométries de pointes (sphériques...) [66]. La mesure du module élastique repose sur la relation associant la raideur de contact (S) et l'aire de contact de la pointe avec la surface indentée (A_c).

$$A_c = 24.5(h_c) (m^2) \quad (2.51)$$

$$S = \frac{dP}{dh} = \beta * \frac{2}{\sqrt{\pi}} * E_{eff} * \sqrt{A_c} (nm \ s) \quad (2.52)$$

De même, la dureté est déterminée à partir de la charge maximale (P_{max}) et de l'aire de contact (A_c) :

$$H = \frac{P_{max}}{A_c} \text{ (N)} \quad (2.53)$$

La connaissance d' A_c est donc primordiale. Sa détermination se fait à partir d'un matériau référence dont les propriétés élastiques sont connues (module élastique et coefficient de poisson). L'utilisation de silice fondue est couramment rapportée ($E_{silice} = 72 \text{ GPa}$ et $\nu_{silice} = 0.16$). A partir d'une série d'essais d'indentation, l' A_c peut être déterminé par un fit de la courbe $A_c = f(h_c)$ à partir de la relation (2.54). Ici, le « lead term » ($24.5h_c^2$) décrit l'aire de contact A_c associée à une pointe Berkovich parfaite. Les coefficients C_1 à C_8 correspondent aux déviations de la géométrie de la pointe dues à son usure ou à des contaminants.

$$A_c = 24.5h_c^2 + C_1h_c^1 + C_2h_c^{1/2} + C_3h_c^{1/4} + \dots + C_8h_c^{1/128} \text{ (m}^2\text{)} \quad (2.54)$$

Pour tout essai d'indentation, les contributions de la pointe d'indentation et de la surface indentée sont mesurées en parallèle. Le module élastique mesuré est appelé module effectif (E_{eff}). La détermination du module de l'échantillon se fait connaissant le module élastique (E_{Pointe}) et le coefficient de poisson (ν_{Pointe}) du matériau qui compose la pointe (2.55).

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{(1 - \nu_{Film})^2}{E_{Film}} + \frac{(1 - \nu_{Pointe})^2}{E_{Pointe}} \text{ (GPa)} \quad (2.55)$$

Matériau de la pointe	Module élastique, E (GPa)	Coefficient de Poisson, ν	Référence
Diamant	1140-1141	0.07	[65], [67], [68]
Saphir	400*-463.7	0.21-0.27-0.3*	[64], [67]

*Couple (E, ν) fournit par l'équipementier

Dans le cas où l'échantillon est un système composé d'un film mince déposé sur un substrat rigide, la raideur de ce dernier doit être soustraite (Figure 47). Bec et al. [69] ont développé un modèle permettant d'extraire l'unique contribution du film mince à la raideur du système ($K_{Système}$) (2.56). Par la suite, Mercier et al. [70] ont étendu ce modèle aux multicouches (2.57) avec a le rayon d'un plot cylindrique représentant le rayon de contact entre l'indenteur et le film mince. Ainsi que t l'épaisseur de la couche N .

$$\text{Modèle monocouche [69]} \quad \frac{1}{K_{\text{Système}}} = \frac{1}{1 + 2t/\pi a} + \left(\frac{t}{\pi a^2 E_{\text{eff}}} + \frac{1}{2a E_{\text{Substrat}}} \right) \quad (2.56)$$

$$\text{Modèle multicouches [70]} \quad \frac{1}{K_{\text{Système}}} = \sum_{i=0}^N \frac{t_i}{(\pi a_i^2 + 2a_i t_i) * E_{\text{Eff } i}} + \frac{1}{2(a_N + 2t_N/\pi) * E_{\text{Substrat}}} \quad (2.57)$$

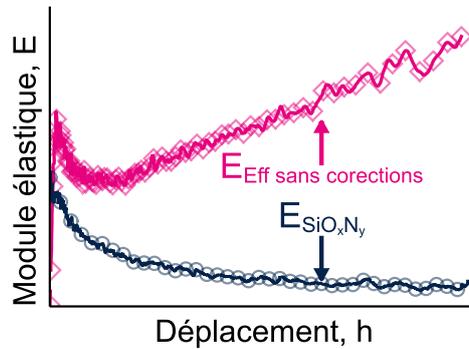


Figure 47 Module élastique effectif pour un film de SiO_xN_y déposé sur un wafer de silicium (sans correction ni soustraction du substrat) et module élastique après correction

Bien que très documenté, la mesure des propriétés mécaniques par nano-indentation reste limitée par la sensibilité du contact entre la pointe et la surface (et donc à A_c). Ainsi, une forte rugosité de surface ou encore la contamination de la pointe nuisent à la détection du contact entre la pointe et la surface indenté. De même les évolutions de relief en surface des échantillons décrits comme les phénomènes de « pile-up » et « sink-in » mènent respectivement à une sous-estimation et une surestimation de l'aire de contact A_c .

(c.5) L'acoustique picoseconde colorée (APiC)

L'acoustique picoseconde colorée (APiC), est une technique d'analyse acousto-optique. Elle est une variante de l'Acoustique Picoseconde introduite par H. Maris en 1984 [71]. Elle est apparue en 2005 et permet la caractérisation des propriétés d'élasticité des films minces ou encore d'estimer la qualité de l'interface entre le film et son substrat. La mesure est rendue possible par l'utilisation d'un montage « pompe-sonde », incluant un faisceau laser, généré par un laser à impulsions Femtoseconde, ici 100-120 fs qui permet la propagation d'une onde mécanique au sein de l'échantillon. Cette méthode est assimilable à un sonar à l'échelle nanométrique [72], [73].

GENERATION DE LA DEFORMATION PAR LE FAISCEAU DE « POMPE » (GENERATION THERMO-ELASTIQUE)

Dans le cas particulier d'un film mince opaque d'épaisseur t_{Film} , recevant un faisceau incident sur une surface libre, le faisceau lumineux incident est émis par une source laser sous la forme de courtes impulsions (centaine de femtosecondes) d'énergie Q . L'absorption d'un photon par le

matériau mène à la génération d'une onde acoustique provoquée par l'effet thermo-élastique [71], [73]. Dans les cas où la distance d'absorption ζ est négligeable devant l'épaisseur du film mince et que l'aire (A) exposée est grande devant Q et ζ , l'énergie transmise au film mince par unité de volume $W(Z)$, en considérant qu'une partie du faisceau est réfléchi sur la surface (R), s'écrit :

$$W(Z) = (1 - R) * \frac{Q}{A\zeta} * \exp\left(-\frac{Z}{\zeta}\right) (J.m^{-3}) \quad (2.58)$$

L'énergie lumineuse transmise au matériau ($W(Z)$) entraîne son échauffement ($\Delta T^\circ(Z)$) proportionnellement à sa capacité thermique massique (C) :

$$\Delta T^\circ(Z) = \frac{W(Z)}{C} (^\circ C) \quad (2.59)$$

La variation de température en chaque point de l'espace-temps (Z,t) mène à la dilatation du matériau et à la génération de deux pulses acoustiques qui se déplacent à la vitesse du son dans la matière suivant les deux directions de l'axe Z. La déformation élastique $\eta_{33}(Z, t)$ générée s'écrit suivant (2.60). La conductivité thermique dans le matériau est donc primordiale car elle influe sur la génération et la forme du pulse acoustique [73].

$$\eta_{33}(Z, t) = (1 - R) * \frac{Q\beta}{A\zeta C} * \frac{1 + \nu}{1 - \nu} * F * [Z - (V_L * t)] (m) \quad (2.60)$$

Détection de la déformation élastique par le faisceau de « sonde » (détection photo-élastique)

En se propageant, la déformation ($\eta_{33}(Z, t)$) entraîne une variation locale des propriétés optiques du milieu. Les parties réelles ($\Delta n(Z, t)$) et imaginaires ($\Delta \kappa(Z, t)$) de l'indice de réfraction sont modifiées.

$$\Delta n(Z, t) = \frac{\partial n}{\partial \eta_{33}} \eta_{33}(Z, t) (-) \quad (2.61)$$

$$\Delta \kappa(Z, t) = \frac{\partial \kappa}{\partial \eta_{33}} \eta_{33}(Z, t) (-) \quad (2.62)$$

L'évolution des propriétés optiques est détectée par une mesure de transmission ou de réflectivité d'un second faisceau optique incident. La variation de réflectivité optique ($\Delta R(t)$) s'écrit à partir des constantes photoélastiques du matériau : $\frac{\partial n}{\partial \eta}$ et $\frac{\partial \kappa}{\partial \eta}$ et des fonctions de sensibilité $f_1(Z, t)$ et $f_2(Z, t)$ propres aux propriétés optiques du milieu.

$$\Delta R(Z, t) = \frac{\partial n}{\partial \eta} f_1(Z, t) + \frac{\partial \kappa}{\partial \eta} f_2(Z, t) \quad (-) \quad (2.63)$$

La variation de réflectivité optique ($\Delta R(t)$) peut ainsi s'écrire (2.64) avec $f(Z)$ une fonction oscillante amortie qui contient les propriétés optiques du matériau traversé par le pulse acoustique (constantes piezo-optiques et indice optique) ainsi que la longueur d'onde du faisceau lumineux traversant l'échantillon.

$$\Delta R(Z, t) = \int_0^{\infty} f(Z)\eta(Z, t)dZ \quad (-) \quad (2.64)$$

Expérimentalement, la génération d'un pulse acoustique est donc la conséquence de l'échauffement d'un film métallique par le faisceau de « pompe » : la lumière est absorbée et le film se dilate. Le film agit comme un transducteur ultrason dont les dilatations et contractions résultent en la génération d'une onde acoustique haute fréquence (10 Ghz jusqu'à quelques THz) qui se propage à la vitesse du son dans la matière (principalement sous forme d'une onde longitudinale). Un second faisceau, dit de « sonde » est utilisé pour mesurer l'effet des variations de propriétés optiques induites par la propagation du pulse acoustique : elle est dite « Photo-acoustique ». Avec la dilation du matériau, son indice optique varie permettant le suivi de la propagation de l'onde mécanique dans le matériau.

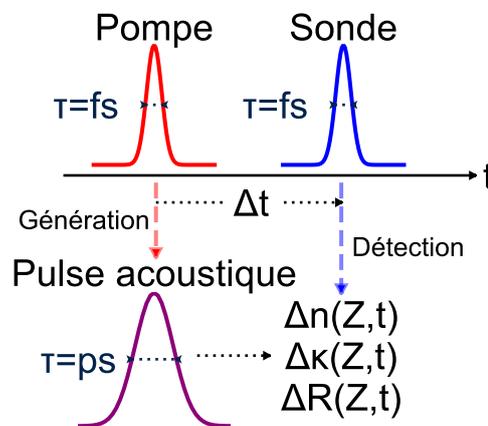


Figure 48 Génération et détection d'un pulse acoustique

En fonction de la nature du matériau/de l'empilement caractérisé, différentes configurations et méthodes de préparation d'échantillon existent. La plus simple consiste à déposer un film métallique absorbant en surface de l'échantillon. Dans le cas où le matériau à caractériser est susceptible d'être dégradé/modifié par le procédé de dépôt du film métallique, ce dernier est déposé avant la couche/l'empilement à caractériser (Figure 49). Dans ce second cas, le matériau étudié doit donc être transparent au faisceau de pompe.

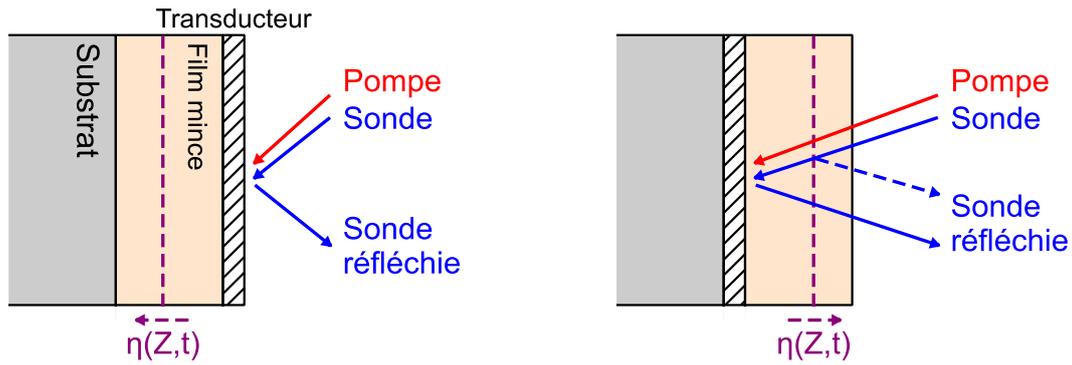


Figure 49 Configurations d'échantillons en fonction de la position du transducteur

MONTAGE EXPERIMENTAL (MONTAGE POMPE-SONDE)

Le montage décrit Figure 50 comprend une source lumineuse : un laser à impulsions courtes (100-120 fs) génère le faisceau de « pompe » (a). Une lame séparatrice (b) permet d'extraire le faisceau de « sonde » à partir de celui de « pompe ». Une ligne à retard (c) composée d'un réflecteur permet de retarder la « sonde » par rapport à la « pompe » de quelques centaines à milliers de picosecondes. Enfin une première photodiode (e) reçoit le faisceau de sonde après sa réflexion sur l'interface fixe et l'interface mobile (pulse acoustique), une seconde photodiode (f), reçoit, elle, le faisceau de sonde de « référence » qui ne traverse pas l'échantillon. Le montage est dit « coloré » : La longueur d'onde émise par la « pompe » est modulable entre 690 et 1040 nm. Il est ainsi possible de favoriser l'absorption de la « pompe » par le matériaux transducteur mais aussi de modifier la longueur d'onde de la « sonde » afin d'influer sur la qualité de la mesure [72].

Si l'onde acoustique est générée en profondeur, il est possible de détecter l'arrivée en surface libre par un saut de réflectivité (Figure 50). Le délai après lequel le saut apparaît permet de mesurer le temps de vol dans la couche caractérisée [74]. La technique de caractérisation est donc assimilable à un sonar à l'échelle nanométrique.

La Figure 50 présente le signal mesuré pour un matériau transparent pour lequel un pulse acoustique est généré dans une couche sous le film mince caractérisé :

- **Entre 0 et 50ps**, des oscillations haute-fréquence superposées à des oscillations basse-fréquence sont observées.
- **Après 50ps**, les oscillations haute-fréquence ne sont plus observées et seules des oscillations basse-fréquence sont visibles.
- **Peu avant 200ps**, le pulse acoustique atteint la surface libre, un saut d'indice est observé, l'onde acoustique est réfléchie et se propage dans la direction inverse (Retour vers le substrat).

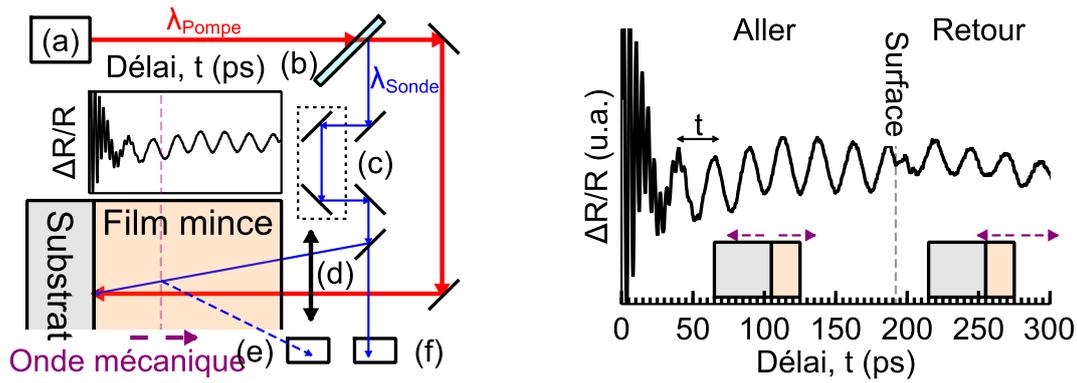


Figure 50 Montage d'acoustique picoseconde et signal mesuré pour un empilement composé d'un film mince de SiO_xN_y déposé sur un film métallique sur un wafer de silicium

FORME DE L'ÉCHO ET PROPRIÉTÉS D'ABSORPTION

En ajustant le délai entre l'arrivée de la « pompe » et de la « sonde » sur l'échantillon, il est possible de visualiser des oscillations de Brillouin. Leur période est proportionnelle à la vitesse longitudinale du son dans le milieu ($V_{L\text{Film}}$) (2.65).

$$V_{L\text{Film}} = \frac{\lambda_{\text{sonde}}}{2n \cdot t \cdot \cos\theta} \text{ (m.s}^{-1}\text{)} \quad (2.65)$$

Connaissant la densité massique du matériau (ρ), il est alors possible de déduire son module élastique (E_{Film}) (2.66) [72].

$$E_{\text{Film}} = \frac{(1 - 2\nu_{\text{Film}}) * (1 + \nu_{\text{Film}})}{(1 - \nu_{\text{Film}})} * \rho * V_L^2 \text{ (GPa)} \quad (2.66)$$

Les spectres obtenus présentent l'écart relatif de la réflectivité en fonction du délai entre la « sonde » et la « pompe ». En fonction des propriétés de transparence du matériau recevant le faisceau de « sonde », celui-ci est totalement ou partiellement absorbé.

Ainsi, pour un matériau transparent (ou semi-transparent) à la « sonde », l'effet photoélastique s'étale et présente de oscillations de Brillouin, quand pour un matériau fortement absorbant, seul des échos caractéristiques des réflexions aux interfaces sont visibles (Figure 51).

Pour un matériau opaque (métal), l'effet photoélastique est confiné dans une faible épaisseur et on détecte des échos.

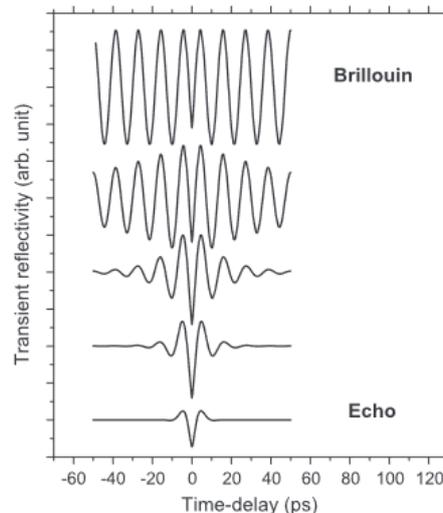


Figure 51 Forme de l'écho en fonction de l'absorption dans le matériau étudié, reproduit de [72]

En APiC, le laser accordable en longueur d'onde permet de tirer davantage de la sensibilité de la détection : La période des oscillations change, les sauts de réflectivité d'amplitude (et peuvent s'inverser), les échos changent de forme selon la nature du film métallique et des longueurs d'ondes.

L'APiC est limitée par la connaissance préalable des propriétés optiques du matériau à la longueur d'onde de la « sonde ». Ces propriétés sont mesurables par ellipsométrie (b.1). De même, comme pour de nombreuses techniques de caractérisation mécanique, la détermination des propriétés élastiques de l'échantillon est limitée à la connaissance du coefficient de Poisson ν_{Film} . P.A. Mante, J.F. Robillard et A. Devos ont proposé une méthode de préparation des échantillons permettant la génération d'onde de surface en plus des ondes longitudinales. Elle consiste à nanostructurer la surface du matériau caractériser par lithographie [75]. Cette technique mise a été mise en œuvre avec succès sur un film mince de SiO₂.

BILAN

Le dépôt de film mince par CVD est largement employé en microélectronique pour la synthèse de matériaux dérivés du silicium. La technique est cependant limitée par la température de process.

La PECVD permet le dépôt de couches diélectriques à des températures modérées (100-400°C). Ainsi, elle substitue la CVD conventionnelle pour le dépôt de diélectriques sur des substrats sensibles au budget thermique. En plus des mécanismes réactionnels de surface catalysés par la température du substrat, les propriétés du plasma doivent être considérées car elles influent sur la croissance du film (taux d'ionisation, bombardement ionique). A l'échelle industrielle, l'emploi

de la PECVD en volume nécessite des équipements de dépôts performants (ratio volume produit/Temps de production) et un suivi dans le temps.

De multiples techniques de caractérisation permettent de caractériser les films minces déposés par PECVD. Certaines méthodes sont couramment employées dans les salles blanches industrielles pour le suivi de la qualité d'un procédé de dépôt. Les méthodes de caractérisation des propriétés physicochimiques des films minces sont nombreuses mais ne sont pas toutes employables pour la réalisation de mesures en ligne.

Dans le cas particulier du dépôt de diélectrique sur polymère, en plus de caractériser le diélectrique d'encapsulation, il est nécessaire d'avoir une bonne connaissance des polymères (résines, films) utilisés comme substrat qui sont susceptibles d'évoluer au cours du dépôt PECVD.

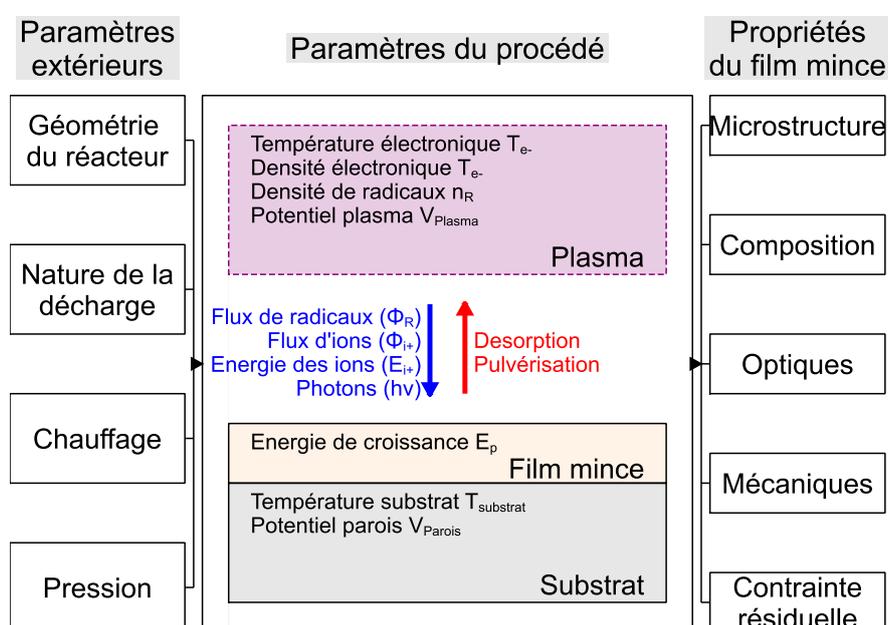


Figure 52 Relations entre les paramètres du réacteur de PECVD, les propriétés du plasma et les propriétés du film mince formé

RÉFÉRENCES

- [1] A. R. Barron, "CVD of SiO₂ and related materials: An overview," *Adv. Mater. Opt. Electron.*, vol. 6, no. 2, pp. 101–114, Mar. 1996, doi: 10.1002/(SICI)1099-0712(199603)6:2<101::AID-AMO224>3.0.CO;2-J.
- [2] H. O. Pierson and H. O. Pierson, *Handbook of chemical vapor deposition*, 2nd ed. Norwich, NY: Noyes Publications, 1999.
- [3] P. Fauchais, "Dépôts céramiques par PVD ou CVD assistées ou par projection plasma," *Frott. Usure Lubrif.*, Nov. 2013, doi: 10.51257/a-v1-n4801.

- [4] A. B. Leese and A. R. Mills, "Chapter 13. Commercial Aspects of CVD," in *Chemical Vapour Deposition*, A. C. Jones and M. L. Hitchman, Eds. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008, pp. 535–570. doi: 10.1039/9781847558794-00535.
- [5] S. P. Krumdieck, "Chapter 2. CVD Reactors and Delivery System Technology," in *Chemical Vapour Deposition*, A. C. Jones and M. L. Hitchman, Eds. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008, pp. 37–92. doi: 10.1039/9781847558794-00037.
- [6] A. G. Thompson, "MOCVD technology for semiconductors," *Mater. Lett.*, vol. 30, pp. 255–263, Mar. 1997.
- [7] C. Drosos and D. Vernardou, "Perspectives of energy materials grown by APCVD," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 140, pp. 1–8, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.solmat.2015.03.019.
- [8] M. J. Cooke, "A review of LPCVD metallization for semiconductor devices," p. 7.
- [9] J. D. Ferguson, E. R. Smith, A. W. Weimer, and S. M. George, "ALD of SiO₂ at Room Temperature Using TEOS and H₂O with NH₃ as the Catalyst," *J. Electrochem. Soc.*, p. 8.
- [10] L. Martinu, O. Zabeida, and J. E. Klemberg-Sapieha, "Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of Functional Coatings," in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, Elsevier, 2010, pp. 392–465. doi: 10.1016/B978-0-8155-2031-3.00009-0.
- [11] A. C. Jones and M. L. Hitchman, Eds., "Chapter 1. Overview of Chemical Vapour Deposition," in *Chemical Vapour Deposition*, Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008, pp. 1–36. doi: 10.1039/9781847558794-00001.
- [12] P. Fauchais, "Gaz ionisés et plasmas," *Opt. Photonique*, Jul. 2000, doi: 10.51257/a-v1-af3560.
- [13] E. Bergmann, "Dépôts sous vide par procédés plasma - Principes," *Trait. Métaux*, Jun. 2014, doi: 10.51257/a-v2-m1663.
- [14] H. Akatsuka, "Optical Emission Spectroscopic (OES) analysis for diagnostics of electron density and temperature in non-equilibrium argon plasma based on collisional-radiative model," *Adv. Phys. X*, vol. 4, no. 1, p. 1592707, Jan. 2019, doi: 10.1080/23746149.2019.1592707.
- [15] A. Boogaard, "Plasma-enhanced chemical vapor deposition of silicon dioxide," PhD, University of Twente, Enschede, The Netherlands, 2011. doi: 10.3990/1.9789036531306.
- [16] S. E. Alexandrov and M. L. Hitchman, "Chapter 12. Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition Processes," in *Chemical Vapour Deposition*, A. C. Jones and M. L. Hitchman, Eds. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008, pp. 494–534. doi: 10.1039/9781847558794-00494.
- [17] P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, and H. Clemens, "Microstructural design of hard coatings," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 51, no. 8, pp. 1032–1114, Nov. 2006, doi: 10.1016/j.pmatsci.2006.02.002.
- [18] M. G. Hussein, K. Wörhoff, G. Sengo, and A. Driessen, "Optimization of plasma-enhanced chemical vapor deposition silicon oxynitride layers for integrated optics applications," *Thin Solid Films*, p. 8, 2007.
- [19] A.-M. Pointu, J. Perrin, and J. Jolly, "Plasmas froids de décharge - Applications et diagnostic," *Convers. L'énergie Électr.*, Nov. 1997, doi: 10.51257/a-v1-d2835.

- [20] M. R. Wertheimer, A. C. Fozza, and A. Holländer, "Industrial processing of polymers by low-pressure plasmas: the role of VUV radiation," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 151, no. 1–4, pp. 65–75, May 1999, doi: 10.1016/S0168-583X(99)00073-7.
- [21] L. Martinu and D. Poitras, "Plasma deposition of optical films and coatings: A review," *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 18, no. 6, pp. 2619–2645, Nov. 2000, doi: 10.1116/1.1314395.
- [22] O. Gabriel, S. Kirner, M. Klick, B. Stannowski, and R. Schlatmann, "Plasma monitoring and PECVD process control in thin film silicon-based solar cell manufacturing," *EPJ Photovolt.*, vol. 5, p. 55202, 2014, doi: 10.1051/epjpv/2013028.
- [23] Y.-J. Chang, "Fault detection for plasma-enhanced chemical vapor deposition process using feature extraction," in *2012 IEEE International Conference on Automation Science and Engineering (CASE)*, Seoul, Korea (South), Aug. 2012, pp. 491–496. doi: 10.1109/CoASE.2012.6386497.
- [24] R. S. Guo *et al.*, "A real-time equipment monitoring and fault detection system," in *1998 Semiconductor Manufacturing Technology Workshop (Cat. No.98EX133)*, Hsinchu, Taiwan, 1998, pp. 111–121. doi: 10.1109/SMTW.1998.722666.
- [25] L. Martinu and D. Poitras, "Plasma deposition of optical films and coatings: A review," *J Vac Sci Technol A*, vol. 18, no. 6, p. 28, 2000.
- [26] R. Salh, "Defect Related Luminescence in Silicon Dioxide Network: A Review," in *Crystalline Silicon - Properties and Uses*, S. Basu, Ed. InTech, 2011. doi: 10.5772/22607.
- [27] V. P. Tolstoy, I. V. Chernyshova, and V. A. Skryshevsky, *Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films: Tolstoy/Infrared Spectroscopy*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2003. doi: 10.1002/047123432X.
- [28] N. Jaggi and D. R. Vij, "FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY," in *Handbook of Applied Solid State Spectroscopy*, D. R. Vij, Ed. Boston, MA: Springer US, 2006, pp. 411–450. doi: 10.1007/0-387-37590-2_9.
- [29] U. Oreborn, "IR spectroscopy for vibrational modes," Linnaeus University, Sweden, Jul. 08, 2018. [Online]. Available: <https://www.semanticscholar.org/paper/IR-spectroscopy-for-vibrational-modes-A-approach-on-Oreborn-Oreborn/6fbca33711e6d3e96633fa825ace6596673eb77d>
- [30] F. A. Stevie and C. L. Donley, "Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 38, no. 6, p. 063204, Dec. 2020, doi: 10.1116/6.0000412.
- [31] N. Stojilovic, "Why Can't We See Hydrogen in X-ray Photoelectron Spectroscopy?," *J. Chem. Educ.*, vol. 89, no. 10, pp. 1331–1332, Sep. 2012, doi: 10.1021/ed300057j.
- [32] N. Fairley, "Understanding Relative Sensitivity Factors for Doublet Transitions," p. 4, 2008.
- [33] M. Vayer, "Techniques d'analyse de surface ESCA: electron spectroscopy for chemical analysis XPS: X-ray photoelectron spectroscopy," Université d'Orléans, 2016.
- [34] A. Benninghoven, "Surface analysis by secondary ion mass spectrometry (SIMS)," *Surf. Sci.*, vol. 299, no. 300, pp. 246–260, 1994.
- [35] EAG, "What is the difference between SIMS and TOF-SIMS? (Dynamic SIMS and Static SIMS)," *www.eag.com*. <https://www.eag.com/resources/appnotes/what-is-the-difference-between-dynamic-sims-and-static-sims/>

- [36] S. Fearn, *An Introduction to Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS) and its Application to Materials Science*. IOP Publishing, 2015. doi: 10.1088/978-1-6817-4088-1.
- [37] S. S. Kanyal, D. S. Jensen, Z. Zhu, and M. R. Linford, "Silicon (100)/SiO₂ by ToF-SIMS," *Surf. Sci. Spectra*, vol. 22, no. 2, pp. 1–6, Dec. 2015, doi: 10.1116/1.4930256.
- [38] G. E. Jellison Jr., "Data analysis for spectroscopic ellipsometry," *Thin Solid Films*, vol. 234, pp. 416–422, 1993.
- [39] F. Bernoux *et al.*, "Ellipsométrie - Théorie," *Mes. Mécaniques Dimens.*, Jun. 2003, doi: 10.51257/a-v1-r6490.
- [40] Y. C. Liu, J. H. Hsieh, and S. K. Tung, "Extraction of optical constants of zinc oxide thin films by ellipsometry with various models," *Thin Solid Films*, vol. 510, no. 1–2, pp. 32–38, Jul. 2006, doi: 10.1016/j.tsf.2005.10.089.
- [41] H. G. Tompkins, *A user's guide to ellipsometry*. Boston: Academic Press, 1993.
- [42] R. Pascu and M. Dinescu, "SPECTROSCOPIC ELLIPSOMETRY," *Spectrosc. Ellipsom.*, p. 8.
- [43] D. Salazar, R. Soto-Molina, E. G. Lizarraga-Medina, M. A. Felix, N. Radnev, and H. Márquez, "Ellipsometric Study of SiO_x Thin Films by Thermal Evaporation," *Open J. Inorg. Chem.*, vol. 06, no. 03, pp. 175–182, 2016, doi: 10.4236/ojic.2016.63013.
- [44] H. J. Hoffmann, W. W. Jochs, and G. Westenberger, "Use of the Sellmeier dispersion formula for optical glasses and practical implications," presented at the Optical Systems Design '92, Berlin, Germany, 1993. doi: 10.1117/12.142817.
- [45] M. Gaillet, "Cauchy and related Empirical Dispersion Formulae for Transparent Materials," *M Erials*, p. 8.
- [46] D. Agnihotri, "Recent Advances in Semiconductor X-ray Metrology," presented at the 2005 International Conference for Characterization and Metrology for ULSI Technology, Dallas, USA, Mar. 17, 2005.
- [47] "X-ray reflectometry (XRR)," www.hzdr.de.
<https://www.hzdr.de/db/Cms?pOid=11657&pNid=309>
- [48] M. Yasaka, "X-ray thin-film measurement techniques," *Rigaku J.*, vol. 26, no. 2, p. 9, 2010.
- [49] M. Bjorck and G. Andersson, "GenX: an extensible X-ray reflectivity refinement program utilizing differential evolution," *J Appl Cryst*, vol. 40, pp. 1174–1178, 2007, doi: 10.1107/S0021889807045086.
- [50] M. Aliofkhaezrai and N. Ali, "AFM Applications in Micro/Nanostructured Coatings," in *Comprehensive Materials Processing*, Elsevier, 2014, pp. 191–241. doi: 10.1016/B978-0-08-096532-1.00712-3.
- [51] R. A. Wilson and H. A. Bullen, "Atomic Force Microscopy," p. 8.
- [52] R. García, "Dynamic atomic force microscopy methods," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 47, no. 6–8, pp. 197–301, Sep. 2002, doi: 10.1016/S0167-5729(02)00077-8.
- [53] D. Sarid, "Review of scanning force microscopy," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 9, no. 2, p. 431, Mar. 1991, doi: 10.1116/1.585585.

