



HAL
open science

Etude mécanique des films de nitrure de silicium fortement contraints utilisés pour augmenter les performances des transistors CMOS

G. Raymond

► **To cite this version:**

G. Raymond. Etude mécanique des films de nitrure de silicium fortement contraints utilisés pour augmenter les performances des transistors CMOS. Physique [physics]. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2009. Français. NNT: . tel-00520427

HAL Id: tel-00520427

<https://theses.hal.science/tel-00520427>

Submitted on 23 Sep 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

N° attribué par la bibliothèque

□□□□□□□□□□

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'Institut polytechnique de Grenoble

Spécialité : « Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie »

préparée au laboratoire Science et Ingénierie des Matériaux et Procèdes

dans le cadre de **l'Ecole Doctorale** « *Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement,
Energétique, Procèdes, Production* »

présentée et soutenue publiquement

par

Gaëtan RAYMOND

le 9 décembre 2009

***Etude mécanique des films de nitrure de silicium fortement
contraints utilisés pour augmenter les performances des transistors CMOS***

***Muriel Braccini
Fabien Volpi
Pierre Morin***

JURY

M. Daniel BELLET, Président
M. Olivier THOMAS, Rapporteur
Mme. Marie-Paule BESLAND, Rapporteur
Mme. Muriel BRACCINI, Directeur de thèse
M. Fabien VOLPI, Co-directeur de thèse
M. Pierre MORIN, Encadrant industriel
M. Arnaud DEVOS, Examineur
M. Vincent JOUSSEAUME, Examineur
M. Eric LE BOURHIS, Examineur

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été mené à Crolles au sein de ST Microelectronics. Il a été réalisé en collaboration avec le laboratoire Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés.

Je voudrais tout d'abord remercier Kathy Barla puis Graeme Wyborn, responsables du groupe FEOL Process Development de ST Microelectronics, Arnoud Fortuin puis Laurent Frioulaud, responsables du groupe TT R&D, pour m'avoir accueilli dans leurs services et pour m'avoir ainsi permis de mener à bien ce travail de recherche.

Je tiens à remercier mes encadrants de thèse, Pierre Morin avec qui j'ai passé 90% du temps pour sa passion pour la science et le sujet, Muriel Braccini pour le côté théorique et sa rigueur et Fabien Volpi pour son regard extérieur souvent très utile; un grand merci à eux pour leur patience. Il y a bien sûr toute l'équipe de l'atelier TT de ST Microelectronics qui m'a permis d'acquérir de la confiance dans le sujet notamment lors de discussions enrichissantes pendant mes présentations lors des weekly. Un grand merci aussi à Elise Lafosse et Daniel Benoit pour les dépôts des films ainsi que pour leur aide précieuse pour la compréhension de certains phénomènes liés à la technique de dépôt. Des mesures de nanoindentation ont été effectuées par Jean-Pierre Gonchond, un grand merci à lui ainsi qu'au groupe de caractérisation pour les mesures SEM, TEM et autres. Je tiens à remercier tout particulièrement Arnaud Devos pour les mesures d'acoustique picoseconde, sans qui cette thèse n'aurait pas eu la même direction ni la même qualité.

Je finirais par remercier mes parents, sans qui je n'aurais jamais fait de telles études, merci pour leurs soutiens.

Sommaire

1	Chapitre 1 : Introduction.....	9
1.1	Introduction générale	10
1.2	Le nitrure de silicium amorphe	11
1.2.1	<i>Composition du nitrure de silicium amorphe</i>	11
1.2.2	<i>Propriétés du nitrure de silicium amorphe</i>	12
1.3	La couche d'arrêt de gravure (CESL)	14
1.3.1	<i>Fonctions du CESL</i>	15
1.4	Etat de l'art sur les méthodes utilisées pour l'ingénierie des contraintes	18
1.5	Description de l'étude	20
2	Chapitre 2 : Méthodes expérimentales.....	23
2.1	Introduction : Chapitre 2	24
2.2	Technique de dépôt PECVD	24
2.2.1	<i>Films multicouches en tension</i>	26
2.2.2	<i>Films en compression</i>	29
2.2.3	<i>Origine des contraintes</i>	29
2.2.3.1	La contrainte intrinsèque :	31
2.2.3.2	La contrainte thermoélastique :	32
2.3	Techniques de caractérisation physico-chimique	33
2.3.1	<i>Ellipsométrie spectroscopique</i>	34
2.3.2	<i>Micro-balance</i>	37
2.3.3	<i>Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier</i>	39
2.3.4	<i>Conclusion sur les caractérisations physico-chimiques</i>	42
2.4	Techniques de caractérisation mécanique	43
2.4.1	<i>Mesure de la contrainte interne</i>	43
2.4.2	<i>Nanoindentation</i>	47
2.4.2.1	Principe	47
2.4.2.2	Appareillage	48
2.4.2.3	Méthodes d'analyse	51
2.4.2.3.1	Formalisme de Sneddon	51
2.4.2.3.2	Détermination de l'aire de contact	53
2.4.2.4	Mesures sur films minces	58
2.4.2.4.1	Mesure continue de la rigidité de contact	58
2.4.2.4.2	Influence du substrat	59
2.4.2.4.3	Extrapolation des mesures	61
2.4.2.5	Résultats expérimentaux	63
2.4.2.5.1	Analyse d'un échantillon de silicium (100)	63
2.4.2.5.2	Analyse des échantillons de SiN	66
2.4.2.5.3	Evaluation de l'effet de substrat	69
2.4.2.6	Nanoindentation : conclusion.	73
2.4.3	<i>Acoustique picoseconde</i>	74
2.4.3.1	Détermination du module de Young	77

3 Chapitre 3 : Effet de l'hydrogène sur le comportement élastique des films SiN

79

3.1	Introduction : Chapitre 3	80
3.2	Glossaire	81
3.3	Description des films étudiés	82
3.4	Modèles reliant le module de Young à la densité	84
3.4.1	Modèles issus de simulations numériques :	84
3.4.2	Modèles issus de démarches expérimentales :	86
3.5	Effet de l'hydrogène à travers la densité	88
3.5.1	Détermination du rayon d'encombrement d'un atome d'hydrogène	90
3.5.2	Porosité du film	92
3.5.3	Module de Young	93
3.5.4	Conclusion	96
3.6	Modèle type matériau composite matrice poreuse + "inclusions" hydrogène	97
3.6.1	Détermination de la densité de la matrice poreuse	98
3.6.2	Influence de l'hydrogène sur le module de Young	100
3.6.2.1	Effet de l'hydrogène sur le module de Young des films en tension	101
3.6.2.2	Effet de l'hydrogène sur le module de Young des films en compression	103
3.6.2.3	Module de Young du film avec prise en compte de l'hydrogène	104
3.6.3	Résumé de la démarche	105
3.7	Conclusion : Chapitre 3	106