- [54] D. S. Grierson, E. E. Flater, and R. W. Carpick, "Accounting for the JKR–DMT transition in adhesion and friction measurements with atomic force microscopy," *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 19, no. 3–5, pp. 291–311, Jan. 2005, doi: 10.1163/1568561054352685.
- [55] J. W. Hutchinson, "STRESSES AND FAILURE MODES IN THIN FILMS AND MULTILAYERS," *NOTES DCAMM COURSE*, p. 47, 1996.
- [56] L. Vignoud *et al.*, "Thermomechanical Characterization of Polymer Thin Films. Application for the Conception and the Manufacturing of a 3D Interposer," in *2019 International Wafer Level Packaging Conference (IWLPC)*, San Jose, CA, USA, Oct. 2019, pp. 1–8. doi: 10.23919/IWLPC.2019.8914090.
- [57] N. Cheung, "Micro-Electro-Mechanical Systems (MEMS) Fabrication," presented at the Lecture 24, U.C. Berkeley, 2010.
- [58] G. C. A. M. Janssen, M. M. Abdalla, F. van Keulen, B. R. Pujada, and B. van Venrooy, "Celebrating the 100th anniversary of the Stoney equation for film stress: Developments from polycrystalline steel strips to single crystal silicon wafers," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 6, pp. 1858–1867, Jan. 2009, doi: 10.1016/j.tsf.2008.07.014.
- [59] E. Chason, "Use of kSA MOS System for Stress and Thickness Monitoring during CVD Growth." Apr. 2000. [Online]. Available: <https://k-space.com/document/application-notes-ksa-mos-stress-monitoring-during-cvd-growth/>
- [60] S. V. Kontomaris, "Hertz model or Oliver & Pharr analysis? Tutorial regarding AFM nanoindentation experiments on biological samples," p. 13, 2020.
- [61] R. Gautier, C. Petit, V. Bolcato, E. Planus, and F. Marchi, "Nouveaux travaux pratiques en nanotechnologies : étude nano-mécanique de micro/nano-objets mous/souples par AFM," *J3eA*, vol. 18, p. 1004, 2019, doi: 10.1051/j3ea/20191004.
- [62] A. Fischer-Cripps *et al.*, "Mechanical Engineering Series," p. 287, 2011.
- [63] J. M. Wheeler and J. Michler, "Invited Article: Indenter materials for high temperature nanoindentation," *Rev Sci Instrum*, vol. 84, no. 101301–1, 2013.
- [64] J. M. Wheeler, P. Brodard, and J. Michler, "Elevated temperature, in situ indentation with calibrated contact temperatures," *Philos. Mag.*, vol. 92, no. 25–27, pp. 3128–3141, 2012.
- [65] W. C. Oliver and G. M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments," *J. Mater. Res.*, vol. 7, no. 6, pp. 1564–1583, Jun. 1992, doi: 10.1557/JMR.1992.1564.
- [66] W. C. Oliver and G. M. Pharr, "Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology," *J Mater Res*, vol. 19, no. 1, p. 18, 2004.
- [67] A. C. Fischer-Cripps, *Nanoindentation*. New York, NY: Springer New York, 2011. doi: 10.1007/978-1-4419-9872-9.
- [68] S. Kossman, D. Chicot, and A. Iost, "Indentation instrumentée multi-échelles appliquée à l'étude des matériaux massifs métalliques," *Matér. Tech.*, vol. 105, no. 1, p. 104, 2017, doi: 10.1051/mattech/2017007.

- [69] S. Bec, A. Tonck, and J. L. Loubet, "A simple guide to determine elastic properties of films on substrate from nanoindentation experiments," *Philos. Mag.*, vol. 86, no. 33–35, pp. 5347–5358, 2006.
- [70] D. Mercier, V. Mandrillon, M. Verdier, and Y. Brechet, "Mesure de module d'Young d'un film mince à partir de mesures expérimentales de nanoindentation réalisées sur des systèmes multicouches," *Matér. Tech.*, vol. 99, no. 2, pp. 169–178, 2011, doi: 10.1051/mattech/2011029.
- [71] H. T. Grahn, H. J. Maris, and J. Tauc, "Picosecond Ultrasonics," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 25, no. 12, pp. 2562–2569, Dec. 1989, doi: 10.1109/3.40643.
- [72] A. Devos, "Colored ultrafast acoustics: From fundamentals to applications," *Ultrasonics*, vol. 56, pp. 90–97, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.ultras.2014.02.009.
- [73] C. Thomsen, H. T. Grahn, H. J. Maris, and J. Tauc, "Surface generation and detection of phonons by picosecond light pulses," *Phys Rev B*, vol. 34, no. 6, pp. 4129–4138, Sep. 1986, doi: 10.1103/PhysRevB.34.4129.
- [74] A. Devos, J.-F. Robillard, R. Côte et P. Emery « High Laser-Wavelength Sensitivity of the Picosecond Ultrasonic Response in Transparent Thin Films », *Physical Review B* 74, 6, 064114 (2006)
- [75] P. A. Mante, J. F. Robillard, and A. Devos, "Complete thin film mechanical characterization using picosecond ultrasonics and nanostructured transducers: experimental demonstration on SiO₂," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 7, p. 071909, Aug. 2008, doi: 10.1063/1.2975171.

CHAPITRE III : CARACTERISATION DES RESINES PERMANENTES

1. LA LIHTOGRAPHIE

La lithographie est employée en microélectronique pour la réalisation de motifs aux dimensions nano/micrométriques. La lithographie optique, consiste à reproduire un motif en projetant l'image d'un masque sur une résine photosensible [1]. D'autres variantes, telles que les lithographies assistées par faisceau électronique ou ionique permettent le transfert par l'utilisation d'un flux d'électrons ou d'ions.

a. Les résines de photolithographie

(a.1) Evolution des résines de photolithographie

De manière générale, les matériaux polymères sont sensibles aux radiations émises dans les gammes UV et proche visible (450-200nm). L'absorption d'un photon par les monomères amorce alors des réactions photochimiques [2].

Pour la photographie en microélectronique, deux tonalités de résines sont employées : Les résines à tonalité négative qui évoluent par des mécanismes de photo-réticulation. Lors de l'exposition, des radicaux libres sont générés. Il résulte en la formation d'un réseau polymère augmentant le poids moléculaire et diminuant sa solubilité dans les solvants organiques. A l'encontre, les résines positives se composent de monomères combinés à un agent photosensible (PA). Cet agent établit une liaison de faible énergie avec les monomères les rendant insolubles dans les solvants basiques. Lors de l'exposition, le PA évolue et libère les monomères le rendant soluble aux solvants basiques.

Certains polymères sont non photosensibilisés par un agent. L'énergie lumineuse reçue mène alors à des réactions de scission des chaînes. Par exemple, la dégradation des polymères acryliques par exposition à un rayonnement proche UV par des réactions de Norrish (type I et II) [3].

L'accroissement des densités d'intégration a été possible par l'amélioration continue de leurs procédés de fabrication. En photolithographie, La dimension critique (CD pour Critical Dimension) définit la plus petite dimension réalisable par le procédé. En pratique, diminuer la longueur d'onde d'exposition permet la réalisation de structures de plus petites dimensions. On atteint ainsi aujourd'hui des structures de l'ordre du nanomètre.

Pour suivre la diminution de la longueur d'onde d'exposition, les compositions des polymères photosensibles ont continuellement évolué durant les 50 dernières années (Figure 53).

Les premières résines photosensibles sont apparues dans les années 60 [4]. Elles sont composées de dérivées du caoutchouc. Ces résines à tonalité négatives sont alors sensibles dans l'UV visible

sur une large bande de longueurs d'ondes. Elles permettent la réalisation de motifs de CD de 3µm [5].

La première avancée a lieu au début des années 80 avec l'introduction des résines « Novolac » constituées de phenol-formaldehydes. Insolées à 436 nm par une lampe à mercure (g-line) elles permettent d'atteindre des CD de l'ordre du micromètre. Cette transition s'est faite par le passage à des résines à tonalité positives, photosensibilisés par l'ajout d'un composé photo actif (PAC) mélangé au polymère. Le Diazonaphthoquinone (NQD) est usuellement utilisé comme PAC, il diminue la solubilité de la résine dans les solvants basiques en établissant une liaison chimique de faible intensité avec les groupements -OH du polymère. A l'exposition, une réaction photochimique mène à la conversion du NQD en ICA par réarrangement de Wolff. Les groupements -OH sont libérés et la solubilité de la résine dans les solutions basiques s'accroît. Par les mêmes chimies et en diminuant la longueur d'onde d'exposition à 365 nm (i-line) il a été possible d'atteindre des CD inférieurs à 100 nm.

La diminution des CD intégrés s'est poursuivie par l'utilisation de lasers à excimère au fluorure de Krypton (KrF) à 248 nm puis par des lasers au fluorure d'Argon (ArF) à 193 nm permettant d'atteindre des CD de 14 nm. Les résines Novolac sont hautement absorbantes dans cette gamme de longueurs d'ondes [5]. Elles ont été substituées par des résines acryliques photo-amplifiées.

A l'écriture de ce manuscrit, la technologie industrielle de lithographie la plus avancée est la lithographie EUV (pour Extreme Ultraviolet 13.5nm). TSMC emploie notamment ce procédé pour produire des transistors aux dimensions de grille de 5nm [6].

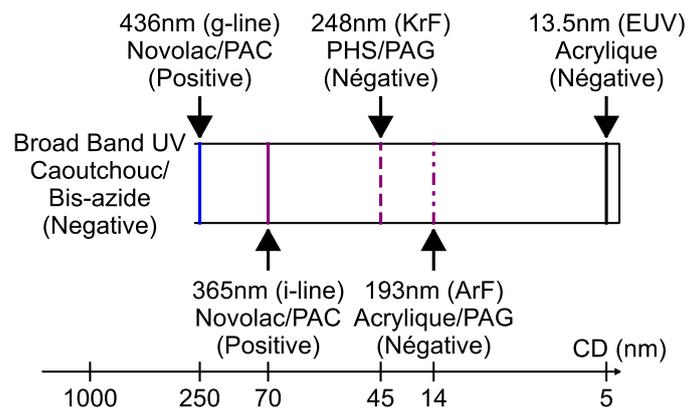


Figure 53 Longueur d'onde d'exposition et nature de la résine en fonction du nœud technologique industriel

b. Les résines permanentes dans les capteurs d'image

Les pixels ou photodiodes intégrés dans les capteurs d'image présentent des dimensions allant du micron à la dizaine de microns pour les plus larges. Chaque pixel est surmonté d'une microlentille aux dimensions proches de celles de la photodiode. L'utilisation des procédés de lithographie i-line (365nm) suffit à la réalisation de tels structures.

En fonction du produit et de leur tâche dans l'intégration d'un capteur d'image : Couche planarisante, filtre coloré ou microlentille, les propriétés optiques et de mises en forme du polymère varient. Il n'est cependant pas possible d'adresser chaque intégration avec le même polymère. On trouve ainsi des résines de différentes compositions : PHS, acryliques ou DGEBA fonctionnalisées par des groupements fonctionnels ou additifs (charges, pigments...).

2. PROPRIETES CHIMIQUES DES RESINES CARACTERISEES

a. Composition des résines

Dans un premier temps, la nature chimique des liaisons composant les polymères est étudiée. Cette étape permettra d'interpréter les changements chimiques induits par la température et l'exposition au plasma oxydant du procédé de PECVD.

Dans ce manuscrit : Les résines A sont décrites comme des résines acryliques possédant des groupements oxiranes sur leurs chaînes latérales (époxy). Dans ces travaux, trois résines citées A1, A2 et A3 sont étudiées. La résine A1 à tonalité positive présente un taux de réticulation acceptable après un recuit court à température modérée (150°C). Elle est couchée sous la forme de film mince d'1µm d'épaisseur. La résine A2 possède une composition chimique proche de la résine A1. Cependant, son recuit de réticulation est réalisé à une température intermédiaire (200°C) et elle ne peut être déposée que sous la forme de film plus épais, ici 2.7µm. Avant leur recuit de réticulation, ces résines sont photosensibilisées par un composé PAC dans la gamme i-line. La résine A3 est aussi une résine acrylique incluant des cycles époxydes sur ses chaînes latérales. Elle n'est cependant pas photosensible et son recuit de réticulation est long et réalisé à « haute température » (250°C).

La résine B1 est une résine purement acrylique. C'est une résine i-line de tonalité négative. Elle est réticulée à 230°C. Elle est couchée sous la forme de film mince de 600 nm à 700nm d'épaisseur.

Les résines C1 et C2 sont décrites comme des résines à base de poly-hydroxystyrène à tonalité positives. Dans ces travaux, deux résines : C1 et C2 sont étudiées. La résine C1 est réticulée par un recuit à température intermédiaire (190°C) et est couchée sous la forme d'un film mince de 600nm d'épaisseur. La résine C2 possède une composition chimique proche de la résine C1. Cependant, son recuit de réticulation est réalisé à 200°C et les films déposés sont plus

épais (environ 1 μ m). Avant leur recuit de réticulation, ces résines sont photosensibilisées par un composé PAC dans la gamme i-line.

(a.1) Composition en volume des résines par FTIR

CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les mesures FTIR sont réalisés sur des films de résines couchées sur des substrats de silicium monocristallin de type p. Un montage FTIR en transmission est employé. Une mesure de fond est réalisée sur les wafers de silicium avant dépôt de la résine. Ainsi les contributions du substrat et celles de l'environnement de la cellule de mesure (CO₂) sont soustraites. Les spectres sont collectés sur la gamme 4000-400cm⁻¹ avec une résolution de 4 cm⁻¹.

ANALYSE FTIR DES RESINES A1, A2 ET A3

Le spectre FTIR de la résine A1 (Figure 54) présente des pics d'absorbances intenses à 1736, 1259 et 1189 cm⁻¹ attribués aux liaisons C=O, C-O et C-O-C des groupements carbonyles caractéristiques des polyacrylates. Des bandes d'absorbance de faible intensité autour de 3000 cm⁻¹, 1453 cm⁻¹ et 1016 cm⁻¹ sont assignés aux modes stretching, bending et rocking des méthyles (CH₂ et CH₃). La présence de cycles oxiranes (C-O-C) n'est pas vérifiable par spectroscopie infrarouge. Les contributions sont sans doute masquées par des modes vibratoires du polymère acrylique à 1260 et 870 cm⁻¹. Enfin une large bande d'absorbance couvrant la gamme 3050-3000 cm⁻¹ et un pic peu intense à 1603 cm⁻¹ sont caractéristiques des cycles aromatiques substitués. La résine A2 présente un spectre FTIR similaire à la résine A1 malgré les différences dans leurs conditions de préparation.

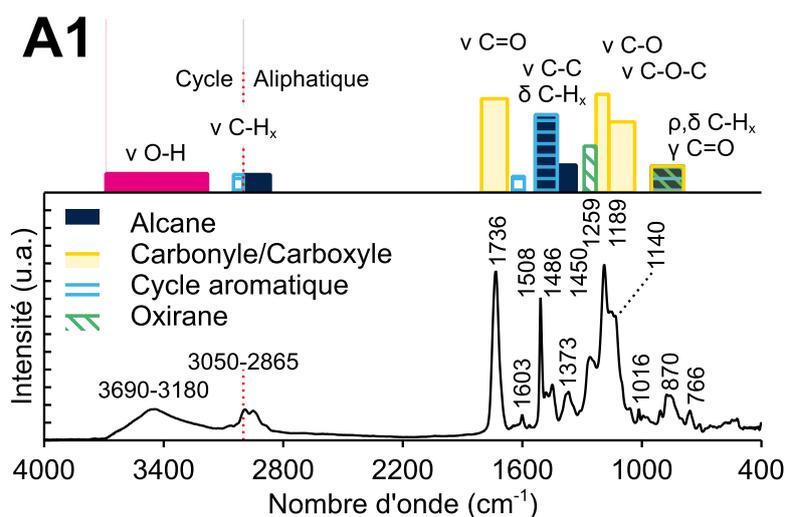


Figure 54 Spectre FTIR de la résine A1 et groupements fonctionnels

Le spectre FTIR de la résine A3 (Figure 55), diffère des spectres FTIR acquis sur les résines A1 et A2. Cependant les bandes d'absorbances sont caractéristiques des mêmes groupes fonctionnels

suggérant la présence de groupements fonctionnels identiques mais des écarts entre leurs formules brutes.

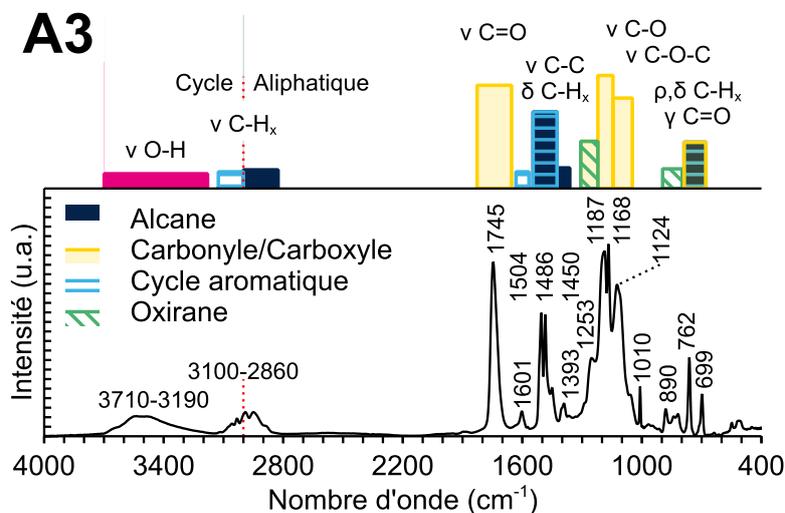


Figure 55 Spectre FTIR de la résine A3 et groupements fonctionnels

ANALYSE FTIR DE LA RESINE B1

Le spectre FTIR de la résine B1 (Figure 56) présente des pics d'absorbances intenses à 1732, 1258 et 1163 cm^{-1} attribués aux liaisons C=O, C-O et C-O-C des groupements carbonyles caractéristiques des polyacrylates. Des bandes d'absorbance de faible intensité sont visibles autour de 3000 cm^{-1} , 1454 cm^{-1} et 970 cm^{-1} sont assignés aux modes stretching, bending et rocking des méthyles (CH_2 et CH_3).

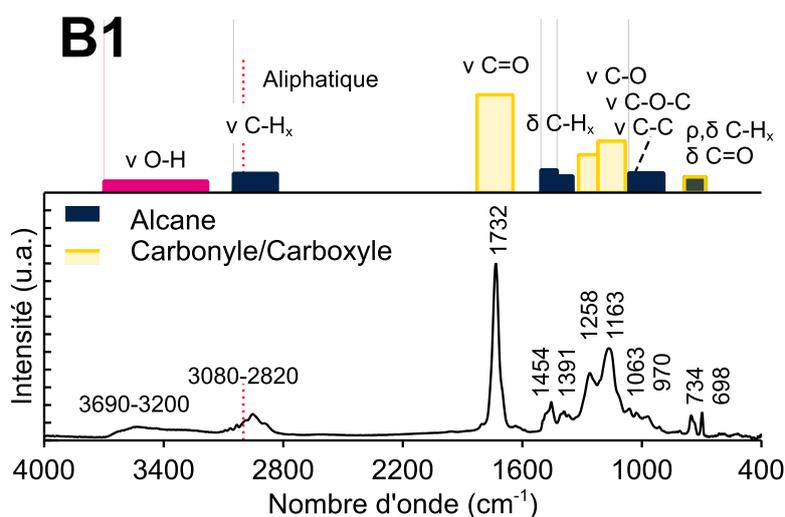


Figure 56 Spectre FTIR de la résine B1 et groupements fonctionnels

ANALYSE FTIR DES RESINES C1 ET C2

Le spectre FTIR de la résine C2 (Figure 57) présente une large bande d'absorbance couvrant la gamme 3060-3000 cm^{-1} , un pic peu intense à 1613 cm^{-1} et un pic intense à 1514 cm^{-1} caractéristiques des modes stretching des liaisons C-H_x, C=C et C-C attribués à la présence de cycles aromatiques substitués. En complément, une large bande d'absorbance intense couvre la plage 3690-3115 cm^{-1} associée au mode ν O-H et sont caractéristiques des groupements alcools présents dans les poly-hydroxystyrènes. De même la présence de bandes à 1718 cm^{-1} , 1375 cm^{-1} et 1238 cm^{-1} indiquent la présence de liaisons C=O, C-O et C-O-C relatifs aux groupements carboxyles ou carbonyles. Enfin, une bande d'absorbance d'intensité modérée sur la gamme 3000-2810 cm^{-1} couplée aux bandes localisées à 1449 cm^{-1} et 1026 cm^{-1} sont assignés aux modes stretching, bending et rocking des méthyles (CH₂ et CH₃). La présence du PAC (liaisons soufrées et azotées) n'est cependant pas mis en évidence. La résine C1 présente une signature FTIR similaire à la résine C2, son spectre FTIR n'est donc pas présenté dans ce manuscrit.

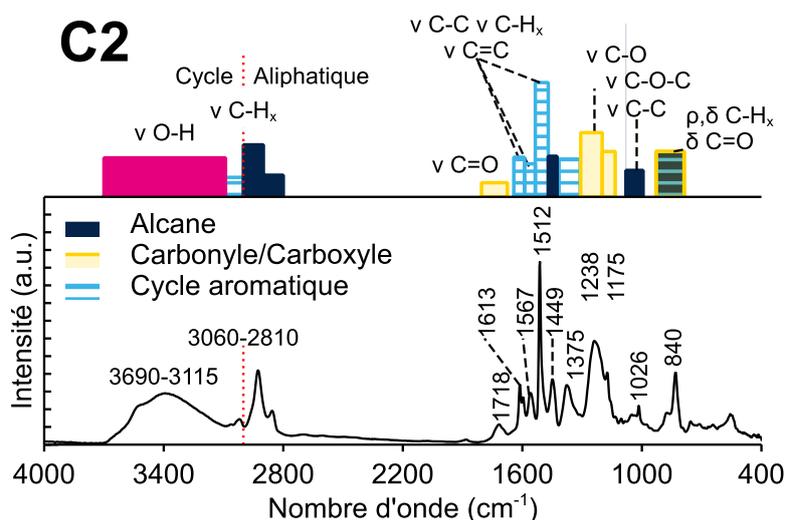


Figure 57 Spectre FTIR de la résine C2 et groupements fonctionnels

BILAN SUR L'ANALYSE FTIR DES RESINES A, B ET C

Le Tableau 10 présente les fréquences d'absorption relevées sur chaque résine et les groupements fonctionnels associés.

Tableau 10 Fréquence de vibration et groupes fonctionnels associés

		Fréquence (cm ⁻¹)				Mode vibratoire	Groupe fonctionnel
A1	A2	A3	B1	C1	C2		
-	-	699	698	-	-	γ C=O ρ C-H _x δ C-H _x	Carbonyle Chaines aliphatiques et aromatiques
766	760	762	-	-	-	γ C=O	Carbonyle
870	872	890	-	830	830	ρ C-H _x ν C-O / ν C-O-C	Chaines aliphatiques Oxirane
1016	1014	1010	970	1016	1016	ρ OCH ₃	Méthyle (ester)
1140	1134	1124	-	-	-	ν C-O-C	Carbonyle
	-	1168	1163	1174	1175	ν C-C	Alcane (squelette)
1189	1188	1187	-	-	-	ν C-O	Carbonyle Oxirane
1259	1257	1253	1258	1234	1238		
1373	1371	1393	1391	1373	1375	δ C-H _x	Méthyle
1453	1452	1450	1454	1447	1449	δ OCH ₃	Méthyle (ester)
1486	1486	1486	-	-	-		
1508	1508	1504	-	1510	1514	δ C-H _x	Méthyle
-	-	-	-	1557	1560	ν C=C	Cycle aromatique
1603	1603	1601	-	1609	1613	ν C-C	
1736	1734	1745	1732	1713	1718	ν C=O	Carboxyle/Carbonyle
2865-3050	2800-3050	2860-3100	2820-3080	2820-3070	2810-3060	ν C-H _x	Chaines aliphatiques et aromatiques
3180-3690	3150-3790	3190-3710	3200-3690	3113-3688	3115-3690	ν O-H	Hydroxyle

(a.2) Composition en surface des résines par XPS

En complément des caractérisations en volume par FTIR. La surface d'une résine de chaque famille est caractérisée par XPS, ici : A3, B1 et C2.

CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les mesures XPS sont réalisées sur des films de résine couchés sur un substrat de silicium monocristallin de type p. Le faisceau d'analyse est dirigé obliquement à la surface analysée (85°).

ANALYSE XPS DE LA RESINE A3

Le spectre XPS de la résine A3 présente des pics relatifs à l'émission de photoélectrons extraits des orbitales C1s et O1s des atomes composants le polymère. Les atomes d'oxygène et carbone sont impliqués dans des liaisons C-C, C-O, C=O et des groupements O-C=O caractéristiques des liaisons présentes dans le polymère acrylique (Figure 58). La présence de structures satellites π - π^* caractéristiques des cycles aromatiques est relevée à 291.3 eV. En complément du carbone et de l'oxygène, un pic centré à 102.4 eV est observé révélateur de la présence de groupements siloxanes dans la structure de la résine (Tableau 11).

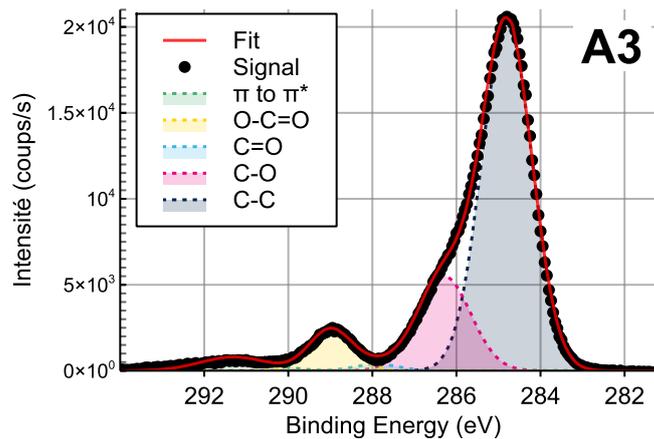


Figure 58 Déconvolution du pic C1s collecté en surface d'un film de résine A3

ANALYSE XPS DE LA RESINE B1

Le spectre XPS de la résine B1 présente exclusivement des pics relatifs à l'émission de photoélectrons extraits des orbitales C1s et O1s (Tableau 11). Les atomes d'oxygène et carbone sont impliqués dans des liaisons C-C, C-O, C=O et des groupements O-C=O caractéristiques du polymère acrylique (Figure 59).

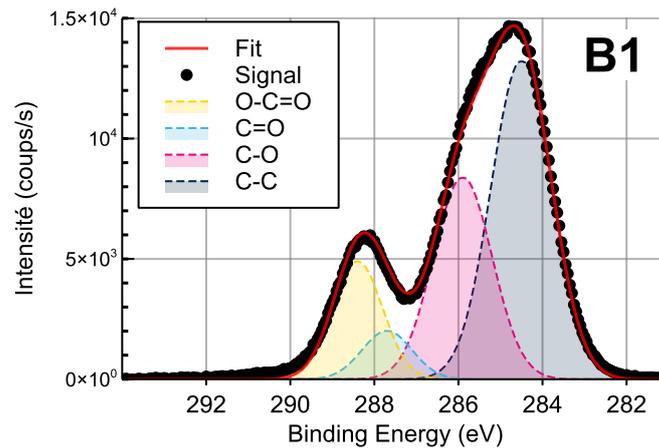


Figure 59 Déconvolution du pic C1s collecté en surface d'un film de résine B1

ANALYSE XPS DE LA RESINE C2

Le spectre XPS de la résine C2 (Figure 60) présente des pics relatifs à l'émission de photoélectrons extraits des orbitales C1s et O1s. Les atomes d'oxygène et carbone sont impliqués dans des liaisons C-C, C-O et C=O et des groupements carboxyles/carbonyles (O-C=O). La présence de structures satellites π - π^* caractéristiques des cycles aromatiques est relevée. En complément du carbone et de l'oxygène, la présence d'azote, de soufre et de fluor sont aussi relevés (Tableau 11).