4 Chapitre 4 : Etude physico-chimique du traitement plasma des films

multicouches en tension 107

4.1	Introduction : Chapitre 4	108
4.2	Etude physico-chimique du traitement plasma des films multicouches en tension	109
4.2.1	Modification de l'épaisseur des couches élémentaires	109
4.2.1.1	Contrainte	112
4.2.1.2	Densité	113
4.2.1.3	Composition chimique	114
4.2.2	Modification du temps de traitement plasma des couches élémentaires	118
4.2.2.1	Contrainte	120
4.2.2.2	Densité	121
4.2.2.3	Composition chimique	122
4.3	Modélisation d'une couche élémentaire par un bi-couche	126
4.3.1	Composition d'une couche élémentaire	127
4.3.2	Modélisation à temps de traitement fixé.	129
4.3.2.1	Modélisation de la concentration d'atomes d'hydrogène	130
4.3.2.2	Modélisation de la concentration des liaisons Si-N	131
4.3.2.3	Modélisation de la densité	132
4.3.2.4	Modélisation de la contrainte	133
4.4	Modélisations cinétiques du traitement plasma	135
4.4.1	Rappel des résultats	135
4.4.2	Modèle physico-chimique qualitatif	137
4.4.3	Modèle physico-chimique cinétique	140
4.5	Conclusion : Chapitre 4	151

5 Chapitre 5 : Etude mécano-chimique du traitement plasma des films multicouches en tension	153
5.1 Introduction.....	154
5.2 Indentation d'un matériau isotrope transverse.....	156
5.3 Résultats et discussion	161
5.3.1 <i>Modules élastique dans le plan pour des films multicouches en tension.....</i>	162
5.3.2 <i>Comportement mécanique des films multicouches en tension.....</i>	163
5.3.2.1 Modification de l'épaisseur des couches élémentaires	163
5.3.2.2 Modification du temps de traitement plasma des couches élémentaires	166
5.4 Influence des paramètres physico-chimiques sur l'anisotropie.	168
5.5 Modèle mécano-chimique qualitatif du traitement plasma.....	175
5.6 Conclusion : Chapitre 5	177
Conclusion générale.....	179
Perspectives.....	182
Références bibliographiques	185
Résumé	202
Abstract	202

1 Chapitre 1 : Introduction

1.1 Introduction générale

De nombreux travaux sont réalisés aujourd'hui pour introduire des contraintes mécaniques dans le canal des transistors [Gha03, Cha05, Gui, Mon05, Dur04, Ota02], ceci dans le but d'améliorer la mobilité des porteurs et donc les performances du transistor [Moh05]. Parmi toutes les solutions mises en œuvre ou en cours de développement, le film de nitrure de silicium contraint déposé sur le transistor est la technique la plus courante [Ort04, Shi01]. Un besoin incessant d'augmenter les performances des transistors a nourri de nombreuses études à ce sujet.

Une première étape a été franchie puisque le nœud technologique 90nm intègre un film de nitrure de silicium en tension déposée sur les transistors pour améliorer ses performances [Pid04]. En parallèle, un effort important est réalisé pour produire des nitrures de silicium pouvant générer de plus en plus de contraintes dans le canal (Figure I.6) [Bel08, Got04]. Cette thèse permet de mettre en évidence et d'étudier les propriétés physico-chimiques et mécaniques des nitrures de silicium qui permettent de générer les contraintes les plus élevées dans le canal des transistors.

Il a été démontré que la contrainte résiduelle de ces films est le facteur principal de l'augmentation de la performance [Pay06] mais les expériences réalisées au sein de ST Microelectronics montrent que d'autres propriétés ne sont sûrement pas négligeables. Par exemple, des observations montrent que la morphologie des nitrures est également un facteur crucial et que l'augmentation de la contrainte ne permet pas dans tous les cas d'augmenter les performances [Fis96, Ito00]. Nous avons complété ces études, notamment en étudiant l'influence des paramètres physico-chimiques et mécaniques des nitrures de silicium sur la contrainte obtenue. Pour ce faire, des études parallèles ont été menées, caractérisations physico-chimiques et caractérisations mécaniques des matériaux (composition chimique, contrainte, module de Young, dureté, ...).

Une autre partie concerne la synthèse des films de nitrure de silicium en tant que générateur de contrainte. Pour optimiser ces matériaux et au final les gains de performance, il est nécessaire d'étudier les mécanismes mis en jeu lors de l'élaboration des couches de nitrure en compression et en tension (ces dernières recevant un traitement plasma spécifique).

Ce chapitre d'introduction présente le matériau étudié dans une première partie. Puis dans une seconde partie présente le cadre de son application. La dernière partie est consacrée à la description du travail rapporté dans ce manuscrit.

1.2 Le nitrure de silicium amorphe

Le matériau étudié est le nitrure de silicium amorphe. Il a été choisi pour sa composition et ses propriétés spécifiques détaillées respectivement dans la première et deuxième section de cette partie.

1.2.1 *Composition du nitrure de silicium amorphe*

La structure atomistique du nitrure de silicium amorphe stoechiométrique (Si_3N_4) est un réseau d'atomes de silicium quadruplement liés par des liaisons covalentes à des atomes d'azote, eux même triplement liés à des atomes de silicium (Figure I. 1). La distance moyenne entre deux atomes liés est comprise entre 1.71 Å et 1.78 Å, tandis que la distance entre deux premiers voisins non liés est comprise entre 2.67 Å et 2.98 Å [Boe00].