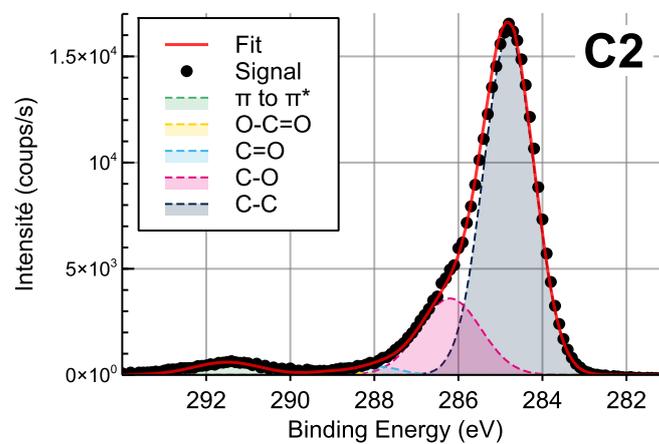


Figure 60 Déconvolution du pic C1s collecté en surface d'un film de résine C2

BILAN SUR L'ANALYSE XPS DES RESINES A, B ET C

Le **Tableau 11** présente les énergies des photoélectrons détectés et leur interprétation pour chaque résine et les groupements fonctionnels associés.

A3	BE (eV)		Orbitale	Liaison	Référence
	B1	C2			
102.4	-	-	Si2p	Si-O (siloxane)	
-	-	163.5	S2p	Thiol	
-	-	166.9		SO ₄	
284.8	284.5	284.8		C-C	
286.3	285.8	285.9		C-O	
287.9	287.7	287.9	C1s	C=O	[7]
289.1	288.4	289		O-C=O	
291.3	-	291.5		π - π^*	
-	-	398	N1s	C-NH ₂	
531.4	531.9	531.8	O1s	C-O	
-	-	686.7	F1s	C-F	

Tableau 11 Energie des photoélectrons et liaisons associées

b. Evolution des résines lors de l'exposition à un plasma oxydant N₂O

Dans les procédés conventionnels, les résines photosensibles de photolithographie sont rarement réticulées. Après exposition, développement et gravure de la couche sous-jacente, elles sont retirées à l'aide d'un plasma oxydant. Ces plasmas mènent à la décomposition de la résine sous la forme de monoxyde (CO) et dioxyde de carbone (CO₂) [8].

Par analogie, lors du dépôt d'une couche d'oxyde ou d'oxy-nitride de silicium par PECVD à la surface d'une résine polymère réticulée, celle-ci est directement exposée à un plasma de nature oxydante (O₂ ou N₂O). Ce plasma est susceptible d'induire des changements chimiques dans le polymère conduisant à sa dégradation. Il est donc primordial d'évaluer la sensibilité au plasma PECVD des trois groupes de résines.

Dans le but d'observer l'effet du plasma N₂O utilisé dans la séquence de dépôt de l'oxy-nitride de silicium sur les différentes résines, des échantillons de résine sont exposés à un plasma généré par une décharge RF (13.46 MHz) dans un réacteur de PECVD. Le générateur HFRF délivre une puissance de 200W, la pression dans la chambre est consignée à 3.7 Torr et le débit de N₂O à 3256 sccm. Quatre échantillons de chaque résine A3, B1 et C2 sont caractérisés : ils correspondent à une référence non traitée et à trois échantillons respectivement exposés pendant 8, 16 et 20

secondes. La composition des résines est caractérisée avant et après exposition en volume par FTIR, mesure de masse par gravimétrie et en surface par XPS et AFM.

(b.1) Analyse FTIR des résines après exposition au plasma oxydant

Les spectres FTIR d'échantillons non traités et traités pendant 20 secondes pour trois résines sont présentés [Figure 61](#). Aucune résine ne présente de nouveau pic d'absorbance après exposition au plasma N_2O pendant 20 secondes. Cependant, des variations d'amplitudes sont relevées sur l'ensemble des spectres FTIR. La diminution d'amplitude des pics d'absorbance est proportionnelle à la durée de traitement des polymères.

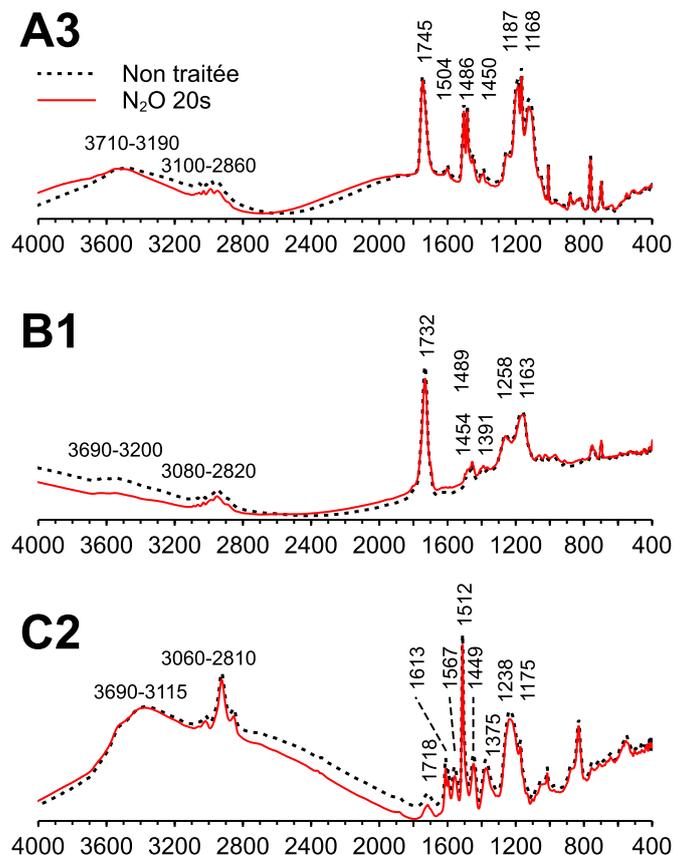


Figure 61 Spectres FTIR des résines non traitées sur des résines exposées au plasma N_2O pendant 20s.

Les rapports entre les amplitudes de différents modes vibratoires en fonction du temps de traitement sont présentés [Figure 62](#). Les constats précédents indiquent une consommation du polymère lors du traitement sans changement de composition chimique en volume.

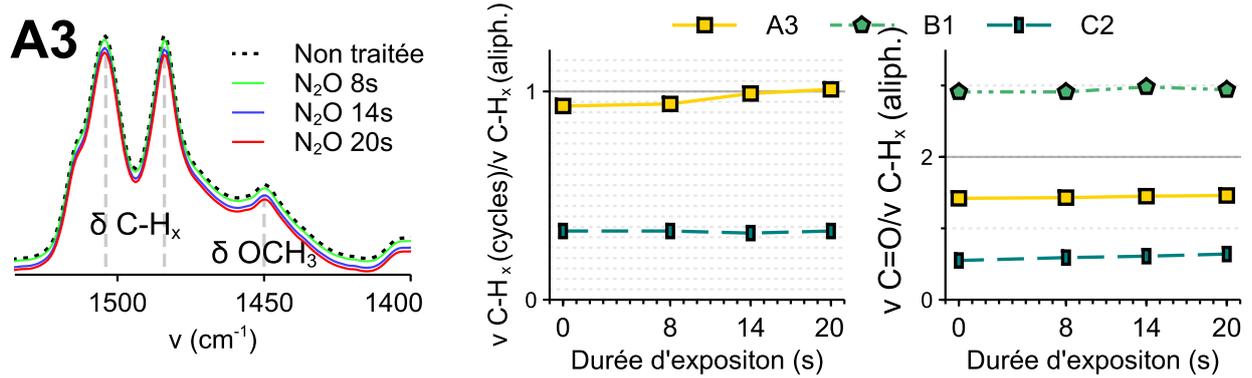


Figure 62 Spectre FTIR mesuré sur la résine A3 non traitée et traitée 8s, 14s et 20s et le rapport entre les amplitudes de différents pics d'absorbance pour les résines A3, B1 et C2

(b.2) Consommation des résines par le plasma N₂O

Des mesures de masse des échantillons avant/après traitement des polymères confirment la consommation des résines proportionnellement à la durée d'exposition au plasma N₂O. La résine B1, purement acrylique, est la plus affectée par l'exposition au plasma N₂O (-0.35mg/s). La résine A3, acrylique-époxy, présente une consommation proche de la résine B1, malgré la présence de liaisons époxy et de cycles carbonés dans sa formule brute. Enfin la résine C2 (PHS) est la moins impactée et présente une vitesse de gravure deux fois moins important : -0.18 mg/s.

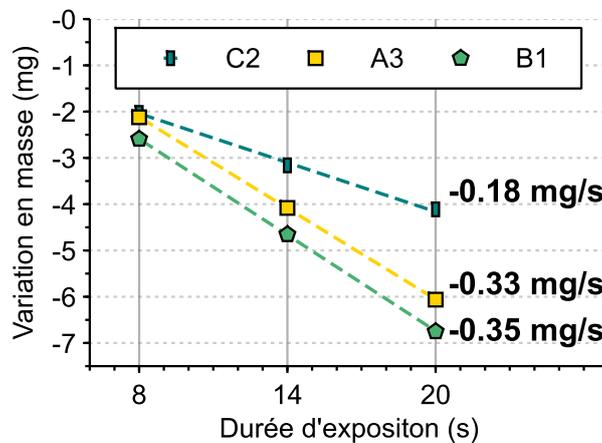


Figure 63 Perte en masse en fonction de la durée d'exposition au plasma N₂O

(b.3) Analyse XPS des résines après exposition au plasma oxydant

La surface de l'ensemble des résines étudiées est sensible à l'exposition au plasma oxydant (Figure 64). Le pic relatif aux liaisons C-C décroît. A l'inverse les liaisons C-O et les groupements carboxyles O=C-O se forment. Les évolutions de la forme du spectre XPS pour les pics C1s sont donc associées à une diminution du contenu en carbone et une augmentation du contenu en oxygène.

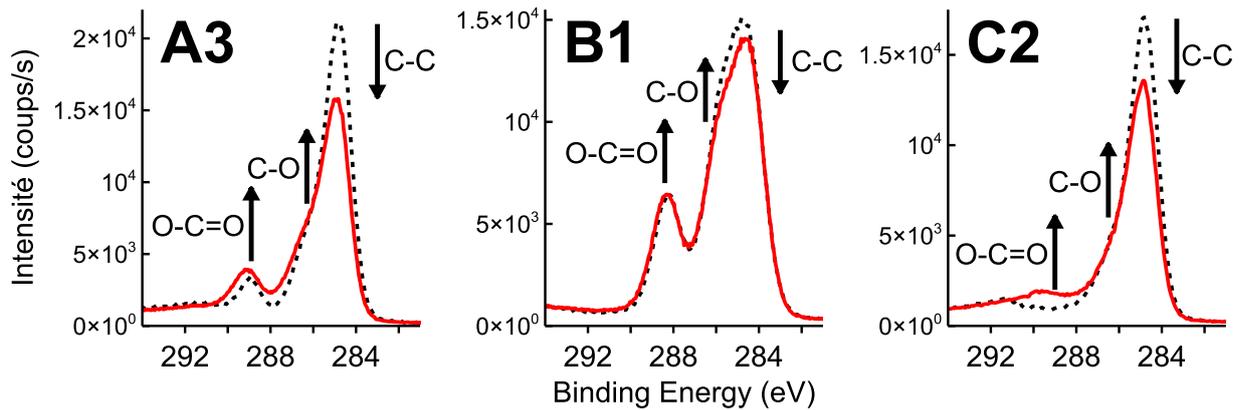


Figure 64 Pics C1s mesurés en surface sur des résines non traitées (pointillés noirs) sur des résines exposées au plasma N_2O pendant 20s (continue rouge)

La proportion en élément est déterminée à partir des pics et des coefficients de calibration du logiciel Mulipack® utilisé pour le traitement des spectres. La composition de la résine est représentée en fonction du temps d'exposition pour chaque résine (Figure 65). Avant exposition au plasma N_2O , les surfaces des résines A3 et B1 ne contiennent pas d'azote. Après traitement environ 1% at. d'azote est relevé en surface des résines. La surface de la résine C2 présente avant traitement une faible part d'azote ($\approx 1\%$ at.). Après traitement la quantité d'azote en surface de la résine augmente et atteint les 8% at. L'ensemble des changements s'opèrent indépendamment de la durée du traitement de surface.

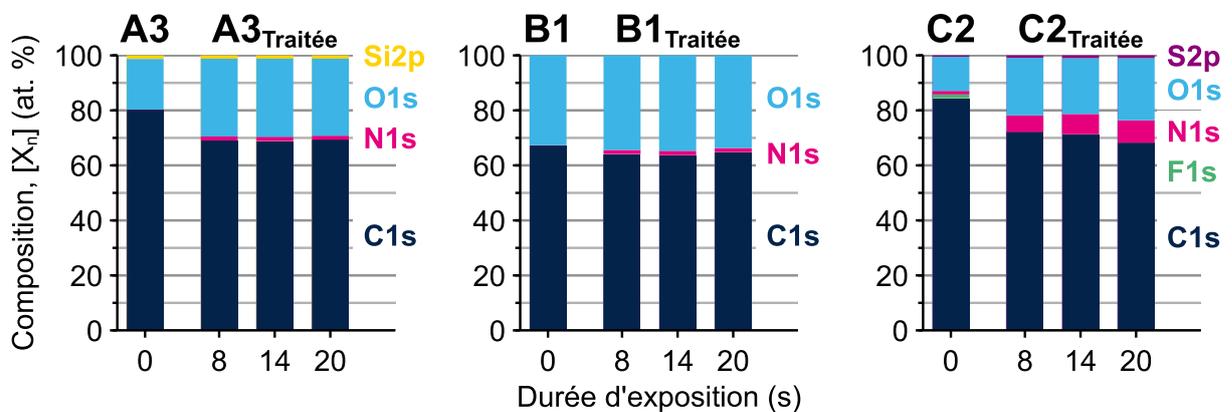


Figure 65 Composition mesurée en surface des résines A3, B1 et C2 avant exposition et après exposition au plasma N_2O pendant 8, 14 et 20 secondes

Les spectres FTIR précédents (Figure 61) montrent une consommation de la résine lors de l'exposition au plasma sans indiquer de modifications de liaisons chimiques dans le volume des résines. Afin d'étudier l'impact du traitement sur l'épaisseur du film de résine, des profils de concentration atomique sont réalisés par XPS assisté par faisceau ionique Ar^+ . Les profils collectés sur des échantillons de résine C2 avant et après traitement sont présentés Figure 66. Ils montrent

des proportions d'oxygène et d'azote plus importantes exclusivement en surface du polymère après traitement. Les mêmes observations sont faites sur les profils de concentration des résines A3 et B1.

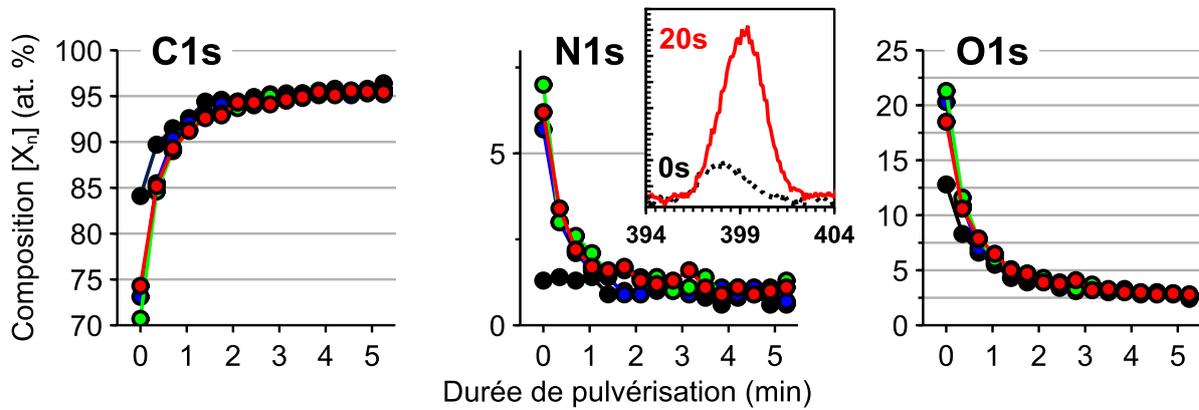


Figure 66 Profils en concentration du carbone, de l'azote et de l'oxygène pour la résine C2 en fonction du temps d'exposition au plasma N₂O

(b.4) Rugosité des surfaces après exposition au plasma N₂O

Des mesures de microscopie à force atomique réalisées avant traitement montrent la faible rugosité des surfaces (Figure 67). Après un traitement de 8 secondes la rugosité en surface des résines s'accroît. La résine A3 est la plus affectée et voit sa rugosité multipliée par 3. Malgré les changements de compositions observés à leurs surfaces, la morphologie des surfaces des résines B1 et C2 n'évolue que modérément.

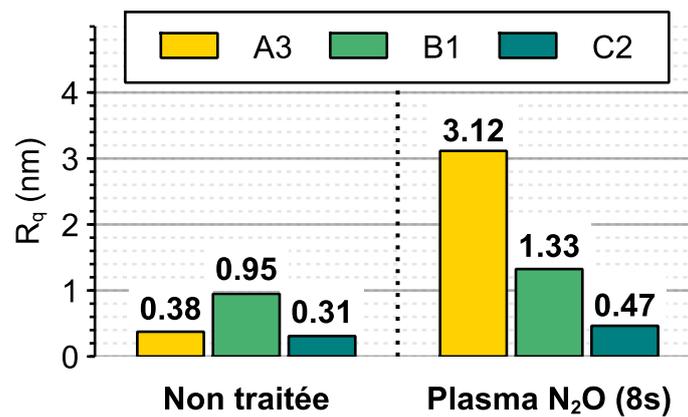


Figure 67 Rugosité des surfaces non traitées et après 8s de traitement au plasma N₂O

(b.5) Bilan sur l'analyse des résines après traitement par le plasma N₂O

Les mesures FTIR montrent une diminution globale de l'amplitude des bandes d'absorbance proportionnellement à la durée d'exposition au plasma sans apparition de nouveau pic

d'absorbance. En complément, les mesures en masse des échantillons montrent une diminution de leur masse.

Les caractérisations XPS, montrent des modifications des liaisons chimiques concentrées en surface des différentes résines. Dans l'industrie, le retrait des résines polymère pour la lithographie est couramment réalisé par exposition à un plasma O_2 ou CF_4 [8]. Contrairement au cas précédent, les résines employées dans cette étude ont subi une réticulation améliorant leur tenue au rayonnement du plasma, au bombardement ionique et à la température. Des travaux précédents se sont intéressés à la modification d'une résine phenol-formaldéhyde (Novolak) par des plasma N_2O et O_2 [7]. Il est observé l'apport d'azote dans le polymère couplé à son oxydation ainsi qu'une rapide évolution de la résine dans les premières 15 secondes avant sa stabilisation. Ces résultats sont en accord avec nos observations malgré la différence de composition chimique avec nos matériaux.

Enfin, des changements morphologiques sont observés en surface des échantillons et sont la conséquence directe des changements chimiques mis en évidence par XPS.

3. EVOLUTION DES PROPRIETES ELASTIQUES DES RESINES EN TEMPERATURE

En marge de l'exposition directe au plasma les conditions de température des procédés de fabrications sont susceptibles d'induire des évolutions d'état de la résine allant de son simple ramollissement à des changements d'état (transition vitreuse, fusion...).

Les données suivantes sont utilisées pour le calcul des propriétés des films minces déduites dans la suite de ce document des mesures APiC et de nanoindentation. Les densités massiques de films sont calculées à partir des mesures de masse et d'épaisseur réalisées en salle blanche après dépôts des diélectrique ou couchage des résines.

Film mince	Densité massique ρ à 19°C (g.cm ⁻³)	Coefficient de Poisson ν à 19°C
SiO _x N _y	2.15	0.17
SiO _x	2.11	
A1	1.27	0.3
A2	1.27	
A3	1.19	
B1	1.20	
C2	1.17	

Tableau 12 Densité massique des films minces

a. Propriétés mécaniques des résines à température ambiante

(a.1) Caractérisation à température ambiante par APiC

Pour la caractérisation des résines par acoustique picoseconde colorée, le faisceau de pompe est émis à $\lambda_{pompe} = 920\text{nm}$ la longueur d'onde de la sonde est donc $\lambda_{sonde} = 460\text{nm}$. Pour générer une onde acoustique d'amplitude suffisante, une couche de 25 nm de TiN est déposée par PECVD sur le silicium avant couchage de la résine ou dépôt du film diélectrique (Figure 68). Cette couche servira de transducteur.

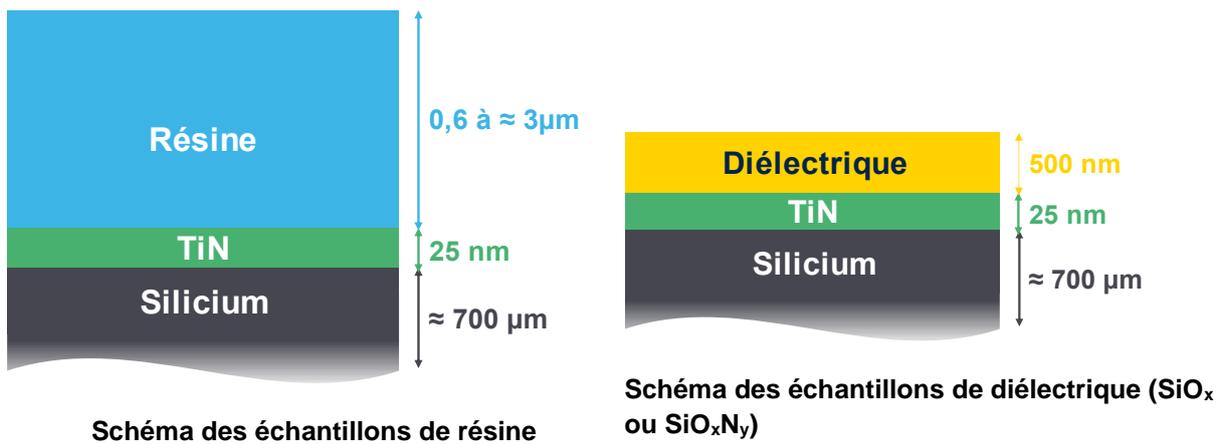


Figure 68 Echantillons caractérisés par APiC

Une cartographie constituée de 16 points répartis sur une surface de $900\mu\text{m} \times 900\mu\text{m}$ est réalisée au centre des échantillons. La Figure 69 présente l'ensemble des 16 acquisitions et leur moyenne pour un film de résine A1. Une très faible dispersion est relevée.

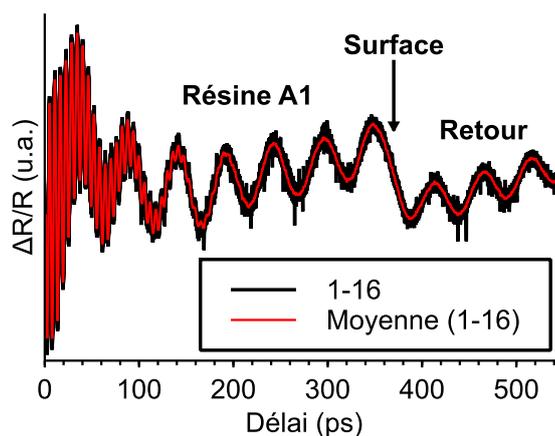


Figure 69 Spectre APiC mesuré sur un film d'1 μm de résine A1

Avant caractérisation par APiC, les propriétés optiques des films de résines et diélectriques sont mesurées par ellipsométrie spectroscopique. Les épaisseurs des films mesurées par APiC

corrèlent avec les résultats obtenus par ellipsométrie (Figure 70). Ces mesures valident le bon déroulement de la mesure APiC et l'absence de dégradation des polymères, malgré une exposition prolongée aux faisceaux de pompe et sonde.

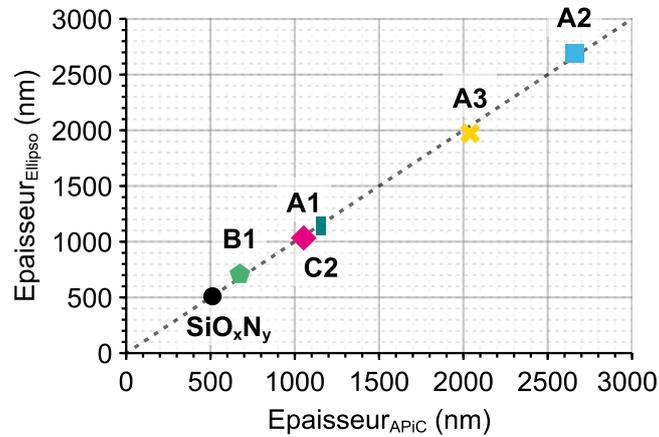


Figure 70 Epaisseurs des films déduits des mesures d'ellipsométrie et d'APiC

Le module d'élasticité longitudinale de chaque matériau est calculé à partir de la période des oscillations relevée sur le signal moyen des 16 acquisitions (Figure 71). Le coefficient de Poisson ν des polymères est inconnu, sa valeur est fixée à 0.3 [9], celui du SiO_xN_y à 0.17. Malgré les différences de nature chimique et de conditions de préparation des échantillons de résines (épaisseur, recuit de réticulation), les modules d'élasticité déduits sont proches de 7.5 GPa pour la majorité des résines. Seule la résine A3 présente un module plus faible (6.58 GPa). Le diélectrique présente un module élastique de 61.7 GPa.

Le Tableau 13, présente les modules calculés pour différentes valeurs du coefficient de Poisson $\nu=0.3, 0.4$ et 0.43 pour les résines. Ces résultats illustrent l'importance de ce coefficient : il est observé un écart relatif d'environ 35% entre les modules calculés pour $\nu=0.3, 0.4$ et d'environ 53% pour $\nu=0.3, 0.43$. Il semble donc nécessaire de déterminer ce coefficient pour obtenir le résultat le plus fiable possible.

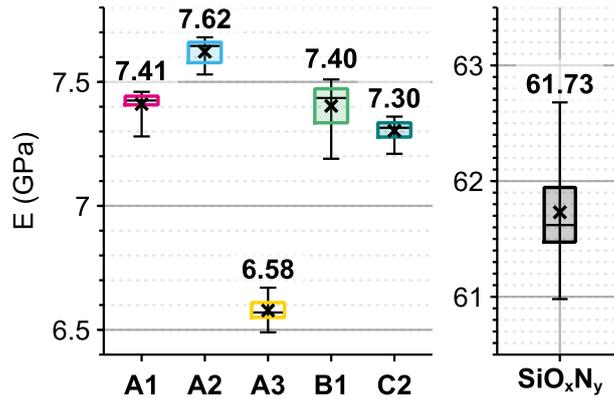


Figure 71 Module d'élasticité des différentes résines déduit de la mesure APiC et calculé pour un coefficient de poisson $\nu=0.3$ pour les résines et de $\nu=0.17$ pour le SiO_xN_y

Matériau	$\nu=0.3$			$\nu=0.4$			$\nu=0.43$		
	E (GPa)	Range E (GPa)	Disp. E (GPa)	E (GPa)	Range E (GPa)	Disp. E (GPa)	E (GPa)	Range E (GPa)	Disp. E (GPa)
A1	7.41	0.18	0.05	4.66	0.11	0.03	3.50	0.09	0.02
A2	7.62	0.15	0.05	4.79	0.09	0.03	3.60	0.07	0.02
A3	6.58	0.18	0.05	4.13	0.11	0.03	3.11	0.08	0.02
B1	7.40	0.32	0.09	4.65	0.20	0.06	3.50	0.15	0.04
C2	7.30	0.15	0.04	4.59	0.09	0.03	3.45	0.07	0.02

Tableau 13 Module d'élasticité (et range et écart type) des différentes résines déduit de la mesure APiC, et calculé pour différentes valeurs du coefficient de poisson ν

(a.2) Caractérisation à température ambiante par nanoindentation

L'équipement utilisé pour les essais de nanoindentation est un indenteur MTS XP. Il présente une colonne d'indentation dite XP permettant une course de 1.5mm (-750/+750 μ m). Une pointe de géométrie pyramidale Berkovich en diamant est fixée à l'extrémité de la colonne d'indentation. Les échantillons caractérisés sont des films de résine déposés sur substrat silicium (Figure 72).

Des essais sur des films de résine A3 de 2 μ m déposés sur des wafers de silicium monocristallins de type p ont mis en évidence la contamination des pointes d'indentation induite par des résidus de résine. Des particules sont systématiquement observées après la réalisation d'une matrice d'indents (Figure 73).

Evolution des propriétés élastiques des résines en température

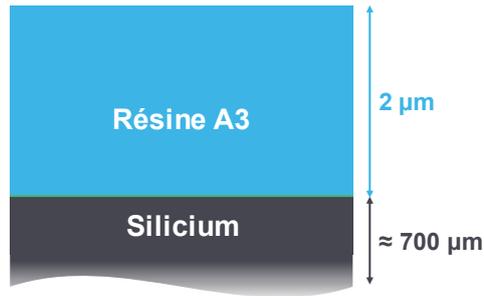


Figure 72 Schéma des échantillons de résine A3



Figure 73 Image SEM top-view de l'extrémité de la pointe Berkovich après des essais d'indentation dans la résine. Des résidus sont observés.

Pour parer à ce problème la surface de la résine est couverte avec un matériau inerte. Ce matériau doit être peu rigide et suffisamment épais afin de limiter le contact entre la pointe et le film polymère sans influencer de manière importante sur la caractérisation ni rompre sous la charge appliquée par la colonne d'indentation. Dans un premier temps, 3 épaisseurs de diélectrique (SiO_xN_y 100nm ou 200nm ou 400nm) sont déposées par PECVD en surface de couches de résine de différentes épaisseurs (2µm et 4µm) (Tableau 14).