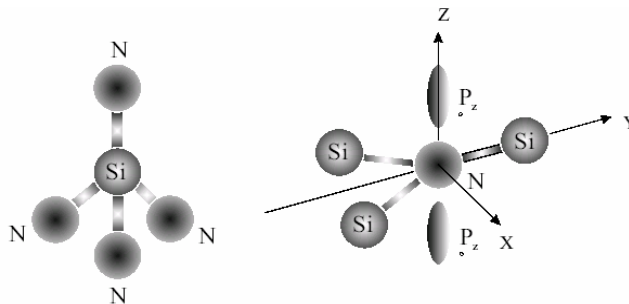


Figure I. 1 : Structure microscopique du nitrure de silicium (d'après [Boe00a]).

Le réseau du nitrure de silicium amorphe stoechiométrique est un réseau "sur-contraint" et par conséquent très rigide [Boe00]. L'introduction d'hydrogène dans le réseau permet un relâchement des contraintes imposées à la microstructure, de passiver des liaisons pendantes [Bri99] et de diminuer la dureté du matériau [Ter91].

Le nitrure de silicium étudié dans cette thèse est déposé par PECVD (pour Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition détaillé dans le Chapitre 2). C'est un matériau amorphe composé d'atomes de

silicium, d'azote et d'hydrogène. La concentration de ce dernier est comprise entre 5 et 40 % selon les conditions de dépôt. Il est incorporé dans le réseau via des liaisons Si-H et N-H, la distribution étant fortement corrélée à la composition des films : à fort ratio Si/N, l'hydrogène est majoritairement lié à des atomes de silicium et à faible ratio Si/N, l'hydrogène est majoritairement lié à des atomes d'azote [Cla83].

Les différentes liaisons possibles dans le SiN PECVD et les énergies associées sont indiquées dans le Tableau I. 1 [Rob94].

Liaison	Energie (eV)
Si-Si	2.34
Si-N	3.45
N-N	1.7
Si-H	3.1
N-H	4.05

Tableau I. 1 : Energies des liaisons dans le nitrure de silicium PECVD [Rob94].

En raison de leur faible énergie, les liaisons N-N sont peu fréquentes. L'obtention de ratio N/Si supérieurs à 4/3 n'est donc possible que grâce à l'incorporation d'hydrogène (remplacements de liaisons Si-N par des liaisons N-H). Plus celle-ci sera importante, plus les ratios N/Si pourront être élevés comme le propose E. Bustarret *et al.* [Bus88].

1.2.2 Propriétés du nitrure de silicium amorphe

Etant donné la grande variabilité du nitrure de silicium PECVD en fonction des conditions de dépôt on ne peut pas lui définir des propriétés physiques uniques. Par exemple, plus l'incorporation d'azote dans le film SiN sera faible, plus son indice de réfraction sera fort, se rapprochant de celui du silicium amorphe. La concentration d'hydrogène a aussi un rôle très important sur la densité. Les propriétés mécaniques sont également liés aux propriétés physiques.

Pour donner une idée globale des propriétés du nitrure de silicium PECVD et de leurs variations, nous avons regroupé dans le Tableau I.2 les propriétés du Si₃N₄ LPCVD (sous forme thermiquement stable)

[Sze81, Ver07, Yen03, Jon77] et du SiN PECVD (sous forme métastable) produit à STMicroelectronics. Les valeurs s'inscrivent dans une fourchette des propriétés les plus classiquement obtenues mais n'indiquent pas forcément des valeurs minimales ou maximales atteignables.

Propriétés	Si ₃ N ₄ LPCVD	SiN PECVD
Densité [g.cm ⁻³]	3,1	2 / 2,8
Indice de réfraction à 633 nm	2,05	1,8 / 2
Concentration d'hydrogène [10 ²² atomes.cm ⁻³]	0	1,1 / 3,3
Contraintes mécaniques [GPa]	1,2 / 1,8	-3 / +2
Module de Young [GPa]	285	90 / 230

Tableau I. 2 : Propriétés physiques du Si₃N₄ LPCVD [Sze81, Ver07, Yen03, Jon77] et du SiN PECVD produit à STMicroelectronics.

La densité des films SiN PECVD est toujours plus faible que celle du LPCVD (en relation avec un contenu hydrogène élevé) avec un module de Young plus faible, tandis que les contraintes mécaniques peuvent être très positives comme très négatives (contrairement au Si₃N₄ LPCVD ne présentant que des contraintes fortement positives). L'indice de réfraction, fortement dépendant du ratio Si/N [Cla83] mais aussi de la densité et de la concentration d'hydrogène, peut atteindre des valeurs inférieures à celle du Si₃N₄ principalement par l'incorporation de liaisons N-H [Cla83].

La partie suivante décrit les applications de ces films à la microélectronique.

1.3 La couche d'arrêt de gravure (CESL)

Le SiN étudié est actuellement utilisé pour tous les transistors des technologies CMOS 90nm et en deçà. Il constitue la dernière étape du procédé de fabrication du transistor en Front-End. Le matériau SiN a été choisi pour réaliser le CESL (Contact Etch Stop Layer, couche d'arrêt de gravure) qui est décrit par la Figure I. 2 présentant l'empilement "Pré Métal Dielectrique" (PMD) d'un transistor CMOS (Complementary Metal-Oxide Semiconductor). Le transistor est construit sur un substrat en silicium entouré de tranchées d'isolation peu profondes appelées STI (Shallow Trench Isolation), le CESL recouvre le transistor, les zones actives de silicium et les tranchées d'isolation. Les contacts sont finalement gravés dans le diélectrique pré-métal PMD puis remplis par du TiN/W.