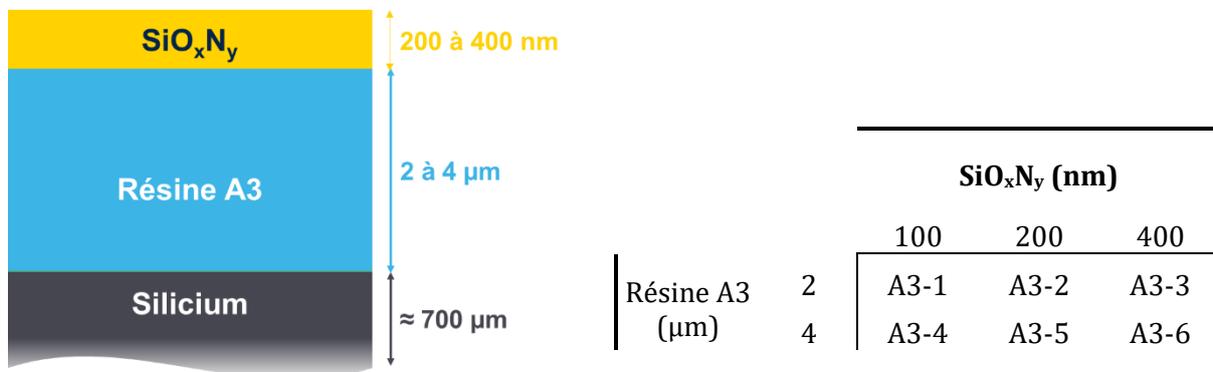


Tableau 14 Echantillons utilisés pour la détermination des paramètres d'essai

Les échantillons sont indentés sur une profondeur h_{max} d'un micromètre avec une vitesse de déformation de 0.05 nm/s. Les courbes de charge-déplacement pour différents échantillons sont présentées [Figure 74](#). La courbe enregistrée sur l'échantillon A3-3 composé d'un diélectrique de 400nm recouvrant 2 μ m de résine A3 présente des incidents. Ces incidents sont interprétés comme des ruptures du film diélectrique et suggère un contact entre la pointe et la résine. Aucun incident n'est relevé sur les échantillons A3-1 et A3-2 (100 et 200 nm).

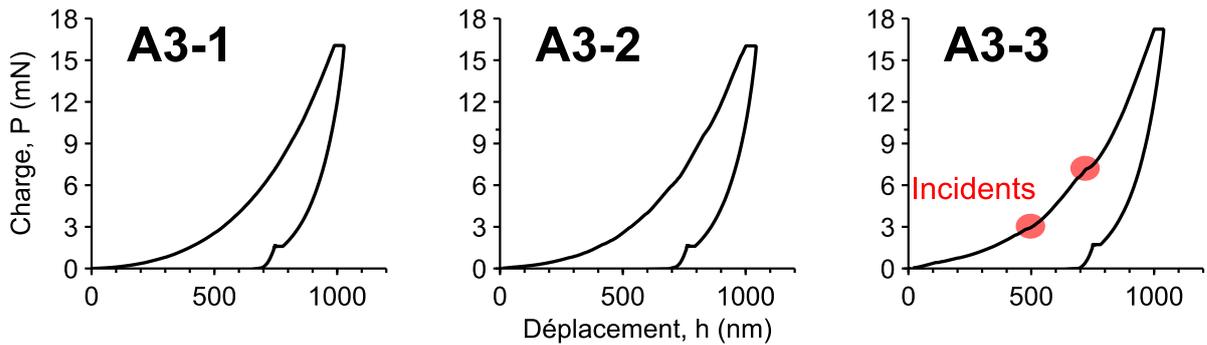


Figure 74 Charge en fonction du déplacement pour les échantillons A3-1, A3-2 et A3-3

Au début de l'essai, le module réduit décroît progressivement de 70GPa à 8GPa. Cette diminution monte l'influence de la couche de diélectrique entre 0 et 300nm d'enfoncement **(a)** ([Figure 75](#)). La couche de 400nm de diélectrique exerce une forte influence sur l'essai quand les couches de 100nm et 200nm influent plus faiblement sur la valeur du module déduit. Après 300nm d'enfoncement **(b)** ([Figure 75](#)), les courbes se superposent. Une augmentation du module est observée caractéristique de la contribution du substrat silicium présent sous le fim de résine. Des couches de 100nm et 200nm peuvent donc être employées en protection de la résine.

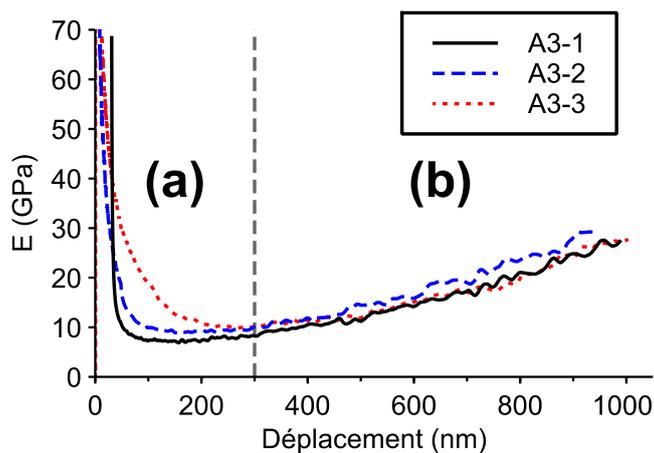


Figure 75 Effet de l'épaisseur de diélectrique sur le module élastique en fonction de la profondeur

De même, l'épaisseur du film de résine influe sur la contribution du substrat. Le module global des échantillons A3-1 et A3-4 sont présentés Figure 76. Une couche de polymère « épaisse » de 4 μm (A3-4) limite la contribution du substrat au module global sans pour autant masquer celle de la couche de diélectrique en surface. (c) (Figure 76).

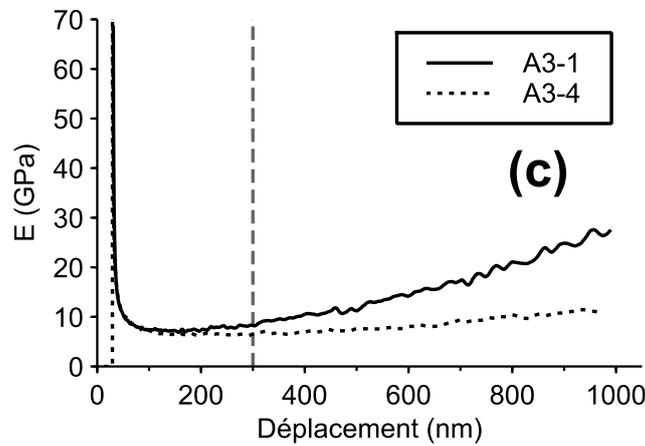


Figure 76 Effet de l'épaisseur de résine sur le module élastique en fonction de la profondeur

Les essais détaillés précédemment montrent la difficulté à caractériser des films fins de résines épais de plusieurs micromètres à température ambiante. La pollution des pointes d'indentation limite l'exploration des propriétés de la résine. La contamination est évitable lorsqu'une couche inorganique (diélectrique) est déposée en surface du polymère. Connaissant les propriétés d'élasticité du diélectrique, sa contribution au module globale peut être soustraite.

De plus, l'épaisseur et la rigidité du substrat, plus importantes que celles du film de résine limitent la détermination des propriétés mécaniques. Cette problématique sera par la suite discutée pour des mesures sur des films de polymère plus fins : C2 (1 μm) et B1 (0.7 μm).

CARACTERISATION D'UN ECHANTILLON A3-2

Dans la suite des travaux, un oxy-nitride de silicium de 200nm d'épaisseur est déposé en surface des résines. Un échantillon du type (A3-2) est caractérisé par indentation à l'ambiante. La méthode d'exploitation appliquée aux multicouches [10] requiert de connaître les propriétés mécaniques du substrat et de la couche de diélectrique afin de déduire le module de la résine dans l'empilement diélectrique/résine/substrat.

Dans un premier temps, les propriétés d'élasticité du diélectrique sont mesurées sur un film de 200 nm déposé directement sur silicium. L'essai est réalisé en mode CSM avec une fréquence d'oscillation de la pointe de 45Hz. Les échantillons sont indentés sur une profondeur h_{max} de 200 nm avec une vitesse de déformation de 0.05 nm/s. La valeur du module élastique est déterminée sur une matrice de 9 indents. Le module élastique du film de SiO_xN_y est calculé à 40.5 GPa.

Par la suite, un essai d'indentation est réalisé sur l'échantillon A3-2 dans les mêmes conditions expérimentales pour un h_{max} de 1 μ m et le module élastique de la résine est calculé pour $\nu = 0.3$. Le module de la résine est le module moyen mesuré entre 300nm et 1 μ m de profondeur d'indentation

Echantillon	h_{max} (nm)	h_E (nm)	ν	E (GPa)
Si [100]	-	-	0.27*	169*
SiO _x N _y	200	30-100	0.17	40.5
A3-2	1000	300-1000	0.3	7.3

*Valeurs issues de Hopcroft et al. [11]

Tableau 15 Conditions expérimentales (h_{max} et h_E) et coefficient de poisson utilisé pour la détermination du module élastique des couches de diélectrique et polymère à 19°C.

La méthode décrite ci-dessus permet d'extraire le module élastique du film de résine : Les mesures en température sont réalisées sur des films de résine recouvert de 200nm de SiO_xN_y.

b. Propriétés mécaniques des résines dans la gamme 20°C-150°C

(b.1) Caractérisation en température par APiC

La caractérisation des résines entre 19°C et 150°C est réalisée sur des échantillons similaires aux échantillons caractérisés à température ambiante. Ils sont positionnés sur un porte-échantillon fixe et sont chauffés par leur face arrière. Les faisceaux de pompe et sonde sont dirigés sur la surface libre. Les spectres APiC sont acquis à 19°C, 30°C, 50°C, 70°C, 90°C, 110°, 130°C et 150°C. Au-delà de 150°C, le signal mesuré est perturbé par des phénomènes de convection de l'air chaud autour de l'échantillon. De plus, une diminution de l'amplitude du signal est observée et interprétée comme un ramollissement progressif du polymère avec la montée en température qui limite la qualité du signal de mesure à plus haute température.

Les signaux mesurés sur la résine A1 à 19°C et 150°C sont présentés [Figure 77](#). En complément, des mesures réalisées sur un film de diélectrique d'encapsulation (SiO_x) de 500 nm d'épaisseur sont présentées. Les deux échantillons sont déposés sur silicium. Dans ce cas, les signaux mesurés à 19°C et 150°C présentent la même amplitude et la même période. Ces mesures sur un film inerte excluent donc l'hypothèse d'une diminution d'amplitude des signaux due à la convection d'air chaud autour de l'échantillon et valident l'hypothèse d'une atténuation des signaux pour les polymères, provoquée par le ramollissement de ceux-ci.

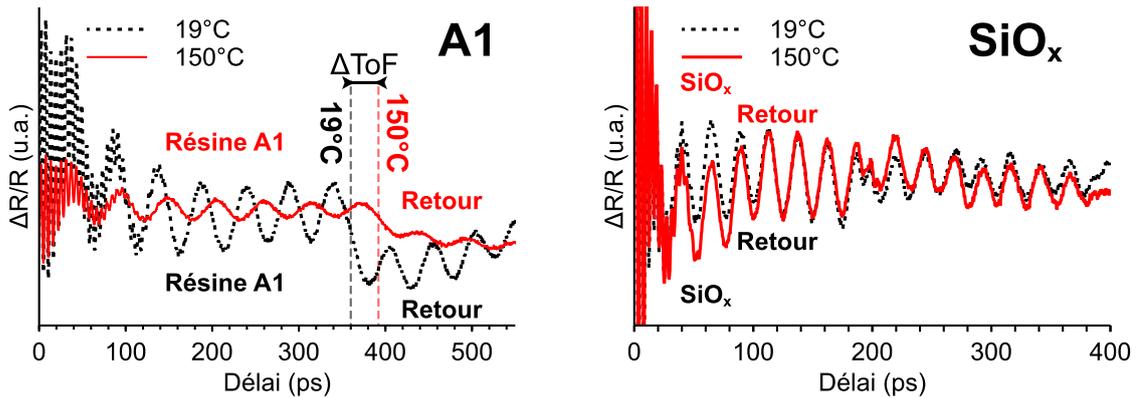


Figure 77 Signaux APIc mesurés à 19°C et 150°C sur le film de résine A1 et sur un film de SiO_x (500nm)

Enfin, en parallèle de la diminution d'amplitude des oscillations dans la résine, une augmentation progressive de la période des oscillations et un allongement du temps de vol sont relevés. Cependant, la technique APIc n'est pas capable de différencier le ramollissement du film et sa possible expansion avec la montée en température. Le calcul de la vitesse de l'onde acoustique longitudinale V_L permet d'interpréter les observations précédentes. Pour cela, les indices optiques des films et leur épaisseur entre 19°C et 150°C est réalisée par ellipsométrie et permet le calcul de V_L . La Figure 78 présente l'évolution de V_L en parallèle du module d'Young calculé pour $\nu=0.3$. Une diminution de V_L proportionnelle à la température est observée.

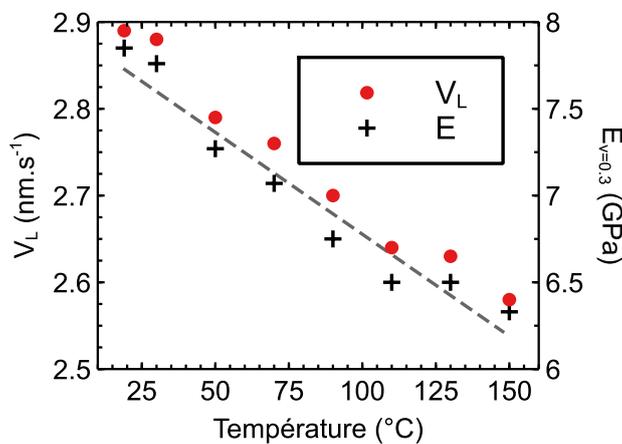


Figure 78 Evolution de la vitesse longitudinale V_L et du module élastique ($\nu=0.3$) en température

Au cours de la rampe de température, on observe une expansion des films de résine. L'expansion est modérée et influe faiblement sur la densité massique du film. La densité massique des films est ici calculée suivant l'hypothèse que la masse des échantillons reste la même entre 19°C et 150°C.

De plus, l'indice de réfraction des résines à 460nm diminue avec la montée en température, par conséquent V_L diminue (Tableau 16). Ce dernier point confirme un ramollissement de la résine et sera par la suite comparé aux mesures de dureté réalisées par nanoindentation.

Résine	ΔThK (nm)	$\Delta \rho$ (g.cm ⁻³)	ΔV_L (nm.s ⁻¹)
A1	23	0.01	-0.31
A2	57	-0.02	-0.31
A3	41	0.01	-0.38
B1	12	-0.02	-0.58
C2	16	-0.01	-0.19
SiO _x N _y	-	-	0

Tableau 16 Variations d'épaisseur (ellipsométrie), de densité massique et de la vitesse de l'onde acoustique longitudinale dans le matériau (ellipsométrie & APiC) entre 19°C et 150°C

Les modules élastiques de chaque matériau sont par la suite calculés en considérant un coefficient de poisson constant pour les résines ($\nu=0.3$) et pour le SiO_xN_y ($\nu=0.17$). Les possibles transitions vitreuses ne sont pas considérées lors du calcul du module. La présence d'une transition vitreuse mènerait à une augmentation du coefficient de poisson et à une diminution de la valeur du module élastique. Lors de la montée en température, une diminution progressive du module élastique est observée pour tous les polymères alors que le SiO_xN_y n'évolue pas. Les modules élastiques des différentes résines à 19°C et 150°C sont présentés Figure 79. La résine C2 présente la plus faible diminution (≈ -1 GPa). Indépendamment de la valeur de leur module initial, les résines A voient leur module d'Young perdre de -1.5 à -1.8 GPa. Enfin, la résine B1 est la plus affectée, son module d'Young décroît presque de moitié (-3 GPa) au cours de la montée en température.

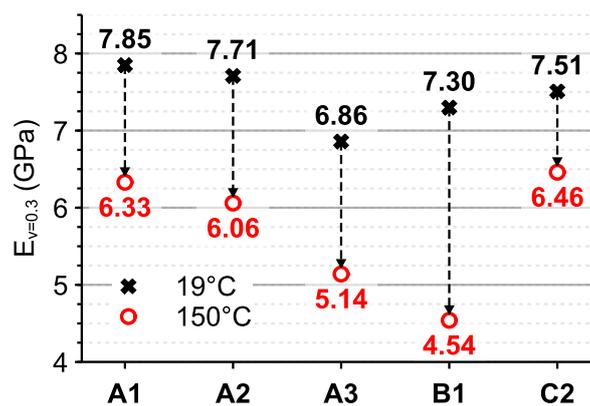


Figure 79 Module élastique des différentes résines calculé à 19°C et 150°C ($\nu=0.3$)

(b.2) Caractérisation en température par nanoindentation

L'indenteur MTS XP est basculé dans sa configuration pour la réalisation d'essais en température. Comme pour les essais dans des conditions ambiantes, la colonne d'indentation dite XP est utilisée. Cependant, dans cette configuration, une pointe Berkovich constituée de saphir est fixée à l'extrémité de la colonne d'indentation. Des essais de nanoindentation sont réalisés sur des échantillons de résines A3, B1 et C2 déposés sur silicium et recouverts d'un film de 200 nm de SiO_xN_y .

CARACTERISATION DE L'ECHANTILLON A3-2

Un échantillon A3-2 est indenté sur une profondeur h_{max} d'un micromètre avec une vitesse de déformation de 0.05 nm/s. Les consignes de température de la pointe d'indentation et du porte échantillon sont successivement fixées à 19°C, 30°C, 50°C, 70°C, 90°C, 110°, 130°C et 150°C. La dureté et le module élastique du film de résine A3 sont déduits à chaque palier. Une diminution progressive de la dureté du polymère est observée en parallèle de la montée en température (Figure 80). Cette observation rejoint les évolutions des signaux APiC et confirme le ramollissement progressif de la résine lors de la montée en température. De même, le module élastique de la résine décroît progressivement (7.3 GPa à 19°C puis 4.4 GPa à 150°C).

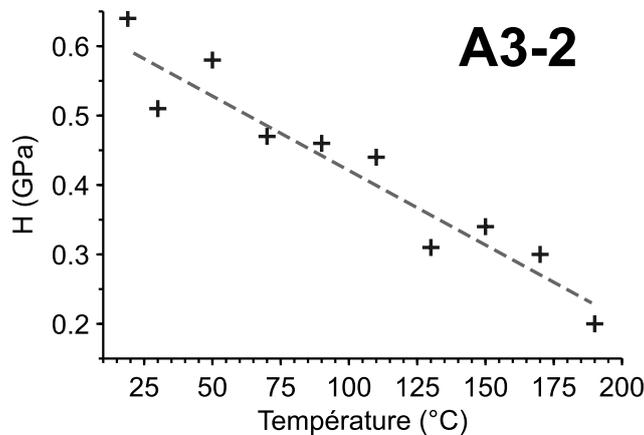


Figure 80 Dureté de l'échantillon A3-2 mesuré sur la gamme 19-190°C par nano indentation

(b.3) Comparaison Indentation-APiC

Le module d'Young de la résine A3 est déduits des mesures APiC entre 19°C et 150°C et des mesures d'indentation entre 19°C et 190°C. La Figure 81 présente l'évolution en température du module d'Young calculé pour $\nu=0.3$. L'ordre de grandeur des modules obtenus par les deux techniques est en accord cependant le module déduit des mesures d'indentation décroît plus rapidement qu'en APiC.

Ceci est expliqué par le fait que l'APiC ne fournit un module suivant une seule direction (onde longitudinale) quand la nanoindentation est sensible à toutes les directions. Malgré l'utilisation d'un modèle multicouche pour soustraire les contributions du substrat et de la couche de surface, des effets de ces couches sur le calcul final du module élastique de la résine peuvent subsister.

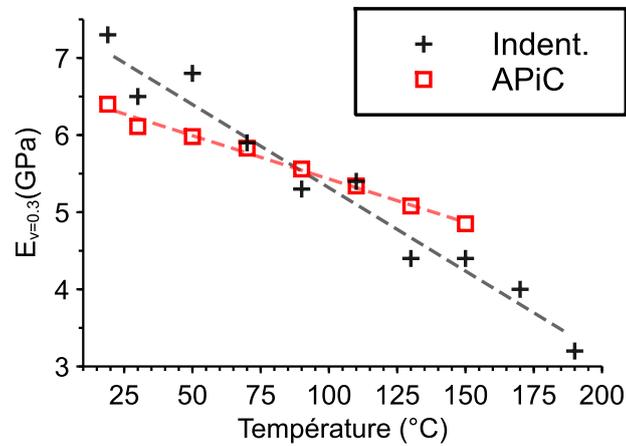


Figure 81 Module d'élasticité déduit des mesures APiC et de nanoindentation ($\nu=0.3$)

c. Limitation des méthodes de caractérisation en température

La caractérisation des propriétés d'élasticité des polymères en température par les méthodes d'APiC et de nanoindentation est limitée aux possibles évolutions réversible (transition vitreuse) et irréversible des propriétés physico-chimiques du polymère.

(c.1) Instabilité des résines lors des rampes de température

Le suivi des propriétés optiques des résines en température par ellipsométrie démontre la sensibilité de certaines résines au budget thermique reçu. L'indice mesuré sur certains films lors de la montée en température (19->150°C) n'est pas superposable aux valeurs mesurées lors du refroidissement (150°->19°C) (Figure 82). Ainsi, les résines A1, A2 et B1 présentent des variations remarquables des propriétés optiques. La résine A3 présente de légères variations de son indice optique (négligeables). Enfin, la résine C2 n'évolue pas. Différentes hypothèses expliquent ces variations : par exemple une mauvaise réticulation du polymère A1 dont le budget thermique reçu par le polymère lors du recuit de réticulation ne semble pas suffisant. De plus, les polymères employés sont des résines sensibles à l'humidité ambiante. L'humidité ainsi absorbée dans le polymère et désorbée lors du chauffage de l'échantillon peut perturber la mesure.

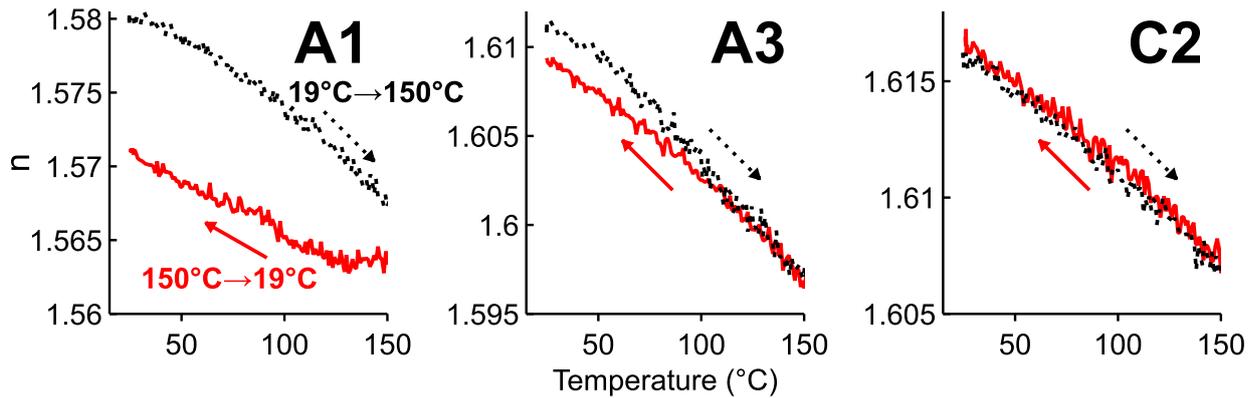


Figure 82 Indice de réfraction déterminé pendant la rampe en température (19-150°C) et au refroidissement (150°C->19°C) pour des films de résine A1, A3 et C2

(c.2) Impact de la séquence de dépôt de diélectrique sur les propriétés d'élasticité des résines

L'évolution des propriétés optiques observées sur certaines résines entre le chauffage et le refroidissement de l'échantillon attestent d'une possible évolution des propriétés d'élasticité des résines. Lors du dépôt de diélectrique, la température du substrat atteint les 150°C. Il est donc nécessaire d'évaluer l'effet de ce budget thermique pour les bi-couches diélectrique/résine caractérisé par nanoindentation afin de confirmer qu'une résine couverte d'un diélectrique est la même qu'une résine non-encapsulée.

La technique d'indentation étant limitée par la contamination des pointes d'indentation, seules des mesures APiC permettent d'étudier l'effet de la séquence de dépôt diélectrique sur le polymère. La Figure 83 présente les signaux mesurés sur la résine A1 seule et encapsulée par 200 nm de diélectrique (SiO_xN_y). Entre 0 et 360 ps, les oscillations sont générées par la propagation du son dans le film de résine. A partir de 360 secondes, aucune différence de la période des oscillations n'est observée entre les signaux acquis sur le polymère seul et encapsulé. Malgré les changements chimiques observés en surface du polymère, les propriétés d'élasticité du matériau avec ou sans dépôt de SiO_xN_y sont les mêmes.

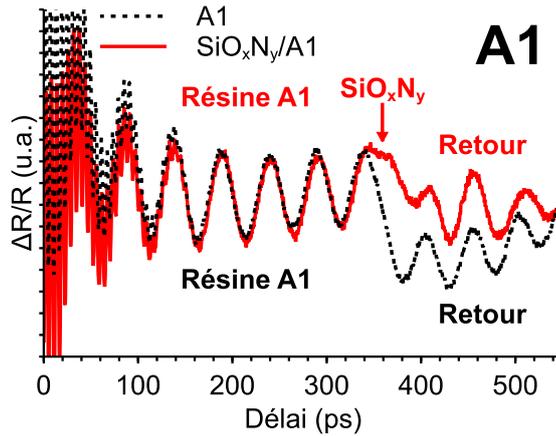


Figure 83 Signaux APiC mesurés sur des films de résines nu et recouvert d'un film de SiO_xN_y de 200 nm

Contrairement aux observations faites en éllispométrie, les propriétés de la résine sont les mêmes après dépôt du diélectrique (Tableau 17). La résine ayant reçu un budget thermique lors de la séquence de dépôt du diélectrique, c'elle ci devrait voir ses propriétés optiques modifiées. Cependant, en APiC, la vitesse de propagation des ondes mécanique s'opère à la même vitesse dans la couche de résine nue et recouverte d'un diélectrique. Il faut cependant noter que lors de la séquence de dépôt du diélectrique, le wafer est introduit sur un porte substrat préalablement chauffé à 150°C et y reste moins de 5 minutes. La résine subit donc une montée en température très rapide. A l'inverse, la montée en température au sein de la cellule de mesure de l'ellipsomètre ne peut se faire qu'avec une rampe beaucoup plus lente : 1°C/min. L'écart de budget thermique reçu par les films polymères justifie ainsi les écarts observés en éllispométrie. Les valeurs d'indice de réfraction utilisées pour le calcul du module élastique des résines en III.(b.1) sont celles mesurées lors de la montée en température en éllispométrie. Les valeurs mesurées lors du refroidissement ne sont pas prises en compte.

Résine	Impact du budget thermique ?	
	n	t (ps)
A1	Oui	Non
A2	Oui	Non
A3	Non	Non
B1	Oui	Non
C2	Non	Non

Tableau 17 Impact du budget thermique (19°C->150°C) sur l'indice de réfraction, n (ellipsométrie) et la période des oscillations (APiC) sur chaque résine

(c.3) Limitation des mesures d'indentation pour les films fins de résine en température

Le protocole d'essai d'indentation sur la résine A3 est reproduit sur des films de résine B1 (700nm) et C2 (1100nm). Ces couches de résines sont couchées sur des wafers de silicium et recouvertes du même SiO_xN_y (200nm). Les essais d'indentation en température sont réalisés avec une vitesse de déformation de 0.05 nm/s.

CARACTERISATION DES RESINE C2 & B1

Les courbes d'indentation de la résine C2 démontrent la capacité à réaliser des mesures sur une couche de résines plus fine. Cependant l'influence du substrat est ici renforcée. La mesure est donc limitée aux premiers nanomètres de la pointe d'indentation. Cette surface est la plus sensible aux contaminations de la pointe, l'exploitation des essais d'indentation est donc rendue plus difficile.

Les courbes d'indentation de la résine B1 présentent les mêmes limitations que la résine C2. De plus à partir de 80°C, on observe une charge négative à la fin de la décharge. Ce phénomène est interprété comme une transition vitreuse du matériau. Après changement d'état du polymère, celui-ci devient plus visqueux et la pointe d'indentation est retenue par la surface de l'échantillon, ce qui est interprété comme une charge négative par l'indenteur.

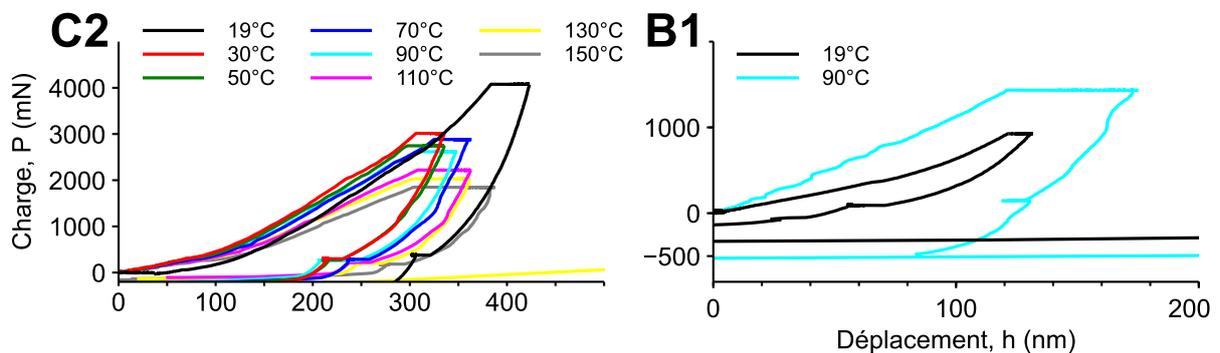


Figure 84 Courbes d'indentation obtenues sur les résines C2 et B1

Le protocole établi précédemment sur des films minces de résine A3 épais de $2\mu\text{m}$ est donc limité à l'épaisseur de la couche de résine et à la présence d'un changement de phase du polymère dans la gamme de température d'essai. La couche de résine C2 trop fine illustre la difficulté à soustraire la contribution du substrat quand celle-ci devient trop importante. La résine B1 illustre la difficulté à réaliser des mesures après un changement de phase du polymère (ici une transition vitreuse) car elle mène à une contamination de la pointe d'indentation qui perturbe la mesure.

BILAN

Lors de la fabrication d'un circuit intégré, la structuration des couches diélectriques et métalliques par la technique de photolithographie nécessite l'emploi de résines photosensibles. Leur nature chimique dépend de la longueur d'onde d'exposition proportionnelle à la dimension du motif à photo-répéter.

Les technologies de capteurs d'image requièrent l'emploi de résines permanentes pour la réalisation de structures aux dimensions micrométriques (Microlentilles, filtres).

Après mise en forme, ces polymères sont encapsulés par un diélectrique. Le dépôt de ce diélectrique par PECVD implique une évolution des polymères due à l'exposition à un plasma oxydant :

- Des caractérisations FTIR et XPS montrent que les changements chimiques induits sont limités à la surface des polymères : une augmentation des taux d'oxygène et d'azote en surface des résines est toujours observée.
- Des caractérisations par microbalance et FTIR montrent une diminution de la quantité de résine proportionnellement au temps d'exposition au plasma oxydant.

De même ; lors des séquence dépôt du diélectrique et essais de fiabilité des capteurs d'image les résines polymères reçoivent un budget thermique susceptible de modifier leur état de manière réversible (transition vitreuse) et irréversible (réticulation) :

- Des caractérisations APIC et de nano indentation en température démontrent une évolution des matériaux polymères : diminution du module d'Young et de la dureté avec la montée en température.
- Ces techniques de caractérisation sont cependant limitées par l'épaisseur du film polymère pour la nanoindentation et à la connaissance des propriétés optiques des matériaux en température pour l'APIC.
- Dans les deux cas, des mesures sur les échantillons A3 après descente en température et retour à la température ambiante (de 190°C à 19°C pour l'indentation et de 150°C à 19°C pour l'APiC) sont réalisées et comparables aux valeurs obtenues avant la montée en température.

Il est donc nécessaire d'étudier l'impact des changements de morphologie et de composition des résines sur les propriétés des couches diélectriques barrières déposées à leur surface.

REFERENCES

- [1] R. Bachelot, "Nanophotolithographie en champ proche," *Opt. Photonique*, Oct. 2007, doi: 10.51257/a-v1-nm556.
- [2] X. Allonas, D. Burget, and Crouxte-Barghorn, "Les photopolymères : de la chimie verte aux hautes technologies," *L'actualité Chim.*, no. 317, pp. 16–22, 2008.
- [3] C. Wochnowski, S. Metev, and G. Sepold, "UV–laser-assisted modification of the optical properties of polymethylmethacrylate," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 154–155, pp. 706–711, Feb. 2000, doi: 10.1016/S0169-4332(99)00435-3.
- [4] J. M. Shaw, J. D. Gelorme, N. C. LaBianca, W. E. Conley, and S. J. Holmes, "Negative photoresists for optical lithography," *IBM J. Res. Dev.*, vol. 41, no. 1.2, pp. 81–94, 1997, doi: 10.1147/rd.411.0081.
- [5] A. Soyano, "Application of polymers to photoresist materials," *Int. Polym. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 5, pp. 33–39, 2012.
- [6] TSMC, "Logic Technology," <https://www.tsmc.com/>.
<https://www.tsmc.com/english/dedicatedFoundry/technology/logic>
- [7] K.-H. Kwon, N.-K. Min, S.-Y. Kang, K.-H. Baek, K. S. Suh, and D. A. Shutov, "Kinetics of Chemical Changes in Phenol Formaldehyde Based Polymeric Films Etched in N_2O and O_2 Inductively Coupled Plasmas: A Comparative Study," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 48, no. 8, p. 08HA02, Aug. 2009, doi: 10.1143/JJAP.48.08HA02.
- [8] M. A. Hartney, "Oxygen plasma etching for resist stripping and multilayer lithography," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 7, no. 1, p. 1, Jan. 1989, doi: 10.1116/1.584440.
- [9] G. N. Greaves, A. L. Greer, R. S. Lakes, and T. Rouxel, "Poisson's ratio and modern materials," *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 11, pp. 823–837, Nov. 2011, doi: 10.1038/nmat3134.
- [10] D. Mercier, V. Mandrillon, M. Verdier, and Y. Brechet, "Mesure de module d'Young d'un film mince à partir de mesures expérimentales de nanoindentation réalisées sur des systèmes multicouches," *Matér. Tech.*, vol. 99, no. 2, pp. 169–178, 2011, doi: 10.1051/mattech/2011029.
- [11] M. A. Hopcroft, W. D. Nix, and T. W. Kenny, "What is the Young's Modulus of Silicon?," *J. Microelectromechanical Syst.*, vol. 19, no. 2, pp. 229–238, Apr. 2010, doi: 10.1109/JMEMS.2009.2039697.

CHAPITRE IV: CARACTERISATION DU FILM DIELECTRIQUE DEPOSE SUR SILICIUM ET SUBSTRAT POLYMERE

1. EFFET DU SUBSTRAT SUR LES PROPRIETES DU FILM MINCE DIELECTRIQUE

a. Dépôt des films minces

(a.1) Détails expérimentaux

Les matériaux barrières caractérisés sont déposés par la technique de dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma (PECVD pour Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Les matériaux barrières caractérisés sont :

- **L'oxy-nitruure de silicium : Cité SiO_xN_y** dans ce chapitre. Il est déposé à partir d'un mélange gazeux de SiH_4 et NH_3 et d'un plasma oxydant N_2O . Le film diélectrique est déposé en une seule étape de dépôt.
- **L'oxyde de silicium : Cité SiO_x** dans ce chapitre. Il est déposé à partir d'un précurseur liquide : le TEOS vaporisé dans la chambre de dépôt et oxydé par un plasma O_2 . Ce film est déposé en deux étapes de dépôt. Une matrice et une couche de surface plus fine et plus dense.

Les chambres de dépôt utilisées pour les deux procédés sont identiques à la seule différence des lignes de gaz. Lors du dépôt le substrat est chauffé par sa face arrière et sa température est de 150°C les parois de la chambre de dépôt sont conditionnées avant dépôt des films de diélectriques et leur température est 150°C .

Les diélectriques sont déposés directement sur silicium (**échantillon référé Si**) ou sur une couche de résine étalée préalablement sur un substrat de silicium (**échantillons référés A1, A2, A3, B1, C2**) ([Tableau 18](#)).

Comme pour la partie précédente :

- Les résines A (A1, A2 et A3), sont des résines acryliques comprenant des terminaisons époxydes sur les chaînes latérales.
- La résine B1, est une résine purement acrylique
- Les résines (C1, C2) sont des résines Poly-hydroxystyrène

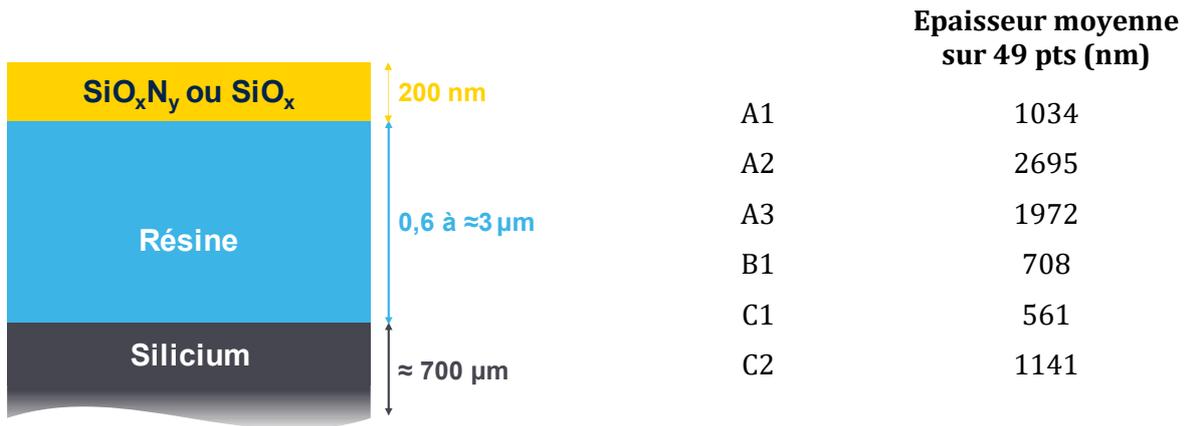


Tableau 18 épaisseur du film de résine sous la couche de diélectrique

(a.2) Impact du substrat sur les propriétés du plasma

Dans le chapitre précédent, il a été montré que les résines présentent des sensibilités différentes au plasma oxydant utilisé pour le dépôt du diélectrique d'encapsulation. Il a été mis en évidence une évolution de la composition chimique et de la morphologie de la surface de la résine. On propose d'étudier l'évolution des paramètres du procédé de dépôt lors de la séquence de dépôt diélectrique. Pour cela, on dépose un film de SiO_xN_y d'épaisseur 200 nm directement sur silicium ou sur les différentes résines A1, A2, A3, B1, C1 et C2.

Lors du dépôt du diélectrique par PECVD, l'ensemble composé des parois de la chambre de dépôt et des électrodes (showerhead et chuck électrostatique) est assimilé à un circuit RLC. Le circuit est traversé par un courant sinusoïdal (Provenant du générateur haute fréquence HFRF). L'impédance de ce circuit s'écrit $Z = R + jI$. Un wafer posé sur le chuck correspond à ajouter une résistance connectée en série au circuit RLC.

La [Figure 85](#) présente les parties réelle R et imaginaire I de l'impédance Z . Pendant le prétraitement du substrat et le dépôt du film de SiO_xN_y l'impédance évolue puisqu'un courant sinusoïdal parcourt le circuit lorsqu'un plasma est présent dans la chambre de dépôt. Le plasma oxydant N_2O est « allumé » deux fois : une première fois pour prétraiter la surface du substrat puis une seconde fois pour décomposer les précurseurs NH_3 et SiH_4 et synthétiser le film diélectrique.

Des différences sont observées entre le pré-traitement sur silicium et celui sur les résines. La valeur de la partie réelle R diminue et celle de la partie imaginaire I augmente lorsque celui-ci est réalisé sur résine. Aucune variation d'impédance n'est observée lors du dépôt du film. Cette différence est expliquée par la modification de la surface des résines par le plasma de pré-traitement.

Enfin, il semble que plus la résine est sensible au plasma oxydant, plus la variation d'impédance est remarquable. Ainsi la plus grande variation est observée pour un pré-traitement sur la résine A2 quand la plus faible variation est relevée sur la résine C2.

La nature du substrat et sa dégradation par le plasma oxydant influent sur la chambre/le procédé de dépôt du diélectrique.

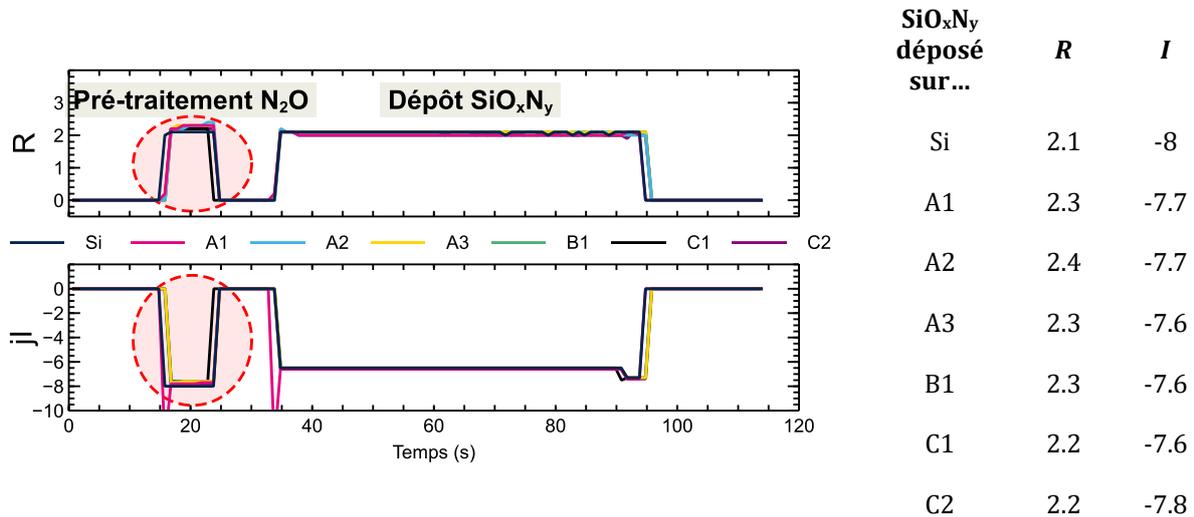


Figure 85 Valeurs des parties réelle et imaginaire de l'impédance au cours de la séquence de dépôt d'un film de SiO_xN_y par PECVD sur différents substrats

b. Caractérisation du film diélectrique

(b.1) Composition chimique par FTIR

Des films minces de SiO_xN_y et SiO_x de 200nm d'épaisseur sont déposés sur silicium et sur 6 résines : A1, A2, A3, B1 et C2. Des mesures de spectroscopie infrarouge (FTIR) sont réalisées sur la plage d'absorbance : 400-4000 cm⁻¹. Une pré-mesure avant dépôt du diélectrique est toujours réalisée et permet de soustraire la contribution du substrat et les signaux parasites due à l'accumulation de vapeur d'eau dans la chambre de mesure. Les spectres mesurés sont présentés Figure 86. Les mesures des spectres d'absorbances sont réalisées dans la salle blanche d'ST dans la demi-heure qui suit le dépôt des films diélectriques.

Les pics d'absorbance typiques des SiO_xN_y et SiO_x sont relevés (b.2). Cependant, en fonction du substrat, des différences de la position et de l'intensité des pics d'absorbances associés aux modes vibratoires « Stretching » des liaisons Si-O-Si autour de 1060 cm⁻¹ et 1230 cm⁻¹ sont observées. Elles indiquent des différences de morphologie des films minces en fonction du substrat.

Des pics d'intensité négatives sont relevés sur l'intervalle 1300-1700 cm^{-1} . Ils indiquent la consommation de résines lors du dépôt du diélectrique. La dégradation de la couche de résine semble donc influencer les propriétés morphologiques du film mince.

La nature du substrat semble influencer sur les propriétés morphologiques du film de diélectrique.

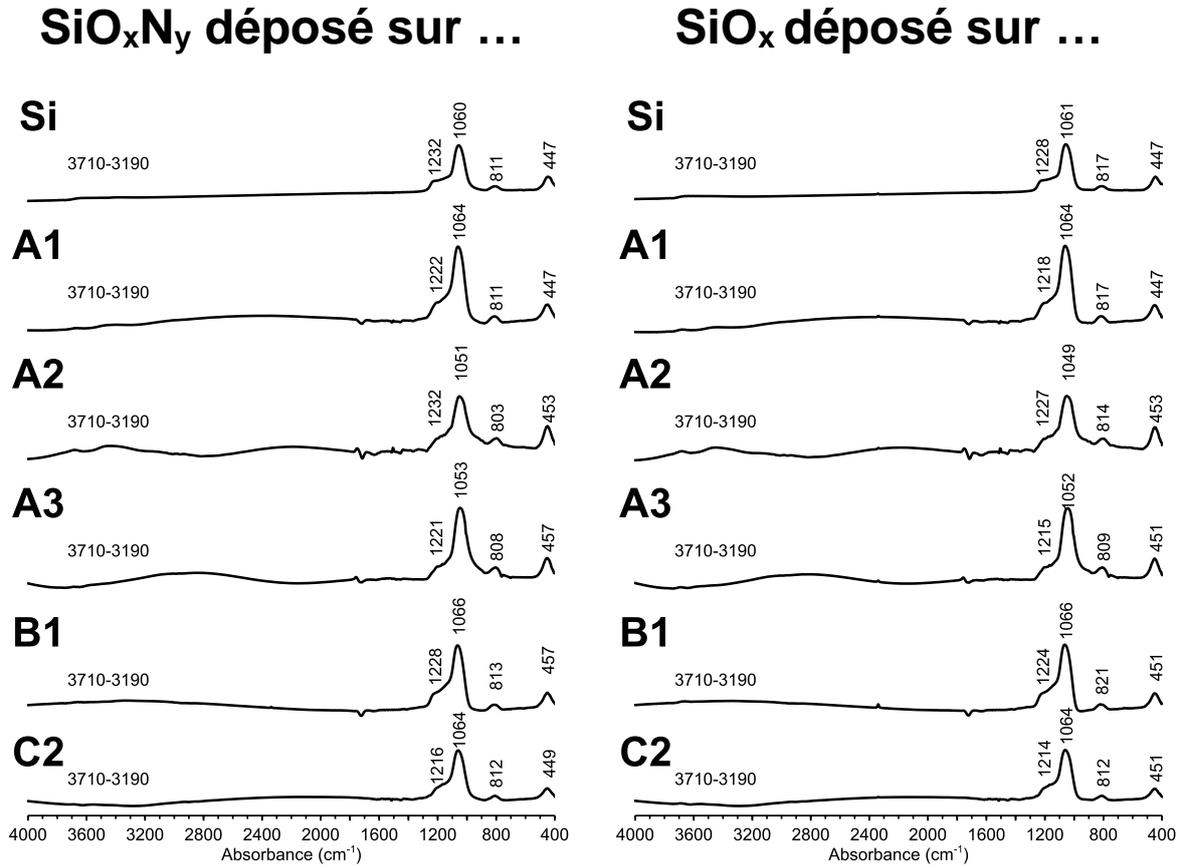


Figure 86 Spectres FTIR pour des films de SiO_xN_y et SiO_x déposés sur différents silicium (Si) et sur différentes résines (A1, A2, A3, B1 et C2)

(b.2) Morphologies par AFM

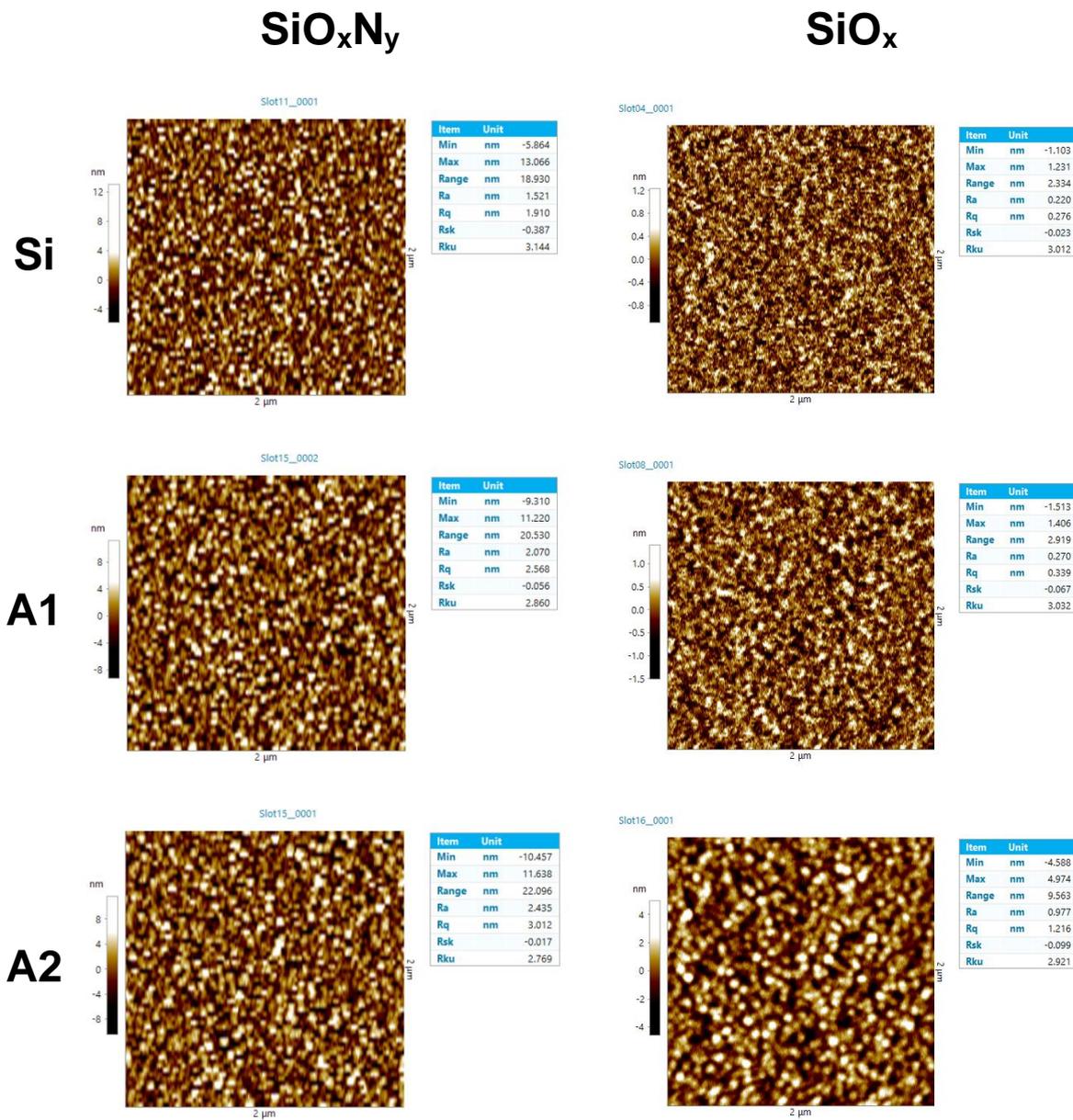
La rugosité en surface des diélectriques déposés sur silicium et sur les différentes résines est par la suite mesurée par microscope à force atomique (AFM). Les cartographies en surface sont présentées [Tableau 19](#).

Les films déposés sur résines présentent des rugosités de surface plus importantes que ceux déposés sur silicium. Il a été vu précédemment que les résines n'ont pas la même sensibilité à l'exposition à un plasma oxydant (cf. [Evolution des résines lors de l'exposition à un plasma oxydant N2O](#)). Les diélectriques déposés sur la résine A2 présentent la plus grande rugosité. Or, il

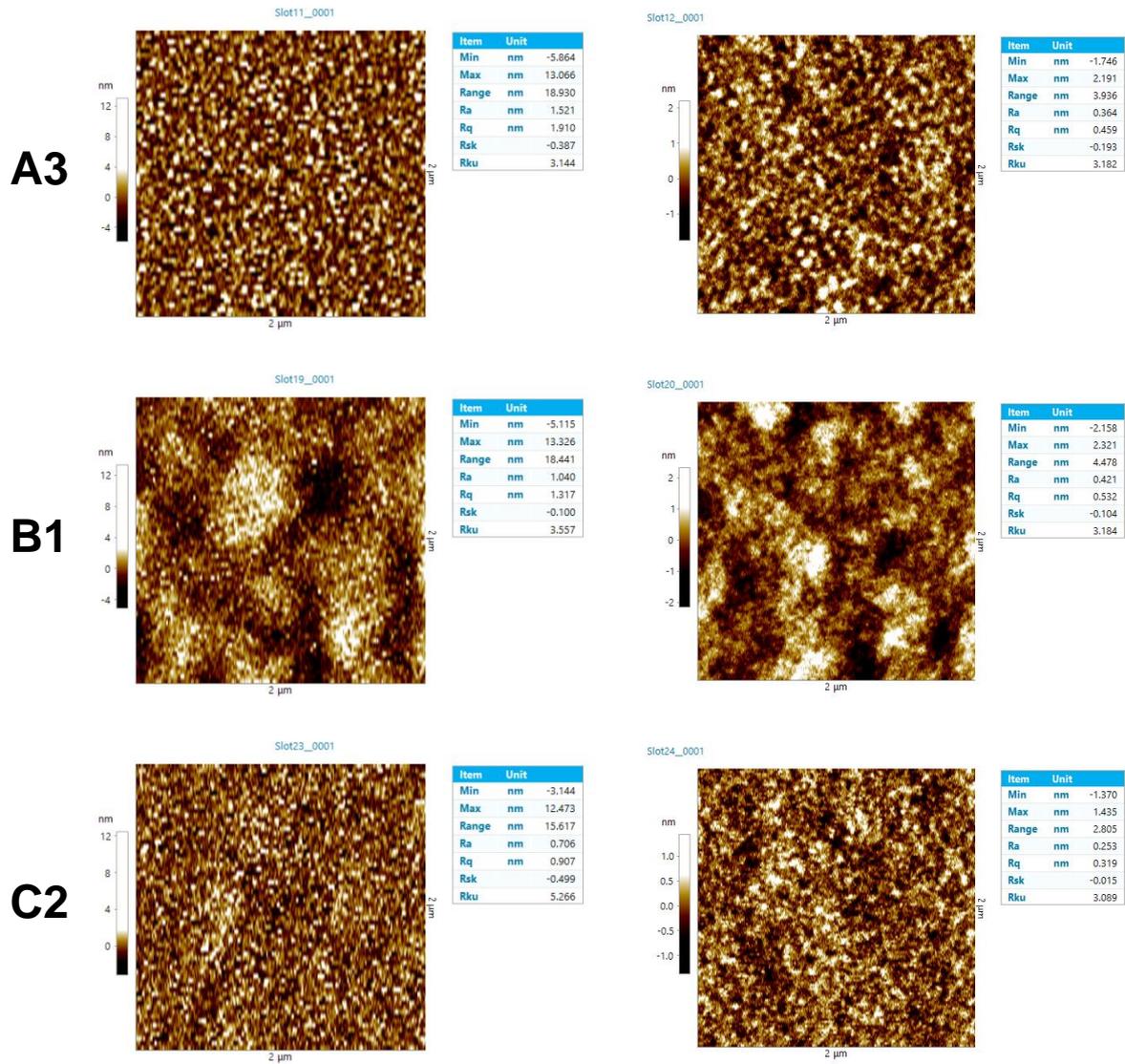
a été vu précédemment que la surface de la résine A2 est plus fortement modifiée par l'exposition au plasma oxydant. On peut donc penser que la surface de la couche de résine se rugosifie et que la bonne conformité du dépôt PECVD, entraîne la reproduction de cette rugosité en surface du diélectrique.

A substrat équivalent, les échantillons de SiO_xN_y sont plus rugueux que ceux de SiO_x . Cette observation est expliquée par les différences de précurseurs et de procédés lors du dépôt (couche de surface plus dense pour le SiO_x). La conformité du SiO_x étant bien meilleure que celle du SiO_xN_y .

La nature du substrat influence la morphologie du film diélectrique



Effet du substrat sur les propriétés du film mince diélectrique



SiOxNy déposé sur...	Range (nm)	Ra (nm)	Rq (nm)	SiOx déposé sur...	Range (nm)	Ra (nm)	Rq (nm)
Si	14.379	0.609	0.785	Si	2.33	0.22	0.28
A1	15.243	1.0765	1.367	A1	2.92	0.27	0.34
A2	21.313	2.2525	2.79	A2	9.56	0.98	1.22
A3	17.544	1.415	1.789	A3	3.94	0.36	0.46
B1	17.607	1.046	1.329	B1	4.48	0.42	0.53
C2	12.644	0.687	0.878	C2	2.81	0.25	0.32

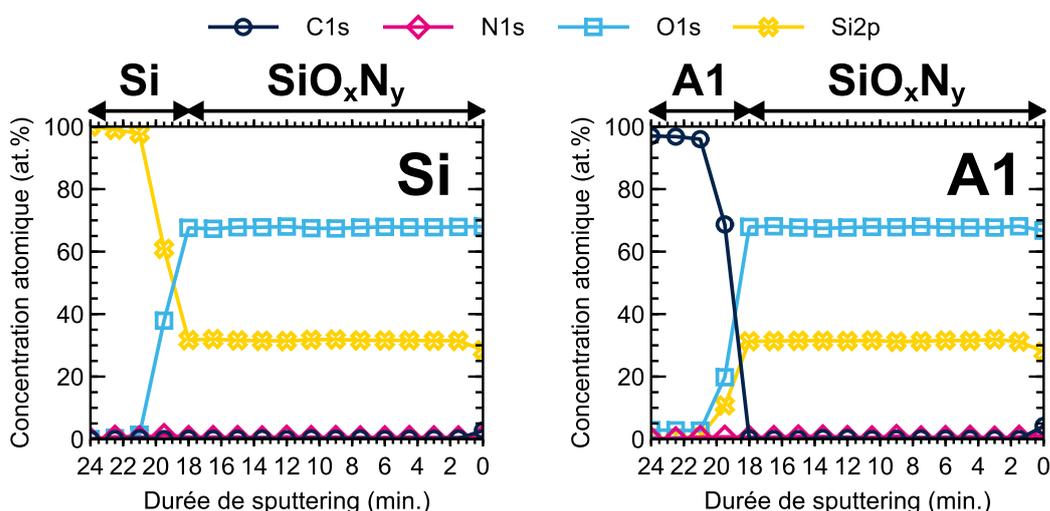
Tableau 19 Rugosité des échantillons déposés sur différents substrats, mesurée par AFM

(b.3) Composition chimique par XPS

La composition des films minces de SiO_xN_y déposés sur silicium et sur les différentes résines est ensuite déterminée par XPS. Contrairement au FTIR, l'équipement de caractérisation ne se trouve pas dans la salle blanche d'ST. Les échantillons sont donc mis sous vide dans la dizaine de minute qui suit le dépôt du diélectrique afin d'empêcher une prise en humidité des diélectriques.

Les profils de concentration atomique mesurés par XPS pour un film de SiO_xN_y déposé sur Silicium ou sur une couche de résine A1 sont présentés Figure 87. Les profils de concentration atomique sont réalisés à l'aide d'un faisceau de pulvérisation d'ions Ar^+ avec un taux d'acquisition de 1 point de mesure/2s. Aucune différence n'est observée entre les profils de concentration des deux films. La même caractérisation est réalisée sur un même film de SiO_xN_y déposé sur différents polymères et prouve une composition chimique du film diélectrique indépendante du substrat (Figure 87).

La nature du substrat n'influence pas la composition chimique de la couche de diélectrique.



	Si	A1	A2	A3	B1	C2
	SiO_xN_y	SiO_xN_y	SiO_xN_y	SiO_xN_y	SiO_xN_y	SiO_xN_y
	As Dep.					
C1s	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.0
N1s	0.6	0.6	0.5	0.5	0.5	0.6
O1s	67.7	67.8	67.8	67.8	67.7	67.7
Si2p	31.6	31.5	31.5	31.6	31.7	31.7

Figure 87 Composition le long de l'épaisseur d'un film de SiO_xN_y déposé sur silicium (à gauche) et sur de la résine A1 (à droite). Et concentration atomique relevée pour un film de SiO_xN_y déposé sur différents substrats.

(b.4) Composition chimique par ToF-SIMS

Enfin la composition de chaque film mince est analysée par ToF-SIMS. Les profils pour un film de SiO_xN_y déposé sur Silicium et sur une couche de résine A1 sont présentés Figure 88. Les profils de profondeur ToF-SIMS ont été collectés en utilisant une source d'ions Cs^+ afin éroder les couches avec un taux d'acquisition similaire XPS.

Aucune différence n'est observée entre les profils d'intensité des deux films. De même aucune interface diffuse (mélange de polymère/diélectrique) n'est relevée. La même caractérisation est réalisée sur un film de SiO_xN_y déposé sur polymère, comme pour l'XPS, aucune différence n'est observée.

La nature du substrat n'influence pas la composition chimique de la couche de diélectrique. L'interface entre le film diélectrique et son substrat n'est pas diffuse.