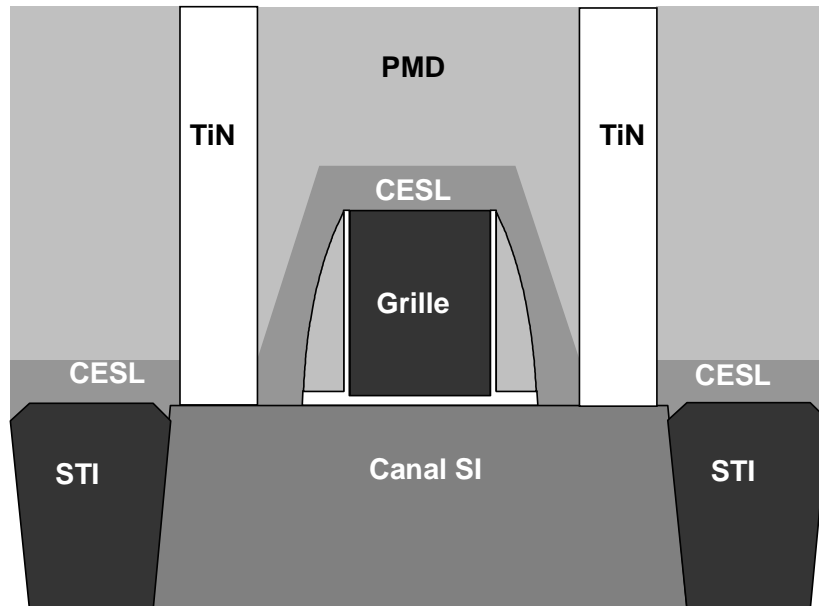


Figure I. 2 : Représentation du transistor CMOS.

1.3.1 Fonctions du CESL

Introduit à partir des technologies 90 nm, le CESL a trois fonctions principales :

- Effet sur la diffusion des contaminants

À l'origine, le CESL a été introduit pour limiter la diffusion des contaminants en provenance des interconnexions vers le transistor. En effet, grâce à la faible affinité du SiN envers les autres espèces ioniques, elle constitue une couche barrière et protège les zones actives du dispositif.

- Couche d'arrêt lors de la gravure des contacts

Le CESL a également été introduit pour jouer le rôle de couche d'arrêt lors de la gravure des contacts (Figure I. 3).

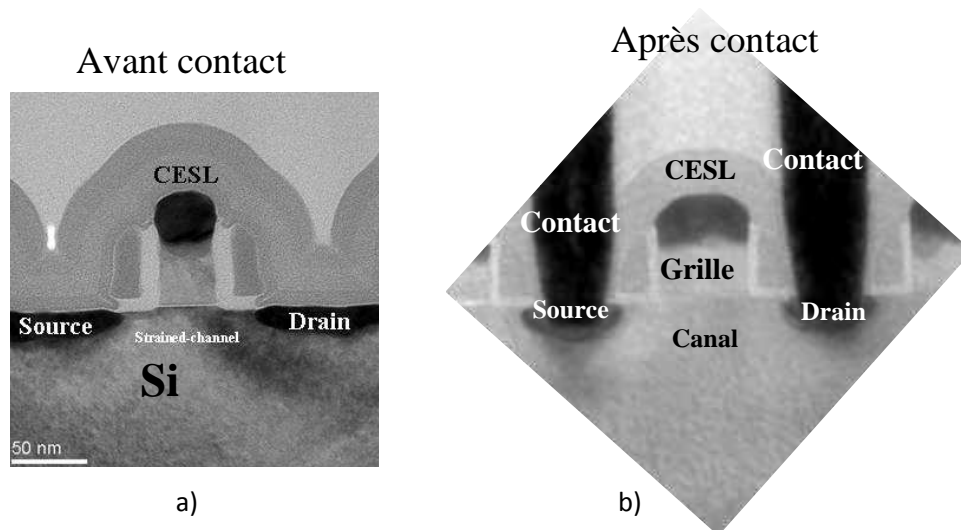


Figure I. 3 : Vues en coupe TEM d'un transistor, a) avant gravure des contacts et b) après contact.

Le CESL évite ainsi la formation de courts-circuits causés par d'éventuels désalignements au cours de l'étape de photolithographie. En effet, si les diélectriques du PMD sont uniquement constitués d'oxyde de silicium, ce dernier est gravé par une chimie adaptée en une fois jusqu'à atteindre la partie active du transistor. Les contacts de source, drain, ou de grille sont ensuite réalisés grâce à un dépôt métallique de tungstène. Or, si les motifs lithographiques sont décalés, la gravure n'attaque pas uniquement la région souhaitée mais peut se prolonger dans le STI par exemple (Figure I. 4).

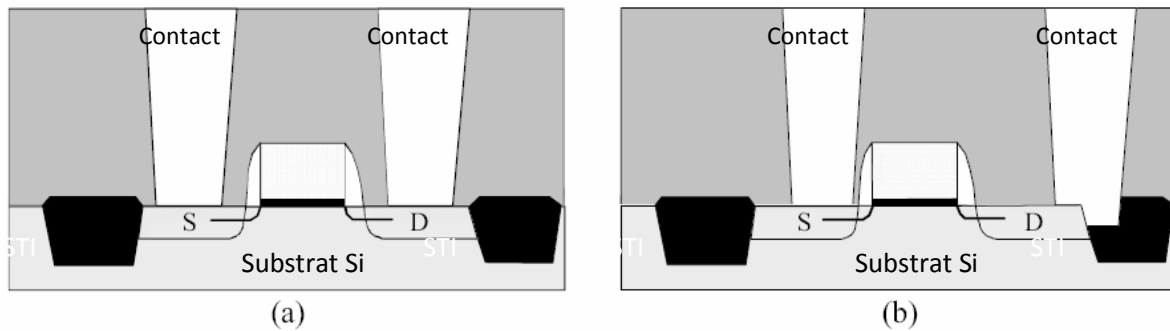


Figure I. 4 : Effet de l'alignement sur la gravure des contacts source et drain d'un transistor (a) alignement correct, (b) désalignement [Bey08].

C'est pour éviter de telles sur-gravures que le CESL a été introduit. La gravure du PMD est alors réalisée en deux temps (Figure I. 5). Premièrement, les différentes couches d'oxyde de silicium sont gravées par une chimie adaptée. Au lieu de continuer jusqu'à la partie active du dispositif, la gravure s'arrête sur le CESL (grâce à la grande sélectivité de la gravure plasma). Ensuite, la chimie est modifiée et la gravure atteint la surface des zones actives du transistor sans produire de sur-gravure. Ainsi, même en présence d'un désalignement, les courts-circuits sont évités puisqu'on permet aux contacts de dépasser les bords d'active (Figure I. 5).

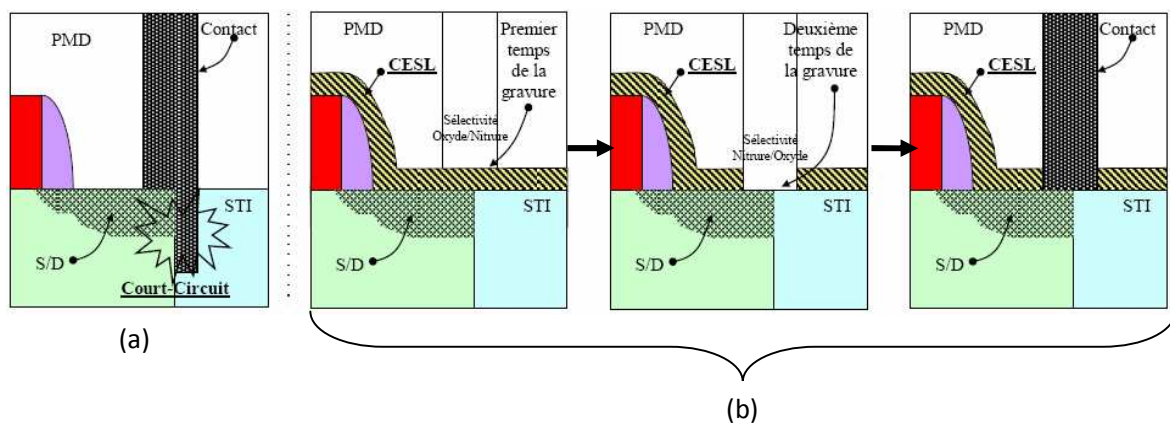


Figure I. 5 : Procédé de gravure du contact sans CESL (a) et avec CESL (b).

- Couche contrainte pour améliorer les performances des transistors

La couche SiN a montré son utilité d'un point de vue technologique, ainsi par la suite, les propriétés mécaniques de cette couche ont été exploitées pour améliorer les performances des transistors. En effet, Ito *et al.* démontrent l'intérêt de l'usage d'une couche de SiN contrainte pour améliorer les performances électriques des transistors [Ito00]. Cette couche produit un transfert de contrainte jusqu'au canal et modifie la mobilité des porteurs (Figure I. 6). Cela impacte directement les performances électriques des dispositifs et en particulier la mobilité [Fis96]. Ainsi, lorsque le SiN est en tension (respectivement en compression), la mobilité des électrons dans le canal (respectivement des trous) augmente et celle des trous (respectivement des électrons) diminue, entraînant ainsi une amélioration des performances des NMOS (respectivement des PMOS) [Ito00].

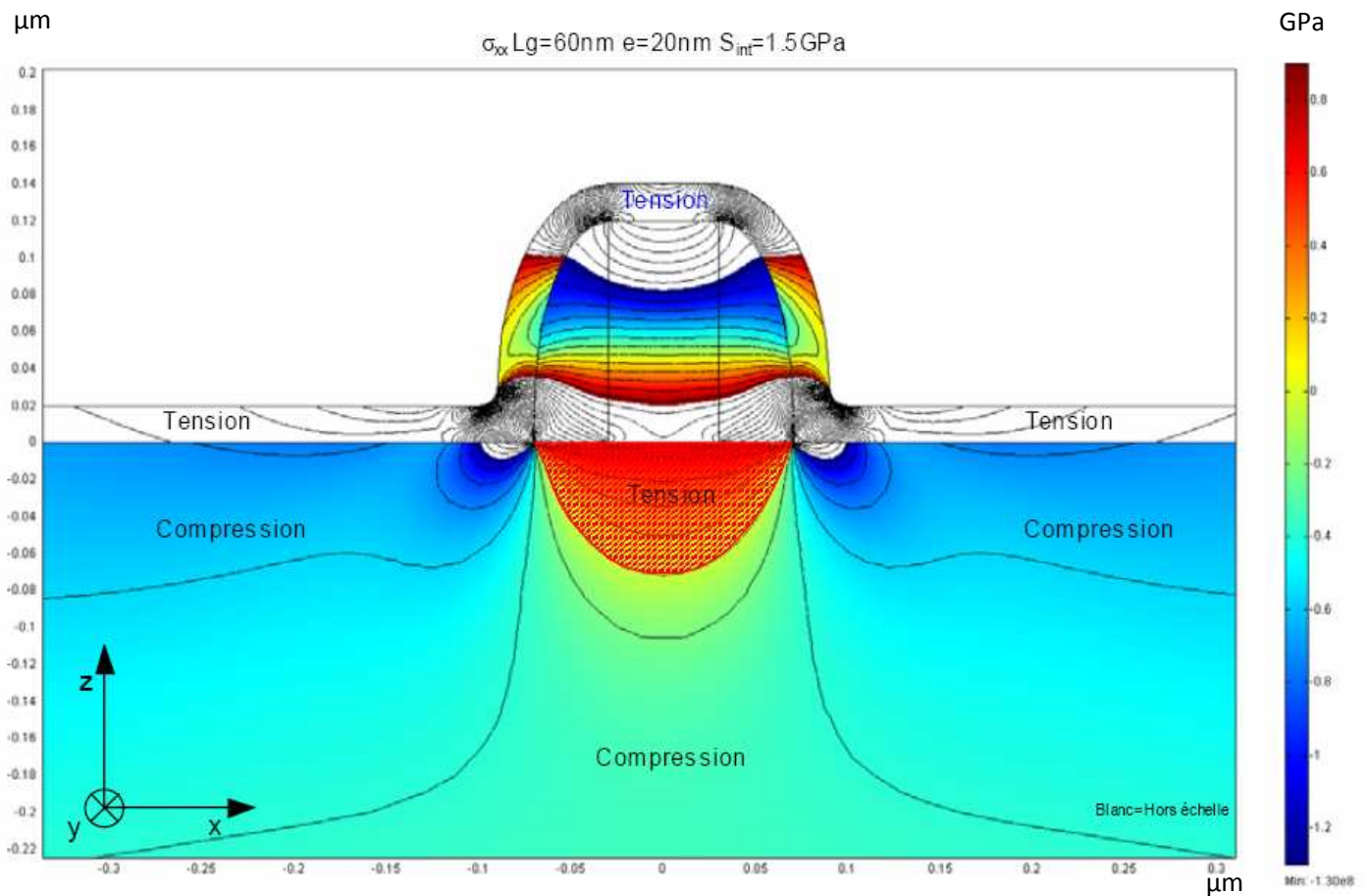


Figure I. 6 : Composante σ_{xx} de la contrainte mécanique induite par un CESL pour un transistor de 60nm.