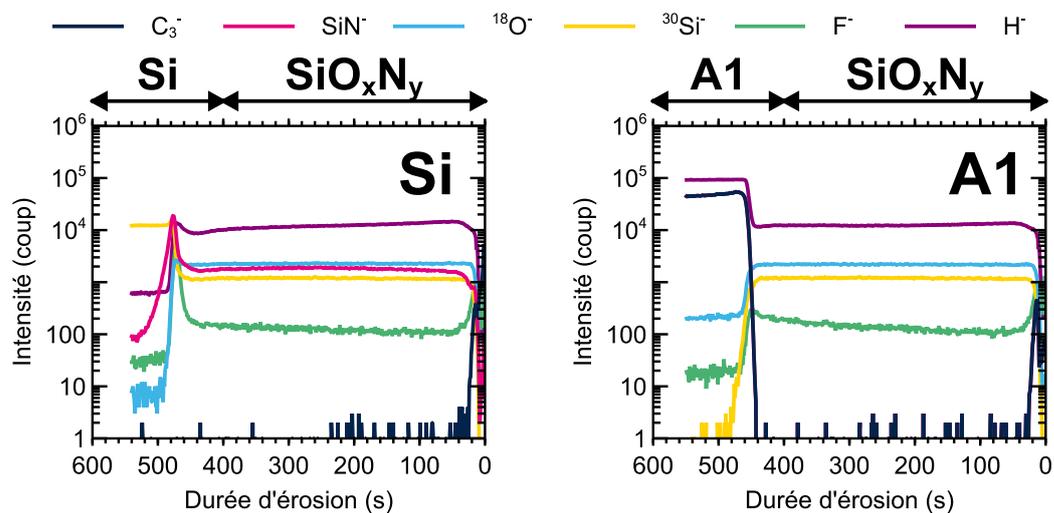


Figure 88 Profil ToF-SIMS mesuré sur un film de SiO_xN_y déposé sur Silicium et Résine A1

c. Vieillissement des matériaux en salle blanche

(c.1) Prise en humidité par suivi du spectre FTIR

Les échantillons caractérisés par FTIR après dépôt sont par la suite conservés pendant 15 jours en salle blanche ($19^\circ\text{C}/40\% \text{RH}$). Les spectres FTIR réalisés après 15 jours montrent un décalage des pics d'absorbance associés aux modes vibratoires Si-O-Si Stretching (autour de 1060 cm^{-1} et 1230 cm^{-1}) vers des nombres d'onde plus élevés. Une augmentation d'amplitude du spectre FTIR est aussi relevée (Figure 89). Il n'est cependant pas possible de conclure à des changements de stoechiométrie ou de morphologie du film diélectrique.

Le même comportement est observé pour tous les échantillons indépendamment du type de substrat (Tableau 20).

Les films de SiO_xN_y et SiO_x évoluent lors du stockage en atmosphère salle-blanche (15 jours à 19°C/40% RH)

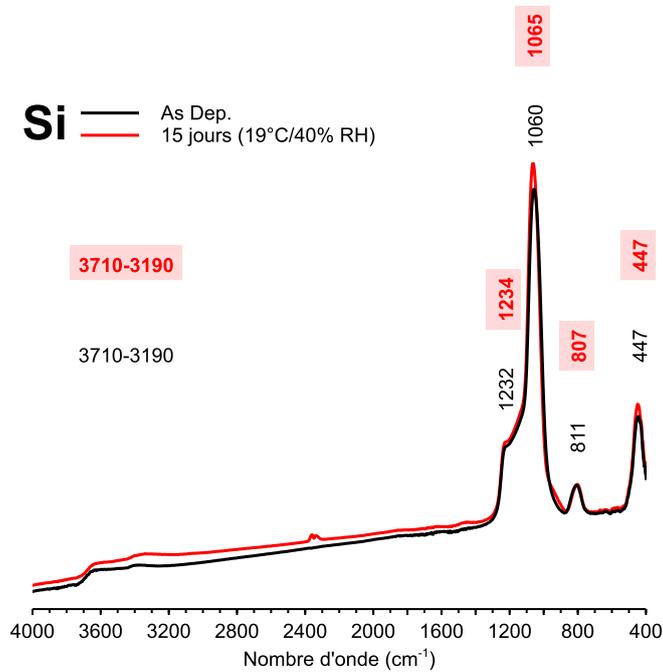


Figure 89 Spectres FTIR mesurés sur un échantillon de SiO_xN_y déposé sur Si : As Dep. (Dans la demi-heure suivant le dépôt) et après 15 jours en atmosphère salle blanche (15 jours à 19°C/40% RH)

	Si				A1			
	SiO_xN_y		SiO_x		SiO_xN_y		SiO_x	
	As Dep.	15 Jours	As Dep.	15 Jours	As Dep.	15 Jours	As Dep.	15 Jours
Rocking Si-O	447	447	447	447	447	447	447	447
Bending Si-O	811	807	817	817	811	811	817	816
Stretching Si-O-Si AS1	1060	1065	1061	1061	1064	1069	1064	1064
Stretching Si-O-Si AS2	1232	1234	1228	1228	1222	1226	1218	1217

	A2				A3			
	SiO _x N _y		SiO _x		SiO _x N _y		SiO _x	
	As Dep.	15 Jours	As Dep.	15 Jours	As Dep.	15 Jours	As Dep.	15 Jours
Rocking Si-O	453	453	453	453	457	457	451	451
Bending Si-O	803	800	814	809	808	804	809	810
Stretching Si-O-Si AS1	1051	1058	1049	1050	1053	1059	1052	1052
Stretching Si-O-Si AS2	1232	1235	1227	1227	1221	1232	1215	1213

	B1				C2			
	SiO _x N _y		SiO _x		SiO _x N _y		SiO _x	
	As Dep.	15 Jours	As Dep.	15 Jours	As Dep.	15 Jours	As Dep.	15 Jours
Rocking Si-O	457	457	451	451	449	449	451	451
Bending Si-O	813	807	821	820	809	807	812	811
Stretching Si-O-Si AS1	1066	1071	1066	1066	1064	1069	1064	1064
Stretching Si-O-Si AS2	1228	1230	1224	1224	1216	1220	1214	1213

Tableau 20 Positions des pics d'absorbance après dépôt (As Dep.) et après 15 jours en atmosphère salle blanche (15 jours)

(c.2) Prise en humidité par suivi de masse

Au vu des spectres FTIR précédents, il apparaît que les échantillons de diélectrique évoluent lors de leur stockage en salle blanche (19°C/40% RH). Un suivi de la masse et de la courbure d'échantillons préparés dans les mêmes conditions que les échantillons utilisés pour les mesures FTIR est réalisé.

Les échantillons sont stockés en salle blanche (19°C/40% RH) et mesurés à intervalle régulier sur une période 14 jours. Le même suivi est réalisé sur des échantillons de silicium et résine sans diélectrique (Figure 90).

Durant les 14 jours, une augmentation progressive de la masse est relevée. Les échantillons de résines sans diélectrique présentent des variations nulles et modérées de +0µg à +200 µg.

La masse des échantillons de SiO_xN_y déposés sur silicium et résines augmente : entre +600 et +700 µg en fonction du type de substrat. La masse des échantillons de SiO_x augmente de manière moins significative : +100 à +150 µg.

Pour les deux diélectriques, les échantillons déposés sur résines subissent de plus fortes variations de masse et de courbure que les échantillons déposés directement sur silicium. A noter que même les échantillons contenant du SiO_x réputés moins sensibles à l'humidité voient leur masse et courbure varier plus fortement quand ils sont déposés sur résine.

Enfin, les échantillons de diélectriques déposés sur la résine A2 (résine la plus sensible au plasma de pré-traitement N_2O) présentent les plus fortes variations de masse et de courbure après 14 jours.

Après le suivi de la masse des échantillons, il n'est cependant pas possible de conclure en une prise en humidité plus importante dans le film diélectrique à cause de sa morphologie. L'hypothèse d'une prise en masse croisée, partagée entre le diélectrique et résine, est plausible.

Les échantillons subissent une augmentation de leur masse et une diminution de leur courbure lors du stockage en atmosphère salle-blanche (19°C/40% RH). La nature du substrat joue un rôle dans l'amplitude des variations.

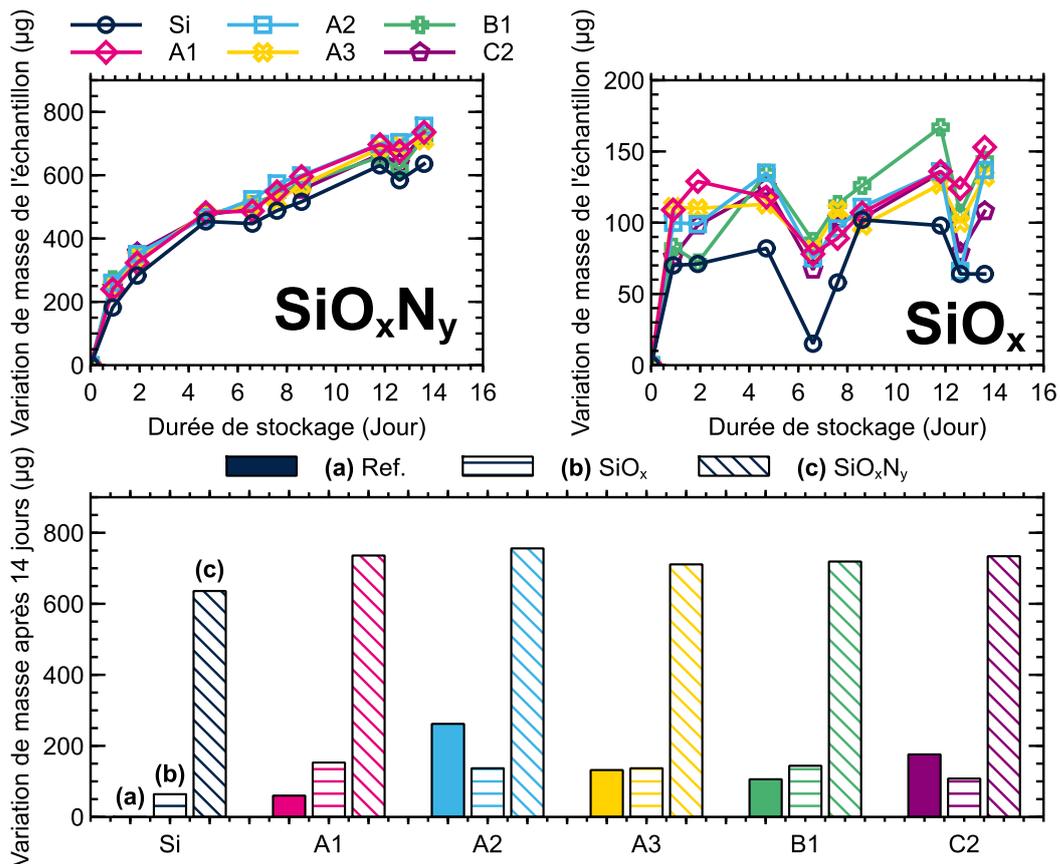


Figure 90 Variation de masse pour des échantillons : (a) sans diélectrique (b) SiO_x (c) SiO_xN_y déposés sur silicium ou sur résine polymère

(c.3) Prise en humidité par suivi du rayon de courbure

Afin de confirmer que la variation de masse des échantillons est liée à une prise en humidité, un suivi du rayon de courbure des mêmes échantillons est réalisé en parallèle du suivi de la masse. Tous les échantillons subissent une variation de rayon de courbure qui tend progressivement vers une valeur plus négative pendant le stockage en salle blanche (Figure 91) :

- Les échantillons de référence (silicium et résines nues) présentent des variations de courbure modérées (-1 à -3 μm) et moins importantes que les échantillons de SiO_xN_y déposés sur silicium ou résine (-15 à -18 μm).
- De plus, les échantillons de SiO_x réputés moins sensibles à l'humidité voient leur courbure varier plus fortement quand ils sont déposés sur résine.
- Enfin, les échantillons déposés sur la résine A2 (réputée comme la plus sensible au plasma N_2O) présente toujours la plus forte variation de courbure.

Les films de SiO_xN_y et SiO_x absorbent l'humidité lors du stockage en atmosphère salle-blanche (19°C/40% RH) . Le phénomène est plus important lorsqu'ils sont déposés sur résine. La nature du substrat et sa dégradation par le plasma N_2O joue un rôle dans la quantité d'humidité absorbée.

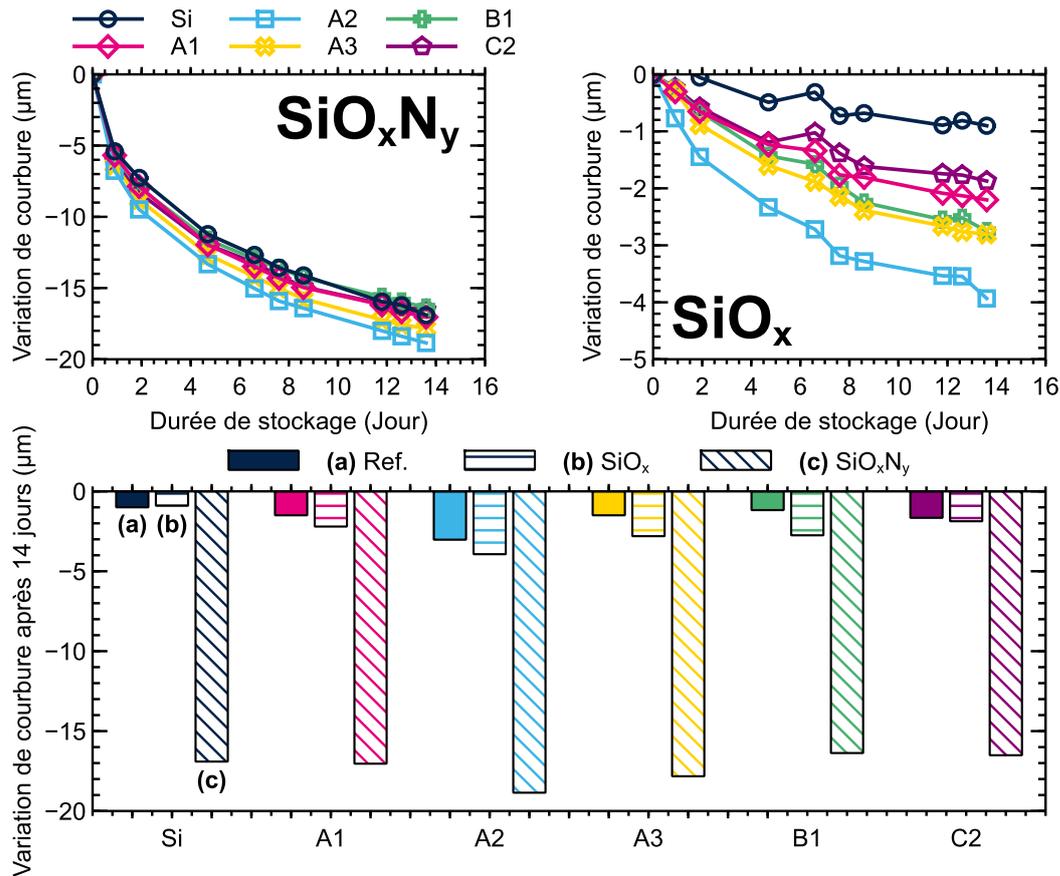


Figure 91 Variation de courbure pour des échantillons : **(a)** sans diélectrique **(b)** SiO_x **(c)** SiO_xN_y déposés sur silicium ou sur résine polymère

(c.4) Prise en humidité par XPS et ToF-SIMS

Des caractérisations XPS d'échantillons de SiO_xN_y stockés en atmosphère salle blanche ($19^\circ\text{C}/40\%$ R.H.) pendant 6 mois sont réalisées. Les échantillons sont de même nature que ceux caractérisés par XPS et ToF-SIMS précédemment et suivant le même protocole de caractérisation IV(b.3).

La Figure 92 (a) présente le profil de concentrations atomiques enregistré pour film de SiO_xN_y déposé sur une couche de résine A3. On note un rapport O/Si supérieur à 2 ($\text{O}/\text{Si}=2.1$), ce qui laisse penser que l'échantillon a eu le temps d'absorber de l'humidité lors de son transfert de l'atmosphère salle blanche à une atmosphère sous vide. Cela signifie que la cinétique d'absorption de l'humidité ambiante par le diélectrique est importante.

Le même profil de concentration atomique est mesuré après 6 mois de stockage en salle blanche ($19^\circ\text{C}/40\%$ RH) et met en évidence une proportion plus élevée d'oxygène ($\text{O}/\text{Si}=2,3$) dans l'épaisseur du diélectrique (Figure 92 (b)). Cela signifie que l'humidité ambiante s'est diffusée à travers la barrière jusqu'à la résine A3. La même observation est faite pour un SiO_xN_y déposé sur Silicium (Si) et sur d'autres résines (A1, A2, B1 et C2) (Tableau 21).

Le profil ToF-SIMS, présenté Figure 92 (c) est acquis sur l'empilement SiO_xN_y /résine A3 après dépôt. Il montre la présence d'hydrogène dans la couche telle que déposée. Le contenu en hydrogène du film est constant tout au long de l'épaisseur du diélectrique. Après 6 mois en salle blanche, plusieurs changements sont observés à l'interface diélectrique/résine. Ils sont liés à des modifications de composition induits par la diffusion d'humidité à travers le diélectrique : l'intensité du signal relatif aux fragments contenant de l'hydrogène présente une intensité plus grande localement à l'interface diélectrique/résine (Figure 92 (d)).

Il est mis en évidence un stockage d'humidité dans la totalité de la couche de diélectrique avec une quantité plus importante d'eau stockée localement à l'interface SiO_xN_y /résine.

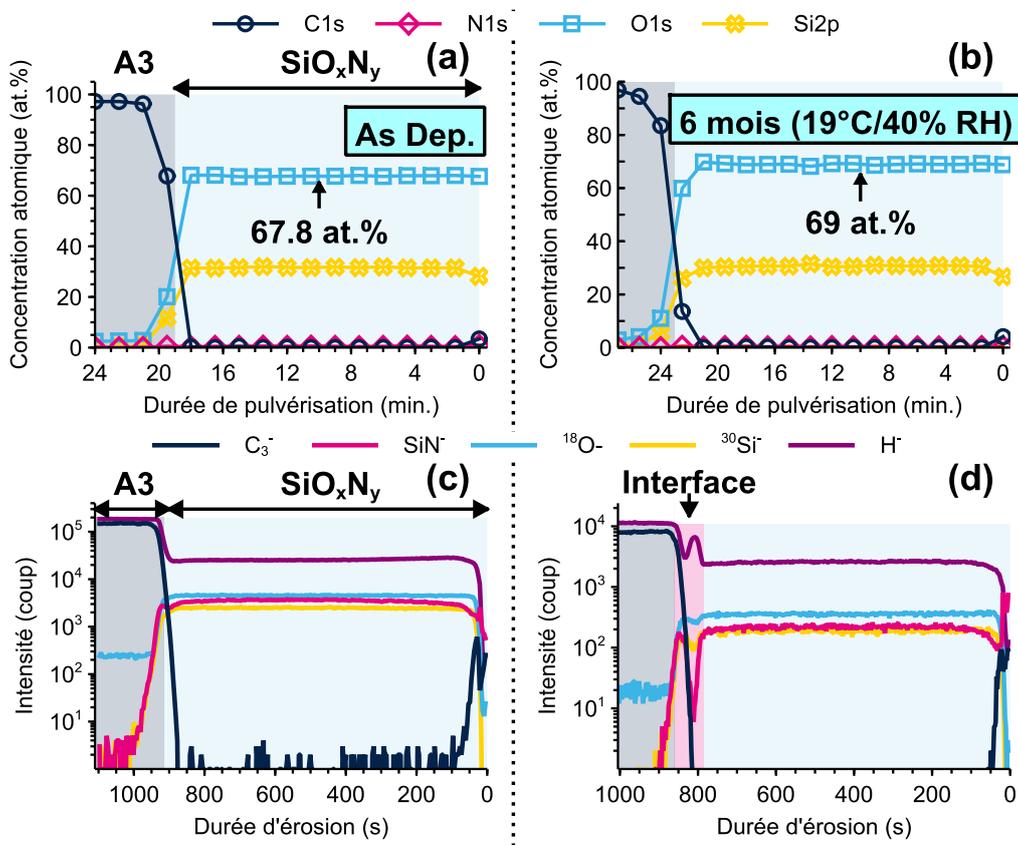


Figure 92 Caractérisation XPS et ToF-SIMS après vieillissement en salle blanche

	Si		A1		A2		A3	
	SiO _x N _y		SiO _x N _y		SiO _x N _y		SiO _x N _y	
	As Dep.	6 mois						
C1s	0.1	0.0	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.0
N1s	0.6	0.6	0.6	0.4	0.5	0.4	0.5	0.3
O1s	67.7	69.3	67.8	68.8	67.8	68.7	67.8	69.0
Si2p	31.6	30.1	31.5	30.7	31.5	30.8	31.6	30.6

	B1		C2	
	SiO _x N _y		SiO _x N _y	
	As Dep.	6 mois	As Dep.	6 mois
C1s	0.1	0.0	0.0	0.0
N1s	0.5	0.4	0.6	0.4
O1s	67.7	68.6	67.7	68.7
Si2p	31.7	31.0	31.7	30.9

Tableau 21 Composition des films directement après dépôt (As Dep.) et après 6 mois à 19°C /40% RH

(c.5) Suivi de la prise en humidité par réflectométrie neutron

Hypothèse : L'interface Diélectrique/Résine influe sur la prise en humidité dans les échantillons. Des caractérisations XPS et ToF-SIMS ont respectivement mis en évidence des changements de stœchiométrie de la couche de diélectrique et à l'interface entre le diélectrique et la résine après stockage pendant 6 mois à 19°C/40% RH.

Afin de comprendre l'importance de l'interface diélectrique/résine sur la prise en humidité des échantillons, on réalise des caractérisations par réflectométrie neutron. Cette technique est couramment utilisée pour sonder les propriétés inhérentes des films minces et des interfaces. Comme les rayons X sont sensibles à la densité des électrons, les techniques de réflectométrie des rayons X sont moins adaptées pour le suivi des éléments légers telle que l'hydrogène ou l'eau (H₂O). En revanche, la sensibilité des neutrons aux noyaux les rend plus adaptés à l'étude des éléments légers.

De plus, en réflectométrie neutrons pour augmenter la sensibilité de la technique, il est possible de substituer l'H₂O par du D₂O. La relation entre la longueur de diffusion des neutrons des éléments entrant dans la composition d'un matériau et sa densité de masse est appelée densité de longueur de diffusion (SLD). La longueur de diffusion de H (-3,74 fm) pour une SLD de $-0,5 \cdot 10^{-6} \text{Å}^{-2}$ et celle de D (6,67 fm) pour une SLD de $6,7 \cdot 10^{-6} \text{Å}^{-2}$. La SLD mesurée sur une couche de SiO_xN_y ou SiO_x contenant du H₂O ou du D₂O est la somme des SLD du diélectrique et du perméant. Il est

donc plus simple de suivre la diffusion de D_2O dans un matériau puisqu'elle engendra des variations de SLD plus grandes.

Les expériences de réflectométrie neutron consistent à mesurer la partie réfléchie d'un faisceau de neutrons incident bien collimaté sur la surface de l'échantillon en fonction du vecteur d'onde (Q_z). Les mesures NR ont été réalisées sur le réflectomètre neutron Super ADAM à l'Institut Laue-Langevin (ILL) à Grenoble, en utilisant son faisceau monochromatique de $5,21\text{\AA}$. Pour les besoins de cette expérience, une cellule d'humidité dédiée a été utilisée. Elle permet d'effectuer des mesures de réflectivité des neutrons dans une atmosphère où la pression et l'humidité relative sont contrôlées. Les mesures sont effectuées sur des échantillons de $7*7\text{cm}$ placés sur un plateau au centre de la cellule. Les données expérimentales ont été fitées à l'aide du logiciel GenX afin d'extraire la composition chimique locale du matériau en fonction de la profondeur.

Pour cette caractérisation, deux diélectriques ont été sélectionnés en raison de leur capacité différente à absorber l'humidité ambiante : un $SiO_xN_y:H$ très réactif à l'humidité ambiante et un $SiO_x:H$ composé de deux sous-couches conçues pour conserver un faible niveau de sensibilité à l'humidité. Les empilements étudiés sont constitués d'un film diélectrique déposé sur une couche de résine A2. La densité de masse du SiO_xN_y et du SiO_x déposés sur le c-Si sont respectivement de $2,18\pm 0,03\text{g.cm}^{-3}$ et de $2,09\pm 0,03\text{g.cm}^{-3}$ et l'épaisseur a été ajustée à $2000\pm 20\text{\AA}$. Pour éviter l'absorption d'humidité dans les diélectriques, les échantillons sont transférés sous atmosphère sèche et vide dans la demi-heure suivant leur dépôt.

Des mesures de réflectométrie neutron sont effectuées sur des échantillons similaires. La résine A2 absorbe aussi l'humidité, il a été décidé d'effectuer des cycles atmosphère sèche/ D_2O sur la résine nue également. L'ajustement des données expérimentales recueillies sur la résine nue a nécessité l'utilisation d'un modèle à deux couches (Figure 94). Ce modèle est constitué d'une fine "couche de surface" de 10 à 20\AA d'épaisseur reposant sur un « substrat » de résine A2. Après exposition au D_2O , on constate une légère augmentation de la SLD du « substrat », qui passe de $2,0.10^{-6}\text{\AA}^{-2}$ sous vide à $2,04.10^{-6}\text{\AA}^{-2}$ dans les vapeurs de D_2O . Dans le même temps, la SLD de la couche superficielle varie entre $2,7.10^{-6}\text{\AA}^{-2}$ et $3,1.10^{-6}\text{\AA}^{-2}$ au cours des cycles successifs atmosphère sèche/ D_2O . La SLD d'une molécule de D_2O étant d'environ $6,7.10^{-6}\text{\AA}^{-2}$, l'augmentation de la SLD est interprétée comme une absorption de solvant localisée en surface de la résine (2 à 3nm).

La Figure 95 présente un ensemble de données de réflectivité et des courbes ajustées pour un empilement SiO_xN_y -résine A2 acquises dans différentes atmosphères. Dans une atmosphère saturée en D_2O , l'angle critique (appelé Q_c sur la Figure 93) se déplace vers un Q_z plus élevé, ce qui montre l'augmentation des SLD des couches. La Figure 94 présente les profils de profondeur des SLD obtenus à partir des fits. Un modèle à 3 couches avec une couche diélectrique de 2000\AA

déposée sur un substrat de résine polymère A2 avec une épaisseur infinie et une SLD fixe de $2.10 \cdot 6 \text{ \AA}^{-2}$.

Dans l'atmosphère sèche, la prise en compte d'une couche "interfaciale" entre le diélectrique et la résine A2 d'environ 1000 \AA d'épaisseur avec une SLD plus faible permet d'améliorer la qualité des fits. Comme l'hydrogène a une SLD négative, les premiers nanomètres de la couche peuvent contenir plus de liaisons hydrogène, ce qui se traduit par une densité de masse plus faible pour la même teneur en Si,O,N (cf. XPS Figure 92).

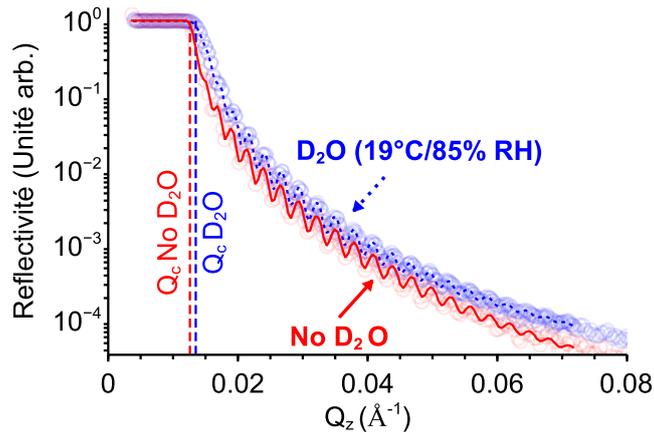


Figure 93 Courbe de réflectométrie en atmosphères sèches et D_2O

Enfin, la même expérience est répétée sur l'empilement SiO_x -résine A2. Son profil SLD est présenté Figure 94 (c). Pour cet échantillon, un modèle à 4 couches contenant un substrat de résine A2 d'épaisseur infinie et un film de SiO_x composé d'une couche "interfaciale" (environ 500 \AA), d'une partie "Massif" (environ 1700 \AA) et d'une couche de "surface" (environ 300 \AA). La couche supérieure, dite de « surface » provient d'un traitement spécifique destiné à densifier la surface, limitant ainsi la diffusion de l'humidité à travers le diélectrique. Contrairement aux empilements de SiO_xN_y -résine A2, aucune modification importante des paramètres de la couche n'est observée dans les vapeurs de D_2O . Cependant, de petites variations de SLD et de la rugosité de la couche de « surface » sont observées, ce qui suggère l'absorption locale d'une petite quantité d'eau lourde dans cette couche.

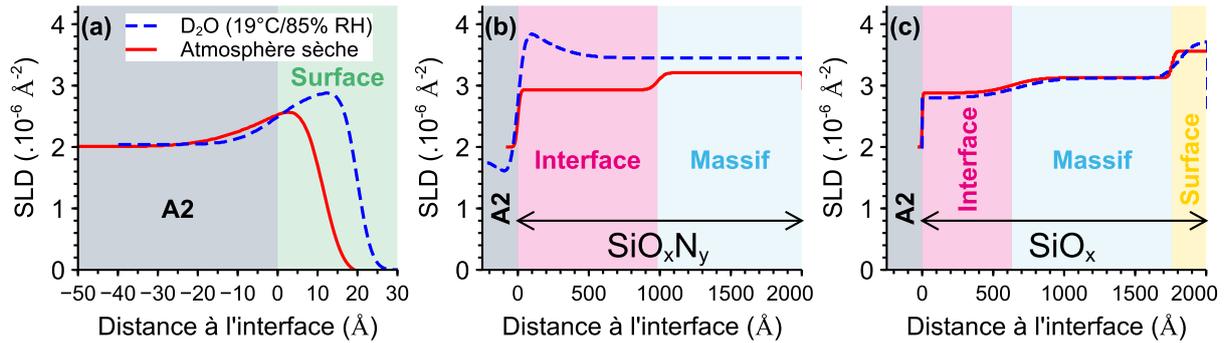


Figure 94 Profils SLD pour différents empilements

Des essais mettant en œuvre des cycles successifs d'atmosphère sèche (No D_2O) /atmosphère riche en D_2O autour d'un empilement SiO_xN_y -résine A2 sont ensuite réalisés. Les paramètres fités pour l'empilement SiO_xN_y -résine A2 dans les conditions environnantes suivantes sont présentés Figure 95 et interprétés comme suit :

- (1) No D_2O (pour atmosphère sèche)** Le diélectrique est modélisé en deux sous-couches : une couche "interfaciale" et une partie "Massif". Les SLD interfaciale et du massif ont été ajustées respectivement à $2,92 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ et $3,21 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$. De faibles augmentations de la SLD sont observées au début du stockage sous vide. La SLD de H_2O étant négative ($-0,5 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$), cela signifie probablement qu'une petite quantité de H_2O a été absorbée dans le diélectrique lors de son transfert de la salle blanche à la cellule d'essai et qu'elle est maintenant désorbée du SiO_xN_y sous l'effet de la faible pression dans la cellule d'essai.
- (2) D_2O 85% (pour atmosphère humide)** Dans les vapeurs de D_2O (85 % HR), la couche "interfaciale" a presque disparu. D'autre part, sa rugosité et sa SLD augmentent respectivement jusqu'à 261 Å et $4,66 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$. Une augmentation modérée du SLD du massif est également constatée : de $3,2 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ à environ $3,5 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$. Ainsi, la couche SiO_xN_y semble désormais formée d'une couche principale de 2024 Å avec une SLD de $3,5 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$. La SLD élevée et la rugosité de l'interface suggèrent que cette couche n'est plus liée qu'à la présence du D_2O et non à une structure différente du diélectrique. L'eau lourde est donc apte à traverser la couche diélectrique et est ensuite stockée à l'interface diélectrique-résine.
- (3)** Le retour sous vide entraîne une diminution limitée des SLD des couches interfaciales et « massif ». L'absorption de D_2O dans le diélectrique semble non réversible.
- (4), (5), (6) et (7)** : L'exposition répétée au D_2O n'a pas entraîné de variations plus importantes des SLD.

En conclusion, l'épaisseur de la couche « massif » a augmenté rapidement après l'exposition aux vapeurs de D_2O , passant de 2020 Å sous vide à 2040-2060 Å de manière irréversible.

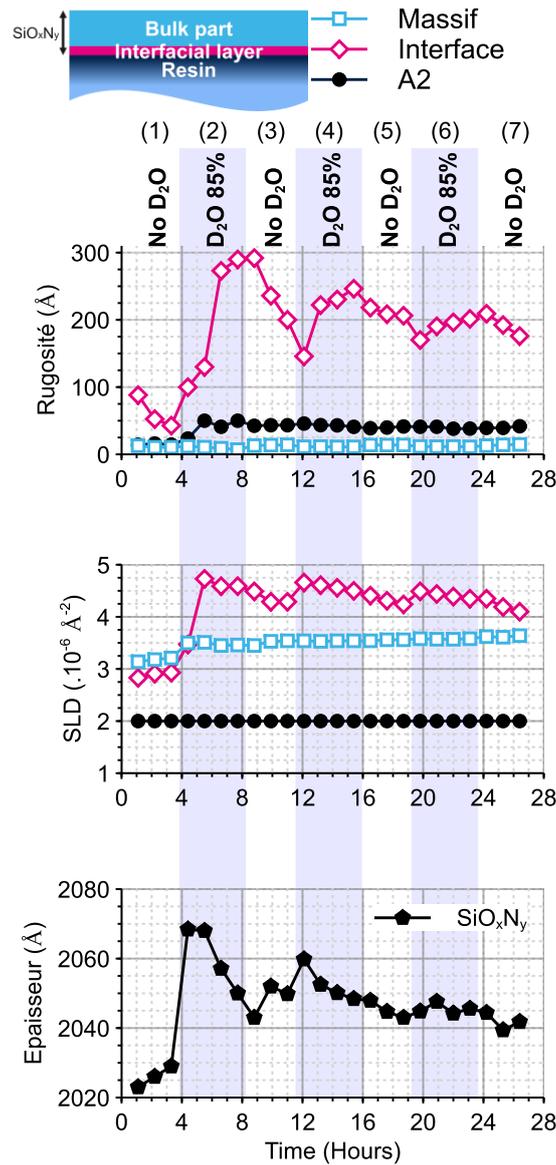


Figure 95 Evolution des paramètres de fit lors de cycles atmosphère sèche/D₂O successifs.

La Figure 96 présente la quantité de D₂O absorbée dans la couche diélectrique en fonction de l'augmentation de son épaisseur. Ces quantités ont été calculées en utilisant l'hypothèse suivante : Le SiO_xN_y, présente une faible teneur en azote. Il a donc été décidé de considérer sa stœchiométrie comme celle d'un SiO_x avec x=2. Sa densité massique est déterminée au troisième point de mesure sous vide lorsque l'échantillon semble complètement séché de H₂O et stable. Les densités de masse des couches "Massif" et "interfaciale" sont respectivement estimées à 1,85g.cm⁻³ et 2,03g.cm⁻³. L'absorption de solvants (H₂O ou D₂O) dans la couche étant considérée comme la seule origine des variations de la SLD, la SLD est décrite à l'aide de la formule : $SLD_{SiO_2} + SLD_{nD_2O}$ (ou nH_2O), avec n la fraction de molécules de solvant absorbées dans une "cellule unitaire" de SiO₂. À partir du nombre de molécules absorbées et de l'épaisseur de la couche dure, on peut calculer la

quantité de D_2O absorbée par la barrière diélectrique. La même procédure est appliquée à l'empilement SiO_x -résine A2 (modélisée $SLD_{SiO_2} + SLD_{nSolvant}$).

Pour l'empilement SiO_xN_y -résine "frais", la quantité de D_2O absorbée dans la couche dure est d'environ 65 mg à 119 mg et l'augmentation de son épaisseur est d'environ 14Å à 28Å. Les mêmes expériences réalisées sur un empilement SiO_xN_y -résine A2 stocké pendant 1 mois en salle blanche ("vieilli" sur la Figure 96) n'a pas montré de sur-absorption de D_2O même si des changements dans ses compositions chimiques et de liaison ont été préalablement observées (cf. (c.4)).

La couche de résine SiO_x "fraîche" est moins sensible à l'humidité ambiante, ce qui se traduit par des variations plus faibles de l'épaisseur (environ 10Å) et de la masse (4-6mg) dans les vapeurs de D_2O .

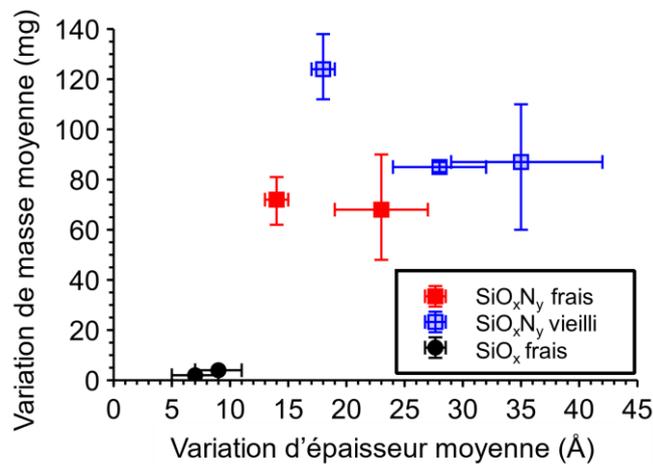


Figure 96 Variation d'épaisseur et de masse des différents échantillons diélectrique-résine

Des expériences de réflectométrie neutronique sur des empilements diélectrique-résine A2 séchés révèlent la présence d'une "zone interfaciale" présentant une densité massique plus faible. Le vieillissement accéléré par des passages successifs d'une atmosphère sèche à une atmosphère riche en D_2O (19°C/85% RH) entraîne une absorption réversible de D_2O dans la couche de résine A2 nue. Les mêmes expériences réalisées sur un empilement SiO_xN_y -résine A2 montre la diffusion de D_2O à travers la barrière, l'absorption non réversible dans le diélectrique et le stockage de D_2O à l'interface diélectrique-résine. Enfin, l'absorption réversible de D_2O a été observée à la surface de l'empilement SiO_x -résine A2.

(c.6) Multiples séchages du film de diélectrique : suivi de la masse, de la courbure et du spectre FTIR

Hypothèse : Les évolutions des propriétés du film dues à la prise en humidité dans l'échantillon sont totalement réversibles

Un suivi des masse, courbure et du spectre FTIR est réalisé pendant 3 mois sur des échantillons de SiO_xN_y et « SiO_x **non hermétique** » (même composition que le SiO_x sans le traitement de surface et donc sensible à l'humidité ambiante) déposés sur silicium et résines.

Après dépôt, les échantillons sont conservés en salle blanche ($19^\circ\text{C}/40\%$ R.H.) pendant 1 mois et régulièrement mesurés. Puis un recuit est réalisé sous atmosphère neutre (N_2) pendant 5 minutes à 150°C et l'échantillon est à nouveau conservé et suivi pendant un mois en salle blanche. Le recuit est répété après 1,2 et 3 mois de stockage. Dans un but de comparaisons, des échantillons de diélectrique de même nature mais d'épaisseurs différentes sont déposés : 50, 100 et 200 nm. Les trois épaisseurs sont déposées sur Silicium ou sur des couches de résine : A1, A2, A3, B1 et C2.

Cas du SiO_xN_y :

Les mesures de masses, courbures et FTIR réalisées sur les échantillons montrent des évolutions des échantillons lors de leur stockage et après chaque recuit. La [Figure 97](#) présente ces évolutions pour des échantillons composés de SiO_xN_y déposés sur Silicium et résine A2. Comme vu précédemment, la nature du substrat impacte l'amplitude de la prise en masse. Les observations suivantes sont faites :

- (1) Après un stockage de 45 jours en salle blanche ($19^\circ\text{C}/40\%$ RH)** les échantillons de diélectrique déposés sur silicium présentent des variations de masse proportionnelles à leur épaisseur. Les échantillons de diélectrique déposé sur résine présentent des variations indépendantes de l'épaisseur du diélectrique à leur surface : Les échantillons capé avec 100nm de diélectrique voient leur masse augmenter de manière plus importante.
- (2) Après un 1^{er} recuit** : Les échantillons déposés sur silicium et sur résine voient leurs masses diminuées. Cependant les échantillons ne retrouvent jamais leur masse initiale et les diminutions observées sont proportionnelles à l'épaisseur du film mince.
- (3) Lors du stockage suivant le 1^{er} recuit** : Les échantillons déposés sur silicium reviennent à la masse mesurée après un stockage de 45 jours avant recuit. La saturation est donc atteinte pour ces films et la prise en masse est toujours proportionnelle à l'épaisseur du film mince. Les échantillons déposés sur résine continuent de prendre en masse et n'atteignent pas de saturation.

(4) Après des cycles Stockage/Recuit (2^{ème} et 3^{ème} recuits) L'hypothèse de la saturation pour les échantillons déposés sur silicium est confirmée. Tandis que, les échantillons déposés sur résines voient leur masse augmenter lors du stockage après chaque recuit. Cette différence indique que la prise en masse ne se fait pas seulement dans le diélectrique. Au vu des mesures précédentes (cf. (c.5)), il est possible que les différences soient dues à la présence de la couche interfaciale entre le diélectrique et la résine. De plus les échantillons de résine capés avec 100nm de diélectrique absorbent toujours le plus d'humidité. Le ratio entre la couche « massif » et « interfaciale » semble donc jouer un rôle dans l'absorption d'humidité.

L'ensemble des mesures de masse (avant et après chaque recuit pour toutes les combinaisons SiO_xN_y/Résine) est présenté Figure 98. Les mêmes observations sont faites lors des mesures de courbure.

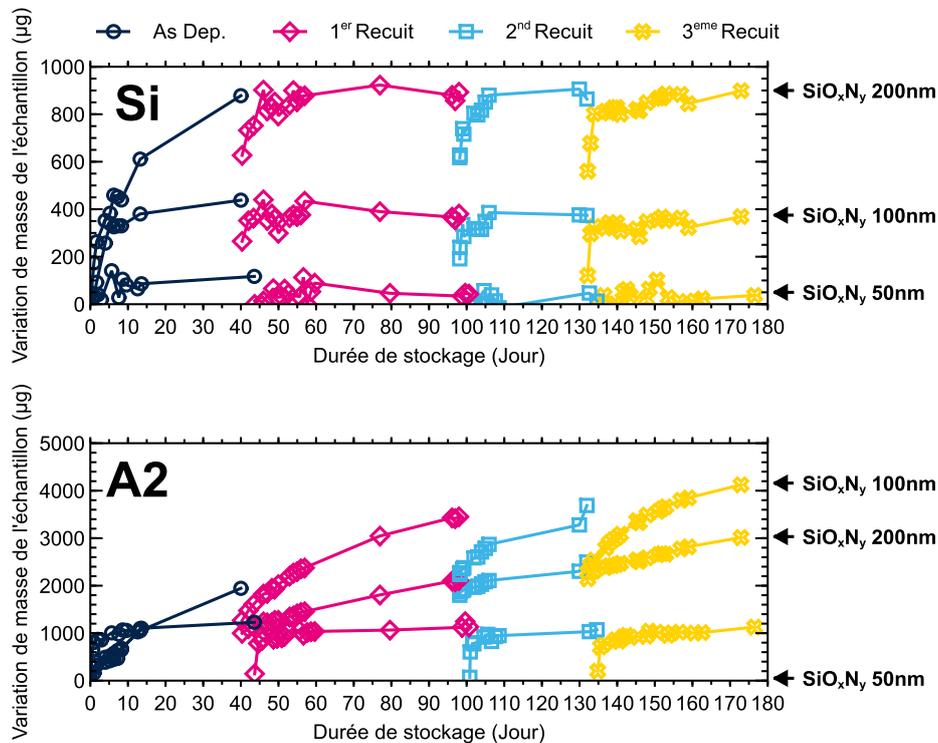


Figure 97 Variation de masse des échantillons après différents recuits pour un SiO_xN_y de différentes épaisseurs déposées directement sur Silicium ou sur une couche de résine A2

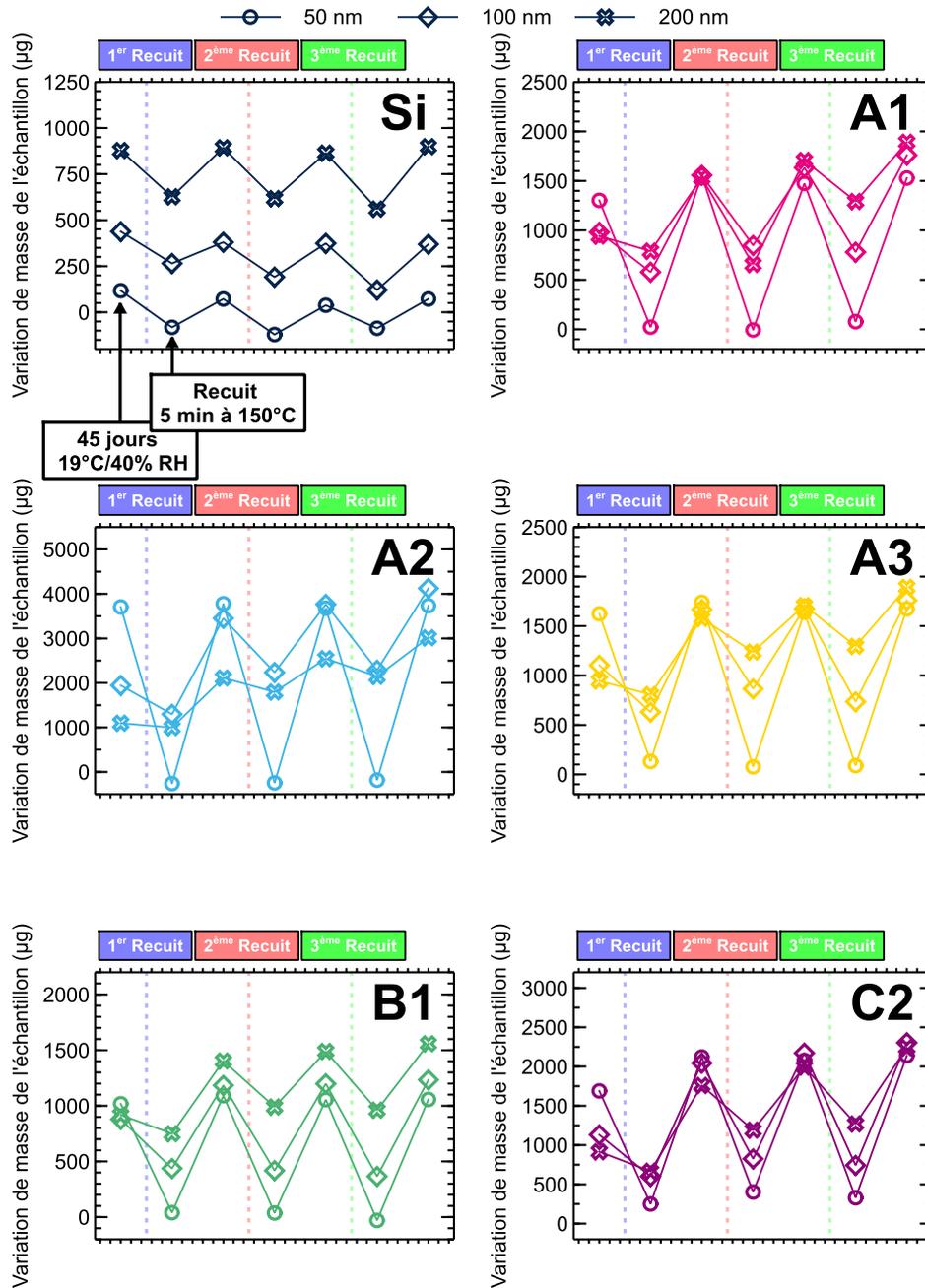


Figure 98 Suivi de masse des échantillons de SiO_xN_y déposés sur différents substrats. Des recuits réguliers (≈ 1 mois) sont représentés par des lignes discontinues (1^{er}, 2^{ème} et 3^{ème} Recuit).

Enfin, des caractérisations FTIR réalisées lors du dépôt des films minces sont comparées à des acquisitions après chaque recuit. La Figure 99 présente les spectres FTIR pour des échantillons composés de SiO_xN_y déposé sur Silicium ou sur résine A2. Après stockage et avant le 1^{er} recuit. Le pic d'absorbance correspondant au mode vibratoire « Stretching Si-O-Si A_{S_1} » (autour de 1060cm^{-1}) est plus intense, traduisant des changements du film diélectrique. Cependant, une mesure

directement après le 1er recuit ne montre pas de changement d'amplitude de ce pic. L'absence de changement coïncide avec les mesures de masses.

Une partie de l'eau absorbée par le film participe donc à des réactions chimiques locales qui modifient la composition du film mince pendant son stockage (formation de Si-OH : Phénomène irréversible). L'eau absorbée en excès est-elle libre d'être désorbée lors du recuit (Phénomène réversible) sans que l'apport d'énergie thermique par le recuit ne provoque de changement chimique dans le diélectrique.

Les mêmes observations sont faites pour les échantillons SiO_xN_y -Si et SiO_xN_y -résine A2 ainsi que pour les autres échantillons déposés sur A1, A3, B1 et C2.

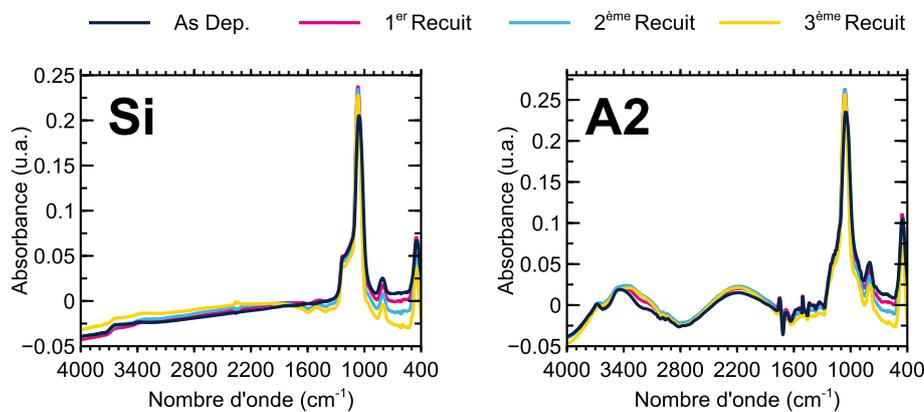


Figure 99 Spectre FTIR des échantillons de diélectrique déposés sur Silicium et résine A2 après 1 mois en atmosphère salle-blanche (19°C/40% RH) et après recuits successifs après 1, 2 et 3 mois de stockage

CAS DU « SiO_x NON HERMETIQUE » :

Des mesures complémentaires sont réalisées sur des films minces « **SiO_x non hermétique** » de 50, 100 et 200 nm déposés sur les mêmes substrats. Il est observé les mêmes tendances que pour les échantillons de SiO_xN_y : [Figure 100](#).

Comme pour les échantillons de SiO_xN_y , les échantillons SiO_x voient leur masse augmenter pendant le stockage en salle blanche (19°C/40% RH.) et leur masse diminue avec le recuit.

Contrairement aux échantillons de SiO_xN_y , les échantillons de SiO_x , pour tous les échantillons plus le film diélectrique est épais, plus la prise en masse est importante et les échantillons déposés sur résine se comportent de la même manière que ceux déposés directement sur silicium. La reprise en masse après recuit diminue avec l'accumulation du nombre de recuit. Le diélectrique semble donc évoluer sous l'effet d'un budget thermique modéré (5min. à 150°C).

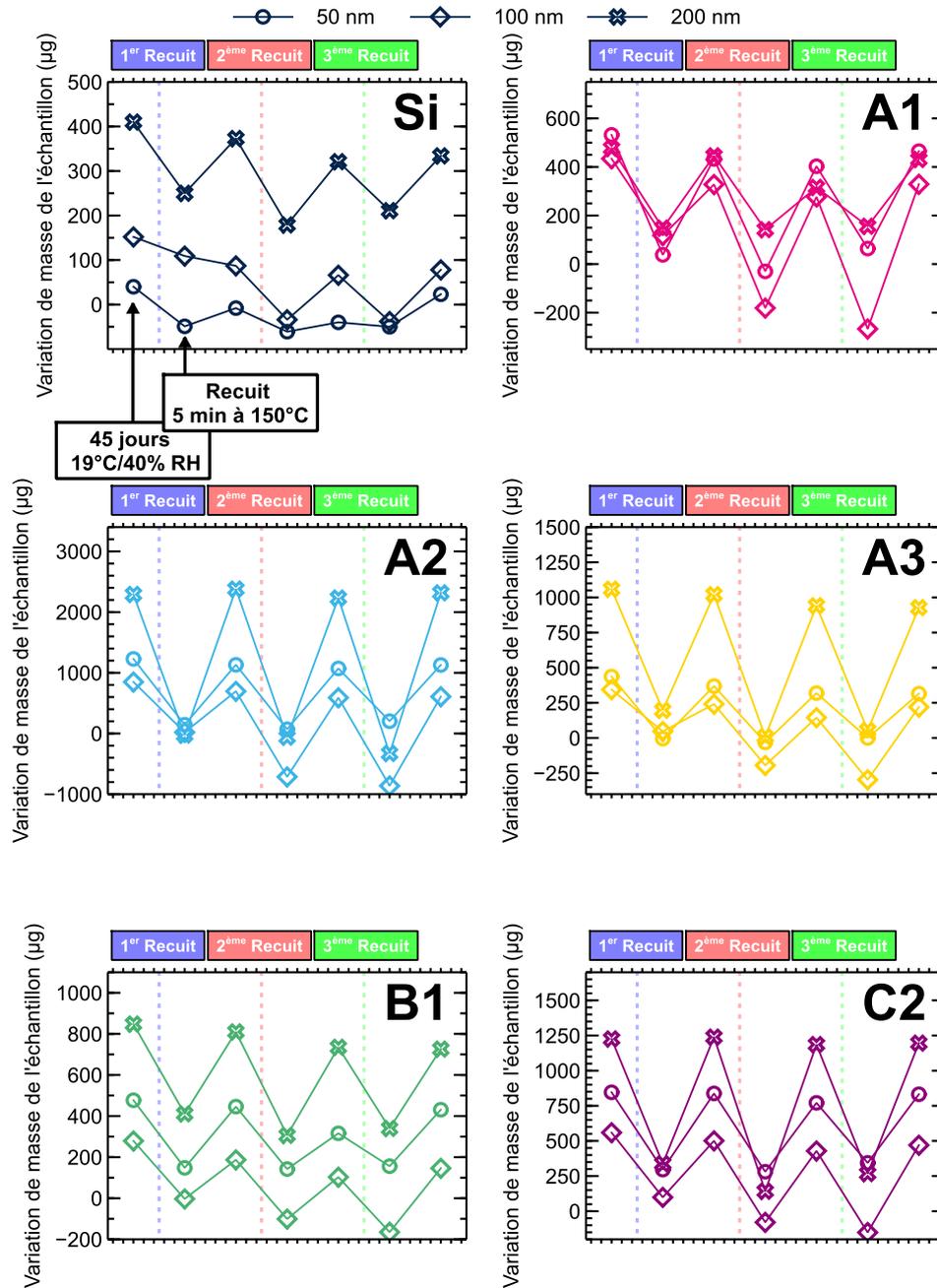


Figure 100 Suivi de masse des échantillons de SiO_x déposés sur différents substrats. Des recuits réguliers (≈1 mois) sont représentés par des lignes discontinues (1^{er}, 2^{ème} et 3^{ème} Recuit).

Suivi de masse : La masse des échantillons s'accroît plus fortement lorsque le diélectrique est déposé sur résine. Elle décroît légèrement lors du recuit, ce qui est due à la désorption d'humidité. Les échantillons SiO_xN_y déposé sur résine se comportent différemment des échantillons déposés sur silicium. Quand ceux de SiO_x « non hermétique » ont le même comportement.

Suivi du rayon de courbure : Les mesures confirment l'absorption et la désorption d'humidité

FTIR : Les films évoluent après stockage, malgré la désorption d'eau lors du recuit, des changements irréversibles persistent. La nature du diélectrique joue donc un rôle dans la capacité de l'ensemble diélectrique-résine à absorber l'humidité.

d. Optimisation des propriétés barrières du film diélectrique

(d.1) Variation des paramètres du procédé de dépôt

Hypothèse : Il est possible de limiter l'absorption d'humidité dans le film diélectrique en modifiant les paramètres de son procédé de dépôt

Comme précédemment, un SiO_xN_y de 200nm d'épaisseur est déposé directement sur silicium (Si) ou sur une couche de résine : A1, A2, A3, B1, C1 ou C2. L'effet des variations des paramètres de dépôt sur la prise en masse et la diminution du rayon de courbure des échantillons après 14 jours de stockage en salle blanche (19°C/40% RH.) est présenté [Figure 101](#) et [Figure 102](#). Les paramètres suivants sont investigués : Débits de réactifs gazeux (N_2O , NH_3 , SiH_4 et He) ; puissance délivrée par le générateur haute fréquence (HFRF) et ajout de basse fréquence par un second générateur (LFRF) ; espacement entre les électrodes ; durée du pré-traitement plasma N_2O .

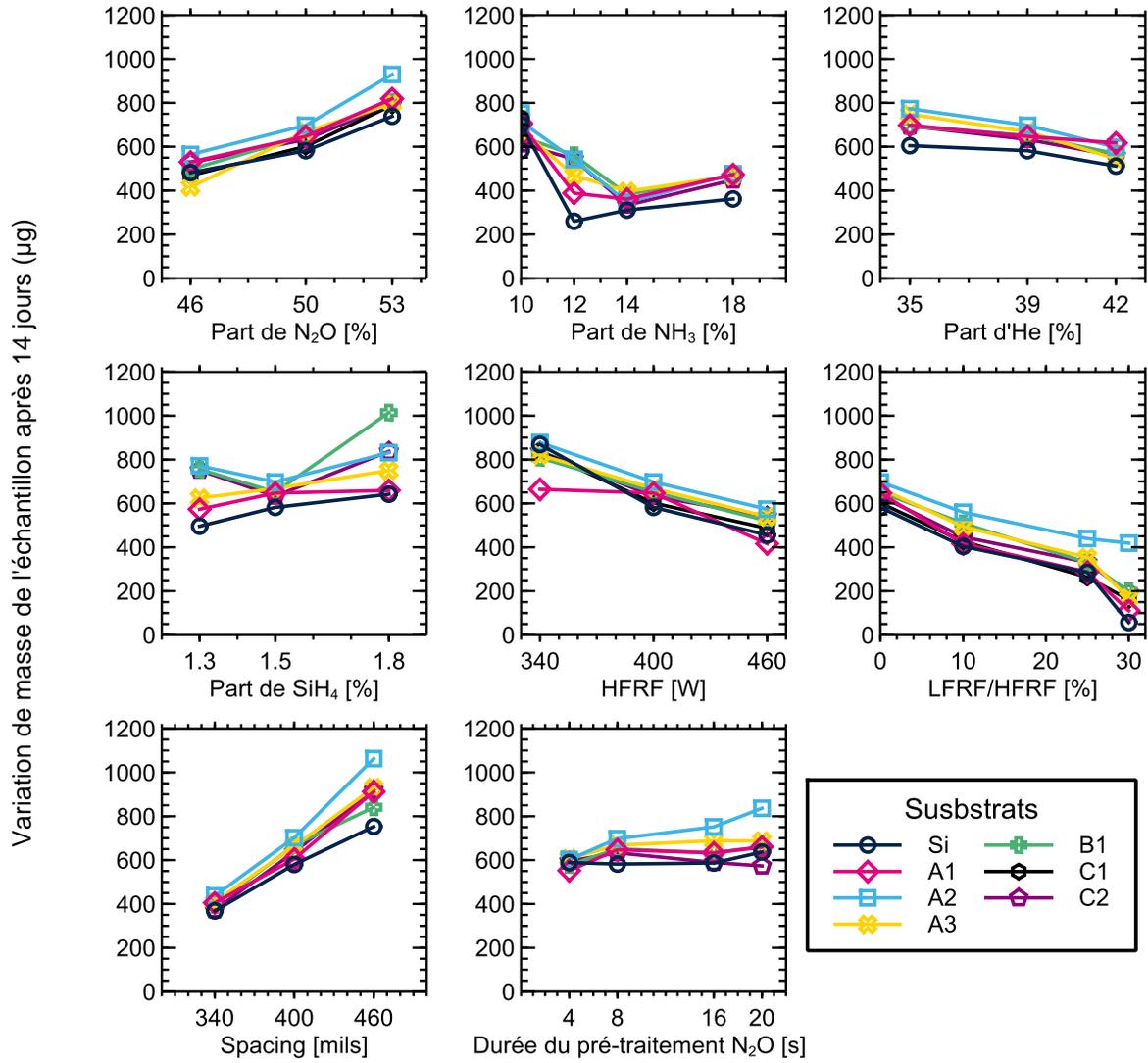


Figure 101 Evolution de la masse des échantillons après 14 jours en fonction des paramètres de dépôt et du type de substrat

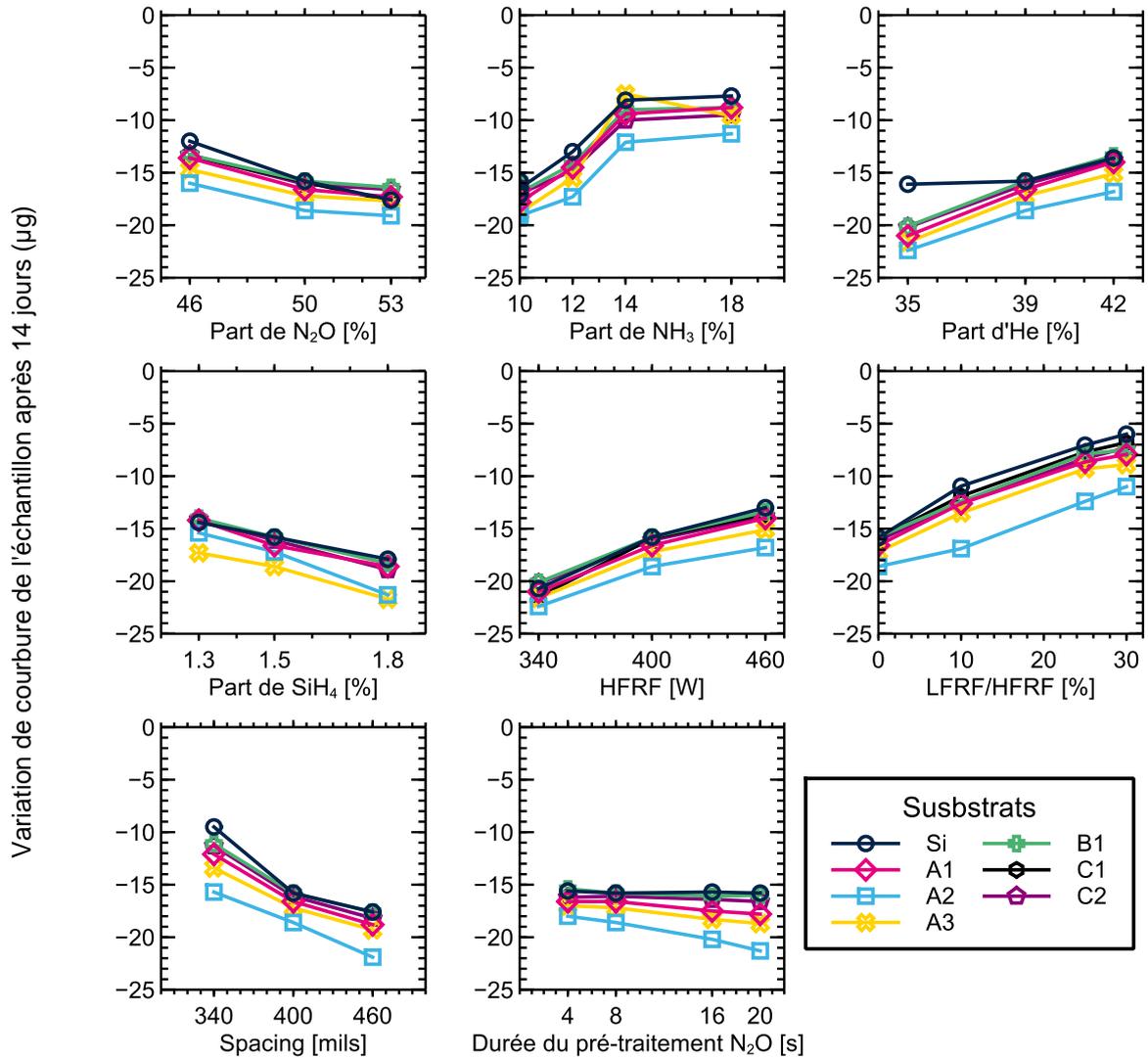


Figure 102 Evolution de la courbure des échantillons après 14 jours en fonction des paramètres de dépôt et du type de substrat

Les tendances suivantes sont observées :

- Une part de N_2O plus grande entraîne des plus fortes variations de masse et de courbure après 14 jours. Les spectres FTIR pour un SiO_xN_y déposé pour différentes proportions de N_2O sont présentés Figure 103. On observe une diminution de l'amplitude du pic relatif aux liaisons -NH (autour de 3400cm^{-1}) et dans le même temps une augmentation du pic relatif aux liaisons -OH (entre 3600cm^{-1} et 3700cm^{-1}). Les variations sont donc expliquées par la formation de plus nombreuses liaisons Si-O au détriment des liaisons Si-N lors de la synthèse le matériau, il en résulte une porosité plus importante dans le film mince, qui est donc apte à absorber plus d'humidité.