1.4 Etat de l'art sur les méthodes utilisées pour l'ingénierie des contraintes

L'ingénierie des contraintes est largement utilisée dans les technologies CMOS depuis le nœud 120nm pour améliorer les performances des transistors. Ces méthodes sont dans certains cas relativement simples à mettre en oeuvre, et peu coûteuses. En première approximation, elles permettent d'améliorer le courant débité par les transistors, donc leur fréquence, sans dégrader les courants de fuite. Plusieurs méthodes permettent d'obtenir un transistor à canal contraint et peuvent être classées en 3 grandes familles (Figure I. 7) :

(a) Les contraintes induites par le substrat : elles correspondent par exemple à des contraintes obtenues par épitaxies de Si sur substrat SiGe. Dans ce cas, le champ de contrainte est uniforme dans la couche épitaxiée. On peut associer à cette catégorie le changement de l'orientation cristalline du canal. Par exemple, passer d'un substrat (100) $\langle 110 \rangle$ à un substrat (100) $\langle 100 \rangle$ permet de gagner 20% d'augmentation de mobilité des trous, tout en laissant celle des électrons inchangée.

(b) Les contraintes induites par un procédé de fabrication : on classe ici les techniques de CESL, SMT (pour Stress Memorization Technique) et d'épithaxie sélective de SiGe pour la source et le drain ou le canal. Le champ de contrainte résultant n'est pas uniforme dans le canal du transistor, ce qui se traduit par une variation du gain en mobilité selon les règles de dessin. C'est cette catégorie qui est largement utilisée en production.

(c) Les contraintes mécaniques directes : elles correspondent à la déformation du wafer ou de la puce. Principalement utilisées à titre expérimental dans le cas de la courbure du wafer, et de plus en plus étudiées pour ce qui est de l'encapsulation.

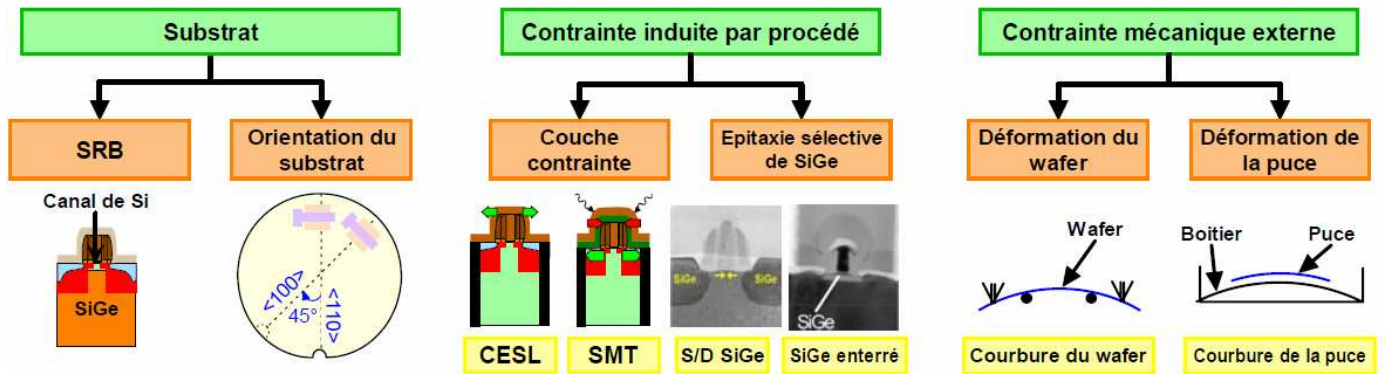


Figure I. 7 : Différentes solutions technologiques permettant d'obtenir un transistor à canal de Si à mobilité améliorée.

Nous détaillons dans ce qui suit les cas (a) et (b).

(a) Une des plus anciennes méthodes étudiées permettant d'obtenir du Si contraint consiste à effectuer une épitaxie d'une fine couche de Si sur un substrat relaxé de SiGe – technologie SRB pour Substrate Relaxed Buffer [Wel92]. Par désaccord de maille, le Si épitaxié est en tension biaxiale. La déformation de la maille de Si est uniforme dans la couche et ne dépend que du paramètre de maille du SiGe, par conséquent ne dépend que de la concentration en Ge du substrat. Ce type de déformation permet d'obtenir à la fois un gain en mobilité des électrons et des trous [Jur99, Rim98, Sug02]. Cependant, d'un point de vue expérimental, il apparaît beaucoup plus difficile d'observer un gain en performance sur des transistors pMOS, et c'est pour cela que la littérature présente principalement des résultats électriques concernant des transistors nMOS [Jur99, Ols04, Rim00]. Il est donc peu probable de voir apparaître dans les années qui viennent une plateforme technologique utilisant cette méthode.

(b) Des méthodes basées sur l'optimisation du procédé de fabrication permettent également d'introduire une contrainte dans le canal du transistor. Ces contraintes sont en général dites localisées étant donné que seules certaines zones de la surface de silicium sont contraintes. Différentes technologies sont proposées à travers la littérature : des contraintes induites par des source/drain SiGe [Gha03], du SiGe enterré [Cha05], la métallisation de la grille [Gui04, Mon05], la recristallisation du polysilicium de grille [Duriez'04, Ota'02], ou l'utilisation de couches de nitrure contrainte [Ort04, Shi01]. Ces méthodes ont toutes en commun le fait que le gain en mobilité dépend fortement de la longueur de grille. Il n'y a pas ou peu de gain pour des transistors à canal long, alors que l'effet de la contrainte devient de plus en plus important lorsque la longueur de grille diminue.

1.5 Description de l'étude

Les propriétés physiques et chimiques des nitrures CESL sont bien connues et ont été optimisées à chaque développement de plateforme technologique, selon les besoins. Cependant, pour essayer de toujours augmenter les performances des transistors, il faut aller plus loin et caractériser mécaniquement ces films. Face à la diminution des dimensions des transistors, l'augmentation de la contrainte du CESL est indispensable pour les prochains nœuds technologiques. Il nous faut donc comprendre comment la maîtriser si l'on veut obtenir les performances requises. Or, les propriétés mécaniques (module élastique) du CESL, qui contribuent au développement de cette contrainte et à sa transmission dans le canal, ne sont pas connues avec précision et font défaut lors des simulations des transistors permettant de prédire avec exactitude leur comportement. Cette thèse a donc pour but de faire le lien entre les propriétés physico-chimiques et les propriétés mécaniques des films de SiN PECVD. En effet, l'adaptation des procédés de dépôt et des traitements des films CESL pour obtenir des contraintes toujours plus élevées conduit également à une modification de leur chimie et de leur structure, ce qui a bien sûr des conséquences quant aux propriétés élastiques de ces films. Notons par exemple que l'introduction d'hydrogène dans les films de nitrure de silicium utilisé comme CESL est souvent citée comme un moyen d'augmenter la contrainte en compression. Qu'en est-il cependant de l'influence de ces teneurs importantes en hydrogène sur les propriétés mécaniques ? Le Chapitre 3 présente d'abord avec détails l'influence de l'hydrogène et de la porosité contenus dans les films sur leur module de Young. En effet, alors que différentes études modélisent l'augmentation du module de Young en fonction de la densité des films SiN LPCVD, à notre connaissance, aucun des modèles de la littérature n'étudient des films SiN PECVD comprenant de l'hydrogène. Une des voies proposée dans le but d'augmenter la contrainte des films de nitrure de silicium en tension consiste à décomposer ces films en couches élémentaires de quelques nanomètres d'épaisseur et de les traiter par un plasma d'azote à chaque étape, avant le dépôt de la suivante. Le Chapitre 4 s'attache à étudier plus particulièrement l'effet de ce traitement plasma d'un point de vue physico-chimique. Différents films sont caractérisés afin d'observer le comportement de ceux-ci en fonction du temps de traitement plasma et de l'épaisseur des couches élémentaires qui composent le multicouche. Ces observations mènent à des modélisations quantitatives simples permettant la compréhension physico-chimique du procédé. Enfin, le Chapitre 5 synthétise toutes les connaissances acquises lors des deux précédents chapitres et propose un modèle de comportement mécano-chimique des films séquentiels de SiN PECVD soumis à des traitements plasma.

Chapitre 1 : Introduction

Ce dernier chapitre avance l'hypothèse que ces films multicouches en tension soient anisotropes, en s'appuyant sur différentes techniques de mesures couplées à un modèle analytique. Avant d'aborder ces résultats et analyses, nous présentons dans le chapitre 2 les méthodes expérimentales qui ont été utilisées ou développées dans notre étude, et plus particulièrement la méthode de dépôt et les méthodes de caractérisations mises en œuvre.

2 Chapitre 2 : Méthodes expérimentales

2.1 Introduction : Chapitre 2

Cette thèse consiste à relier les propriétés mécaniques des films minces de SiN PECVD à leurs propriétés physico/chimiques. La première partie décrit donc la technique de dépôt des films amorphes de nitrure de silicium par voie chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD). Ensuite, dans une seconde partie, seront détaillées les techniques de caractérisation physico/chimique. Dans une dernière partie, nous présentons les techniques de caractérisation mécanique seront définies et étudiées.

2.2 Technique de dépôt PECVD

Au cours de cette étude, les films de SiN ont été déposés par le procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD). Ces dépôts ont été réalisés à ST Microelectronics Crolles en collaboration avec Daniel Benoit (sur Producer DPROF05 de Applied Material) et Elise Lafosse (sur Vector DVECF01 de Novellus). L'avantage de ce procédé est de pouvoir travailler à basse température (400°C) et d'obtenir des dépôts relativement conformes. Il consiste à faire croître une couche d'un matériau solide sur un substrat à partir de réactifs gazeux en assistant ces mécanismes par plasma.

Lors d'un dépôt PECVD, la décomposition des réactifs est activée grâce à l'utilisation d'un plasma, c'est-à-dire un gaz totalement ou partiellement ionisé contenant à la fois des molécules ionisées, des molécules neutres, des radicaux et des électrons. Les ions du plasma sont formés par collision entre atomes et électrons. L'électron éjecté d'un atome produit un ion positif, qui peut lui-même produire d'autres ions et éjecter des électrons. Le plasma est créé par un signal électrique qui active une décharge dans un mélange gazeux placé entre deux électrodes. Les électrons libres créés par la décharge sont accélérés par le champ électrique appliqué et acquièrent suffisamment d'énergie pour provoquer, par collision, l'ionisation et la dissociation des gaz de réaction. Les espèces réactives formées s'adsorbent alors à la surface du substrat et génèrent le dépôt d'une couche mince [Sho98].

La chambre de dépôt, schématisée à la Figure II. 1, est composée de deux électrodes parallèles. L'électrode supérieure est reliée à une tension radiofréquence, tandis que l'électrode inférieure est reliée à la masse. Les gaz réactifs et le gaz porteur arrivent par l'électrode supérieure et sont distribués perpendiculairement au substrat. Le substrat est positionné sur le suscepteur chauffant de l'électrode inférieure pouvant prendre une position haute (comme sur le schéma), lors du dépôt, ou une position

basse, lors de l'introduction de la plaque dans la chambre. La température de la plaque est obtenue grâce à un système résistif (par effet joule).

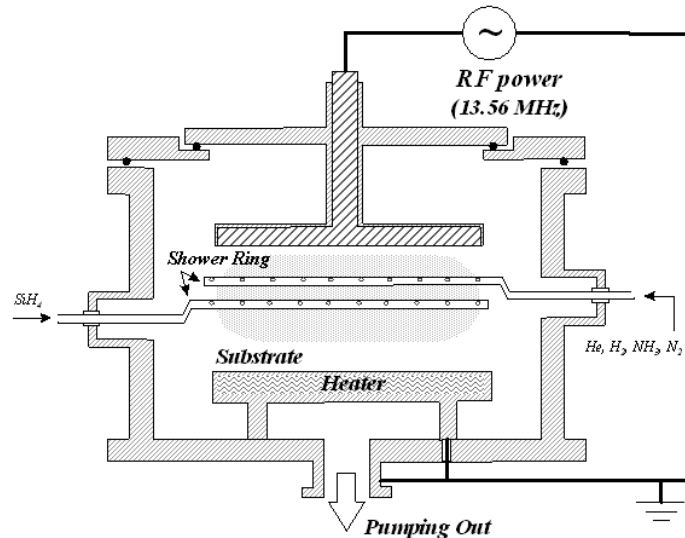


Figure II. 1 : Schéma de principe d'une chambre PECVD.