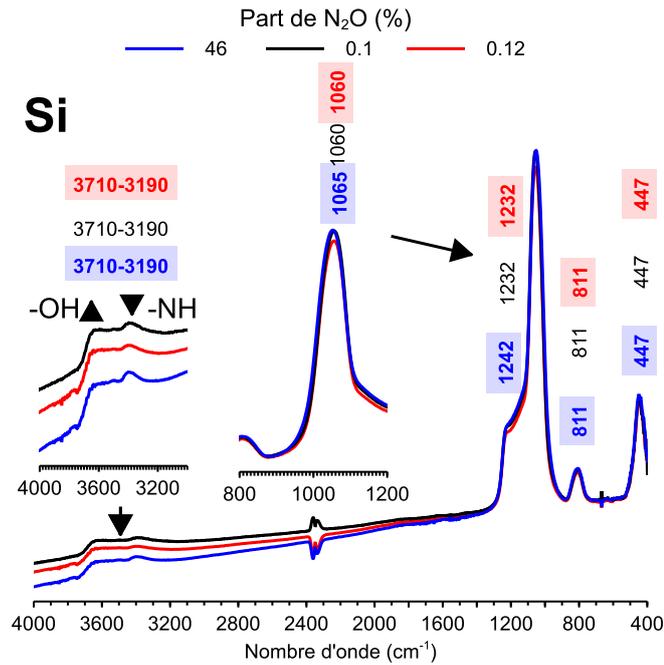


Figure 103 Spectre FTIR pour un film de SiO_xN_y déposé sur silicium avec différentes parts de N_2O

- Une part de NH_3 plus grande entraîne des plus faibles variations de masse et de courbure après 14 jours. Cependant un pourcentage trop important dans le mélange gazeux résulte en un film plus sensible à l'humidité. Les spectres FTIR pour un SiO_xN_y déposé pour différentes proportions de NH_3 sont présentés Figure 104.
- Une part trop importante d'hydrogène dans le film mince qui résulte en la formation de liaisons Si-NH (1554 cm^{-1} et $\approx 3300 \text{ cm}^{-1}$) augmentant le nombre de défauts dans le matériau qui sont des sites propices à l'absorption et à la diffusion d'humidité.

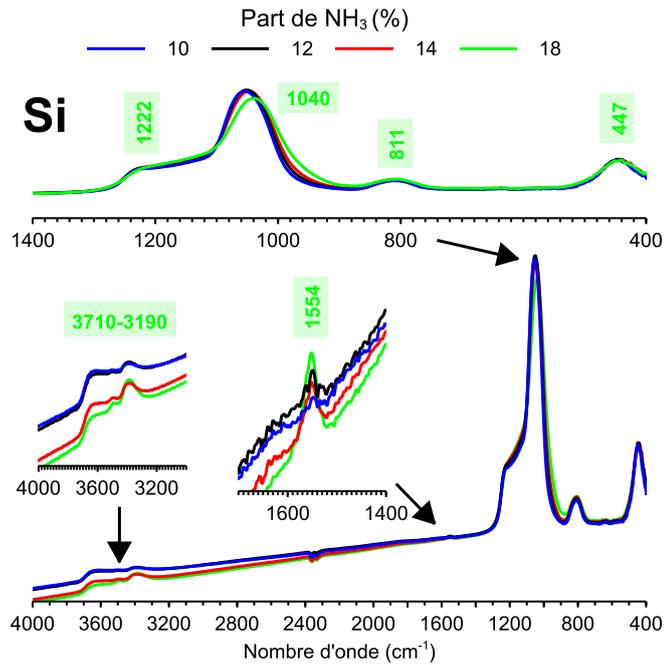


Figure 104 Spectre FTIR pour un film de SiO_xN_y déposé sur silicium avec différentes parts de NH_3

- Augmenter la part d'He entraîne une densification du film diélectrique et ainsi de plus faibles variations de masse et courbure après 14 jours. L'effet est cependant limité.
- Augmenter la part de SiH_4 entraîne de plus fortes variations de masse et courbure après 14 jours. Ceci est expliqué par l'apport d'une trop grande quantité d'hydrogène par les précurseurs du dépôt. L'hydrogène piégée dans le film sous la forme de liaisons Si-OH ou Si-NH. Ces discontinuités dans la structure du diélectrique facilitent l'absorption et la diffusion d'humidité.
- Augmenter la puissance délivrée par le générateur haute fréquence (HFRF) entraîne de plus faibles variations de masse et courbure après 14 jours. Augmenter la puissance résulte en des films minces légèrement plus denses (Figure 105 HFRF).
- Ajouter une contribution basse-fréquence résulte en des variations plus modérées de masse et courbure après 14 jours. Contrairement à la haute fréquence, la basse fréquence augmente le bombardement ionique du substrat entraînant la formation d'un film mince plus dense (Figure 105 LFRF/HFRF). Ce paramètre est toutefois limité dans le cadre d'un circuit intégré où un trop fort bombardement ionique peut endommager les structures électriquement actives.

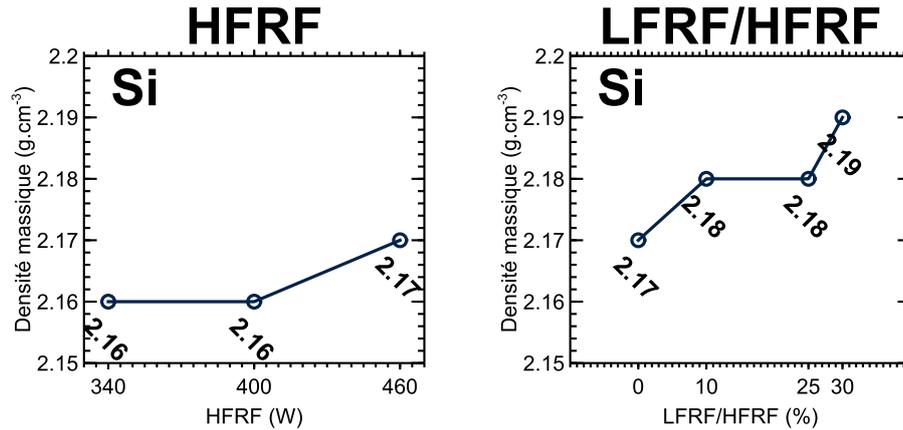


Figure 105 Densité massiques des films déposés pour différentes valeurs de puissance HFRF et ratios LFRF/HFRF

- Augmenter l'écart entre l'électrode supérieure et le substrat mène à de plus faibles variations de masse et courbure après 14 jours. L'effet observé est très important, plus l'écart est important, plus la densité massique du film mince diminue.
- La durée de pré-traitement par le plasma N_2O n'a pas d'effet pour le SiO_xN_y déposé directement sur silicium. A l'inverse, augmenter la durée de pré-traitement avant dépôt du diélectrique sur une couche de résine entraîne de plus fortes variations de masse et courbure après 14 jours. Ceci est-due à la modification des propriétés de surface de la résine qui influent sur les propriétés morphologiques du film diélectrique déposé à leur surface.

La fenêtre de process pour le SiO_xN_y montre un effet non négligeable des paramètres de dépôt sur l'absorption d'humidité dans les échantillons. Pour la majorité des paramètres de dépôt, on observe des tendances similaires indifféremment de la nature du substrat (Silicium ou couche de résine). Les paramètres de dépôt diminuant le plus fortement l'absorption d'humidité dans les échantillons sont : Les puissances délivrées par les générateurs haute-fréquence (HFRF) et basse-fréquence (LFRF) ainsi que la part de NH_3 dans le mélange gazeux. Des tendances liées aux substrats sont seulement observées lors de variation de la durée de pré-traitement du substrat. Ceci est expliqué par la modification de surfaces des résines proportionnellement à la durée d'exposition au plasma N_2O .

(d.2) Essais d'empilements complémentaires

Hypothèse : Il est possible de limiter l'absorption d'humidité dans le film diélectrique en modifiant l'empilement barrière

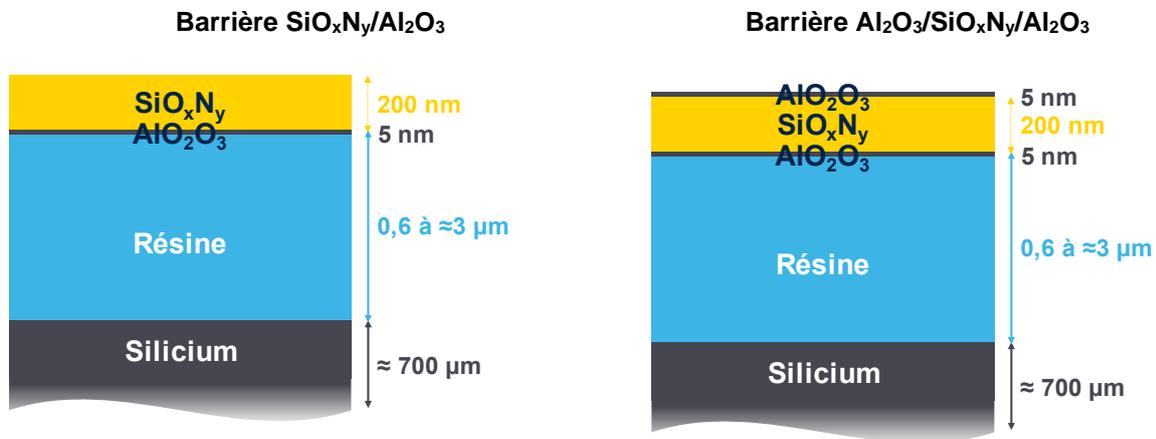


Figure 106 Schémas des échantillons intégrant de l' Al_2O_3

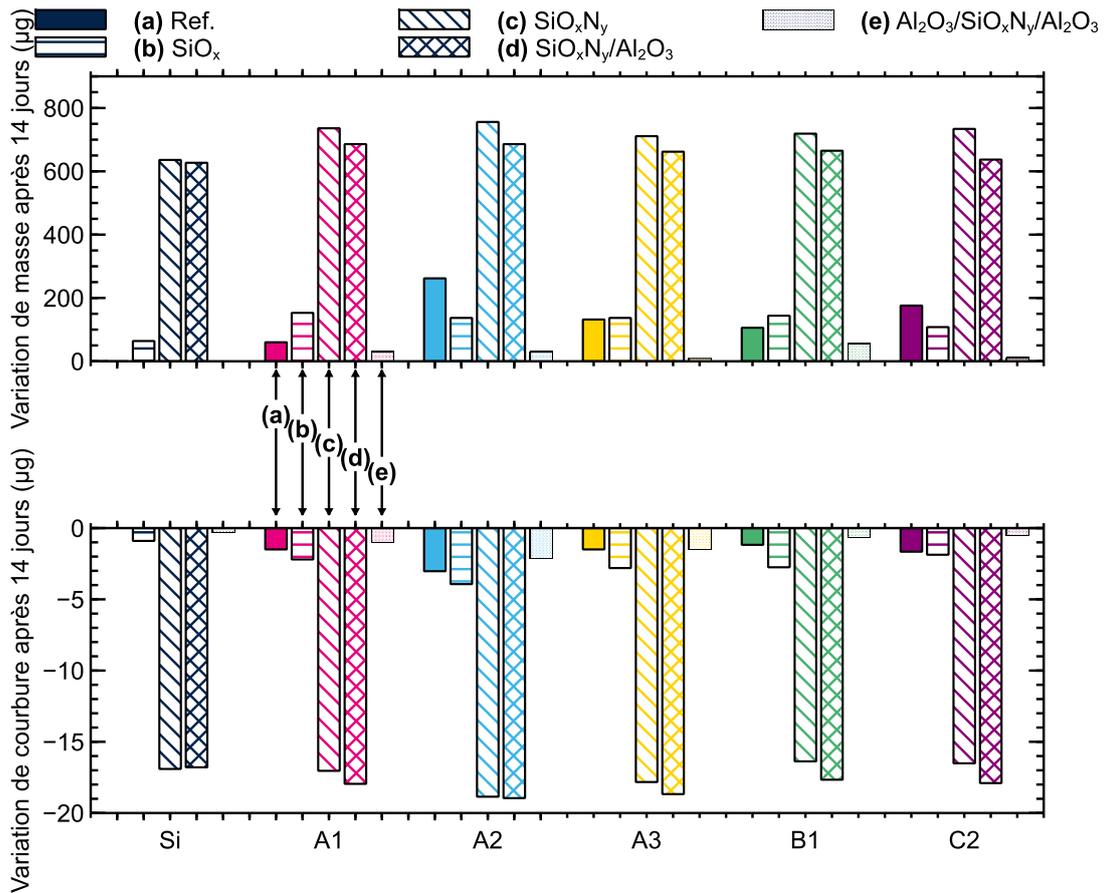
Dans cette partie, différents empilements barrières sont étudiés (Figure 106):

- Un film mince de SiO_xN_y (200nm) déposé par PECVD sur un film d' Al_2O_3 (5nm) déposé par ALD, l'ensemble déposé directement sur silicium ou sur une couche de résine A1, A2, A3, B1 et C2.
- Un film un film d' Al_2O_3 (5nm) déposé par ALD sur un film de SiO_xN_y (200nm) déposé par PECVD sur un film d' Al_2O_3 (5nm) déposé par ALD, l'ensemble déposé directement sur silicium ou sur une couche de résine A1, A2, A3, B1 et C2.

Après dépôt les échantillons sont conservés 14 jours en salle blanche ($19^\circ\text{C}/40\% \text{RH}$). La Figure 107 présente les variations de masse et courbure mesurées après stockage. Les échantillons intégrant un film d' Al_2O_3 entre la résine et le diélectrique subissent des variations de courbure et de masse similaire à des échantillons de SiO_xN_y déposés directement sur silicium ou résine.

Les échantillons intégrant un film d' Al_2O_3 en surface du SiO_xN_y sont les plus performants. Après 14 jours de stockage en atmosphère salle blanche ($19^\circ\text{C}/40\% \text{RH}$) ils présentent des variations de masse et courbure plus faibles que celles mesurées sur un film de SiO_x (réputé hermétique).

Différents empilements barrières sont comparés. Il apparaît que le dépôt d'un film d' Al_2O_3 très uniforme par ALD en surface de l'empilement améliore fortement les propriétés de résistance à l'humidité de la barrière. L'emploi de tels empilements barrières est toutefois limité à leurs propriétés mécaniques et optiques.



CONCLUSION

Ce chapitre a présenté le dépôt d'un film diélectrique (SiO_xN_y et SiO_x) sur des substrats de différentes natures chimiques : Silicium et résines polymères.

L'étude des séquences de dépôt d'un film diélectrique sur différents substrats a mis en évidence un lien entre la modification de la surface des résines polymères et les propriétés morphologiques du film de diélectrique. Aucune variation de stœchiométrie du film de diélectrique n'a pour autant été observée. Il en est de même pour l'interface diélectrique/résine polymère qui n'est pas diffuse.

Les caractérisations par XPS, FTIR et ToF-SIMS du film SiO_xN_y après vieillissement en atmosphère salle blanche (19°C/40% RH) montrent des variations de composition chimique des films en réaction à la prise d'humidité. Des mesures de réflectivité des neutrons sur un empilement SiO_xN_y-Résine A3 ont mis en évidence une diffusion de l'humidité à travers le diélectrique et son stockage à l'interface entre la résine et le diélectrique. A l'inverse, dans le cas d'un empilement SiO_x-Résine

A3, une plus faible quantité d'humidité est absorbée par le diélectrique et est principalement stockée en surface de la barrière, dans les premiers nanomètres du diélectrique.

Le suivi de la masse, de la courbure et du spectre FTIR des échantillons de diélectrique déposés sur silicium ou résine a mis en évidence une absorption plus importante d'humidité dans les échantillons de diélectrique déposés sur résine induisant des changements chimiques dans le film mince. Puis une étude de désorption par recuit a montré qu'une partie de l'humidité absorbée dans échantillon peut-être désorbée sous l'effet d'un budget thermique mais que les changements chimiques du diélectrique sont irréversibles.

Enfin, une étude sur les variations des paramètres de dépôt du SiO_xN_y et l'utilisation d'un matériau très uniforme en complément de la barrière diélectrique (Al_2O_3 déposé par ALD) permet de limiter l'absorption d'humidité dans l'échantillon.

CONCLUSION GENERALE

Ces travaux se sont intéressés à la compatibilité entre un matériau diélectrique et son substrat polymère, des matériaux couramment employés pour la fabrication des capteurs d'image CIS. Les diélectriques sont dans ce cas déposés par PECVD à 150°C.

1. LES RESINES

Bien que réalisée à température modérée, le dépôt est susceptible de modifier le substrat polymère (budget thermique, exposition des résines polymères à un plasma oxydant). Les substrats polymères présentés [Tableau 22](#) sont étudiés :

Résine	Nature	Épaisseur du film (nm)	Recuit
A1	Acrylique avec groupements époxy sur les chaînes latérales	≈1000	Basse température
A2		≈3000	Température modérée
A3		≈2000	Haute température
B1	Acrylique	≈600-800	Température modérée
C1	Poly-hydroxystyrène (PHS)	≈800	Température modérée
C2		≈1200	

Tableau 22 Détail des couches de résines caractérisées

Dans un premier temps, la caractérisation des substrats polymères avant et après exposition à un plasma oxydant N₂O ont permis de mettre en évidence des évolutions des propriétés physico-chimiques des polymères :

- Des caractérisations par spectroscopie infrarouge (FTIR) ont mis en évidence la consommation variable de la couche de résine par le plasma et l'absence de changement chimique en volume des couches de résines.
- Des mesures de masse confirment la consommation d'une partie de la couche résine par le plasma proportionnellement à la durée d'exposition.
- En outre, des changements chimiques et morphologiques en surface des résines ont été révélés par des caractérisation XPS et AFM. L'amplitude de ces changements est toutefois indépendante de la durée d'exposition au plasma ([Tableau 23](#)).

Avant exposition au plasma N ₂ O		Après exposition au plasma N ₂ O			
Prise en humidité		FTIR	XPS	Evolution de la masse	AFM
A1	Modérée	Consommation de résine / pas de changement de composition en volume	-	-	-
A2	Modérée		-	-	-
A3	Importante		Apport d'oxygène et d'azote en surface	Forte diminution de la masse	Forte rugosification
B1	Modérée			Forte diminution de la masse	Rugosification modérée
C2	Importante			Faible diminution de la masse	Faible rugosification

Tableau 23 Effet de l'exposition directe des échantillons de résine au plasma N₂O et observations pour les différentes caractérisations

Dans un second temps, le développement des protocoles de caractérisation à température ambiante par APiC et nano-indentation du module élastique des polymères et leur utilisation sur une rampe de température montrent une évolution des films de polymères entre la température ambiante (19°C) et les températures maximales de 150°C pour l'APiC et de 190°C pour la nanoindentation. Le suivi des propriétés des couches de résines lors de la montée en température montre un ramollissement des polymères. Pour la résine B1, un changement de phase (transition vitreuse) a été relevé autour de 80°C et montre les limitations de la technique de nanoindentation dans ce domaine. Des mesures d'ellipsométrie en température nécessaire à l'exploitation des données APiC ont montré une évolution variable des polymères lors de la rampe de température. Ces variations sont expliquées par une possible réticulation partielle des polymères avant caractérisation. La rampe de température mène alors à une sur-réticulation des échantillons et donc à une variation des propriétés optiques du matériau au cours de la mesure (indice de réfraction et coefficient d'extinction) (Tableau 24).

E par APiC		E par Nano-indentation	n par Ellipsométrie
A1	Modérée	-	Forte évolution
A2	Modérée	-	Forte évolution
A3	Modérée	Modérée	Evolution modérée
B1	Importante	Transition vitreuse entre 80°C et 90°C	Forte évolution
C2	Modérée	Modérée – limitée par l'épaisseur des films	Absence d'évolution

Tableau 24 Evolution des polymères lors de la rampe de température 19°C-150°C/190°C

2. LE DIELECTRIQUE

Par la suite, l'impact des changements chimiques et morphologiques, observés sur les substrats polymères, sur les propriétés du diélectrique déposé à leur surface a été étudié. Des caractérisations FTIR et AFM ont montrés des variations de morphologie des films minces en fonction du type de substrat. Un suivi de la masse et de la courbure des échantillons lors de leur stockage en salle blanche (19°C/40% RH.) montre une corrélation entre microstructure du diélectrique et sensibilité à l'humidité ambiante.

Des caractérisations XPS et ToF-SIMS après dépôt n'ont pas montrés de différence de composition chimique entre le diélectrique déposé sur silicium et celui déposé sur résine. La dégradation du substrat polymère par le plasma PECVD n'influence donc pas la composition chimique de la couche de diélectrique.

Après un long stockage en salle blanche (6 mois à 19°C/40% RH.), des caractérisations XPS et ToF-SIMS ont révélés des changements légers dans la composition du film diélectrique attribué à la diffusion d'humidité dans le film diélectrique. De plus, l'interface entre diélectrique et la résine présente une part d'hydrogène plus importante. Des caractérisations par réflectométrie neutron, montrent l'absorption d'humidité dans l'ensemble du diélectrique et son accumulation à l'interface diélectrique/résine confirmant les résultats XPS et ToF-SIMS.

Ensuite, une fenêtre de process pour le dépôt du SiO_xN_y , est réalisée, le but étant d'établir un lien entre la variation des paramètres process et l'absorption d'humidité dans le film mince. Cette étude a mis en évidence l'importance de certains paramètres : Puissance et fréquence des

générateurs, ratio de N_2O et NH_3 dans le mélange gazeux. De plus un pré-traitement par le plasma oxydant des résines trop long diminue les propriétés barrière du diélectrique.

Enfin, des barrières couplant un SiO_xN_y à une fine couche d' Al_2O_3 déposée par ALD apparaissent comme une alternative prometteuse en réduisant considérablement l'absorption d'humidité ambiante dans l'empilement.

3. RECOMMANDATIONS

Les recommandations suivantes sont énonçables :

- La sensibilité de la résine microlentille au plasma oxydant utilisé en PECVD doit toujours être étudiée.
- Malgré leurs compositions chimiques proches, les résines du fournisseur A (A1, A2 et A3) réagissent de manière différente à l'exposition au plasma. La résine A2 montre une forte sensibilité au plasma quand les résines A1 et A3 sont moins sensibles. La résine B1 est modérément affectée par l'exposition au plasma oxydant. Les résines du fournisseur C (C1 et C2) sont faiblement affectées par l'exposition au plasma oxydant. Les résines C sont donc les plus compatibles avec le dépôt de diélectrique par PECVD employé à STMicroelectronics.

4. CRITIQUES ET SUITE DES TRAVAUX

Les critiques suivantes ont pour but d'orienter de possibles travaux complémentaires ces matériaux et empilements :

- La caractérisation de résines en température par acoustique picoseconde colorée (APiC) n'a pas permis de mettre en évidence une transition vitreuse pour la résine B1 quand la nanoindentation montre une transition vitreuse autour de $80^\circ C$ (température indiquée par le fournisseur de la résine B1). Des doutes sur la température de l'échantillon en APiC subsistent encore à la rédaction de ce manuscrit. Le montage en température disponible à l'IEMN ne permet pas de mesurer la température de l'échantillon mais seulement la température du porte-échantillon chauffant. De plus les caractérisations APiC sont limitées à la connaissance de nombreux paramètres : indice de réfraction, densité massique et coefficient de Poisson du matériau (dont la valeur a été fixée à 0.3 pour les polymères dans ces travaux).
- La caractérisation des résines par nano-indentation est limitée par de nombreux paramètres : contamination de pointe, épaisseur de la couche de polymère (contribution du substrat) et transition vitreuse.

- L'ellipsométrie en température montre des changements non-réversibles des propriétés optiques des résines après la montée en température. Posant la question de la qualité de la réticulation de certains substrats polymères et de leur possible évolution lors des caractérisations en température.
- La caractérisation des diélectriques n'a été réalisée qu'en atmosphère salle blanche (19°C/40% RH). Une étude complémentaire par des « vieillissements » accélérés en étuve (HAST, HST...) est à considérer.
- Le suivi de la prise en masse des échantillons, ne permet pas d'évaluer la quantité d'eau traversant la barrière. Contrairement aux exemples de l'électronique organique (Diélectrique sur un film de polymère sans substrat rigide), ici les échantillons sont toujours préparés sur un substrat silicium rendant impossible la mesure de perméation au travers de celui-ci.
- Aucune caractérisation mécanique des barrières diélectriques associée au film d' Al_2O_3 n'a été menée. Malgré la bonne performance de l'ensemble, il n'est pas possible pour le moment de conclure sur la tenue mécanique de l'empilement en température et donc sur une possible intégration dans les capteurs d'STMicroelectronics.

Ces travaux sont poursuivis dans deux sujets de thèse, visant à caractériser les matériaux polymères en température :

- Par des méthodes de mesure de rayon de courbure « Développement d'une méthode innovante de détermination des propriétés thermomécaniques des couches minces. Application à l'intégration de dispositifs imageurs » / Benjamin VAVRILLE
- Et par nanoindentation : « Etude des propriétés mécaniques et fiabilisation d'un empilement diélectrique sur résine organique pour des applications imageurs » / Marina MELO DE LIMA.

Résumé

Les capteurs d'image CMOS intègrent des matrices de microlentilles permettant d'accroître leur rendement. Ces microlentilles polymères sont recouvertes d'un diélectrique transparent (Oxyde ou Oxy-nitride de Silicium) déposé par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma. Dans ces puces, le défi principal est de faire cohabiter un matériau polymère s'expandant aisément lors de la montée en température et un diélectrique dont les propriétés ne varient que peu avec la température. Cette cohabitation doit se faire aussi bien lors de la fabrication du capteur que durant toute la durée d'utilisation du capteur d'image. L'objectif de ce travail est d'étudier la compatibilité entre différentes résines polymères et le diélectrique d'encapsulation utilisés dans les puces d'STMicronics. Pour cela, les propriétés mécaniques en température de différentes résines ont été caractérisées. Dans le but d'étudier la dégradation des polymères dans un plasma oxydant leurs propriétés chimiques ont été étudiées après exposition au plasma utilisé pour le dépôt du diélectrique d'encapsulation. Les propriétés du diélectrique d'encapsulation ont de même été mesurées après dépôt sur différentes résines et un lien entre la modification du substrat polymère et les propriétés du diélectrique a été observée. Enfin, une étude de l'influence des paramètres de dépôt du matériau diélectrique a permis d'émettre des recommandations.

Abstract

CMOS image sensors include microlens arrays to increase their efficiency. These polymer microlenses are coated with a transparent dielectric (Silicon Oxide or Silicon Oxide Nitride) deposited by plasma-assisted chemical vapour deposition. In these devices, the main challenge is to bring together a polymer material that expands easily as the temperature rises and a dielectric whose properties vary slightly with temperature. This combination must be achieved both during the subsequent manufacture of the sensor and throughout the entire service life of the image sensor. The aim of this work is to study the compatibility between different polymer resists and the encapsulation dielectric used in STMicronics chips. To this end, the mechanical properties at temperature of different resins were characterised. In order to study the degradation of the polymers in an oxidising plasma, their chemical properties were studied after exposure to the plasma used to deposit the encapsulation dielectric. The properties of the encapsulating dielectric were also measured after deposition on different resins, and a link between the degradation of the polymer substrate and the properties of the dielectric has been demonstrated. Finally, a study of the influence of dielectric material deposition parameters led to recommendations.