La technique PECVD est un procédé de dépôt basse température (typiquement 200°C-500°C), basse pression (10 mTorr-10 Torr) et permettant des vitesses de dépôt importantes (de l'ordre d'un nanomètre par seconde). Cela en fait la technique la plus employée pour le dépôt des diélectriques d'interconnexion et de passivation des technologies MOS.

Pour les dépôts par PECVD de nitrure de silicium amorphe, les gaz réactifs employés sont SiH₄ et NH₃ avec N₂ en gaz porteur ou diluant [Kie90]. Le ratio de gaz SiH₄/NH₃ permet de modifier la composition chimique du film, soit stoechiométrique, soit riche en Si ou en N. Dans cette technique de dépôt, une puissance HFRF (Fréquence Radio Haute Fréquence) permet notamment de décomposer le NH₃ et de modifier la contrainte des films en modulant le bombardement de la surface au cours du dépôt (atomic peening). Une puissance plasma plus élevée permet d'augmenter le bombardement, rendant la contrainte de la couche plus négative (en compression). Autre paramètre de procédé, la pression permet de modifier la densité et la contrainte des films : de manière opposée à la puissance, plus la pression est élevée, plus la contrainte devient positive et plus la densité diminue.

Deux types de films sont étudiés, les films en tension multicouches traités plasma et les films en compression.

2.2.1 Films multicouches en tension

Les films multicouches en tension sont utilisés pour améliorer les performances des transistors NMOS et sont obtenus de la façon suivante (Figure II. 2) :

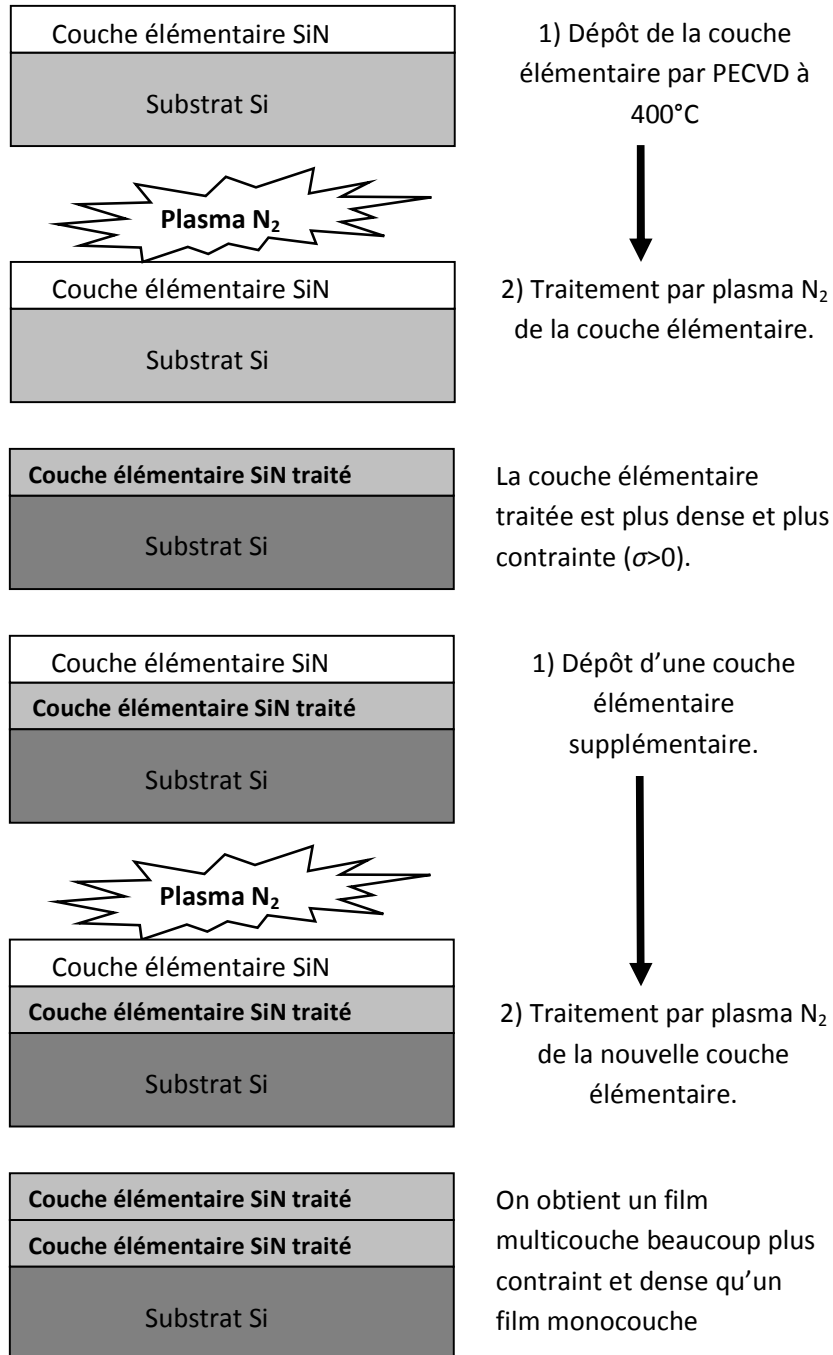


Figure II. 2 : Procédé de dépôt d'un film multicouche en tension traité plasma.

Le traitement par plasma N_2 est effectué après chaque dépôt de couche élémentaire, il permet de densifier et d'augmenter la contrainte en traction de la couche et donc globalement du film, l'effet de ce traitement est détaillé dans le Chapitre 4. Sur ce principe, des films multicouches (Figure II. 3) sont réalisés afin d'avoir la contrainte la plus élevée possible. L'avantage de procéder à un traitement couche après couche au lieu d'un traitement unique d'un film monocouche est d'obtenir une contrainte finale plus élevée car l'effet du traitement plasma est limité en profondeur (quelques nanomètres pour un traitement de 20s). Une fois l'épaisseur du film ciblée atteinte, on obtient un film multicouche comme schématisé sur la Figure II. 3 :

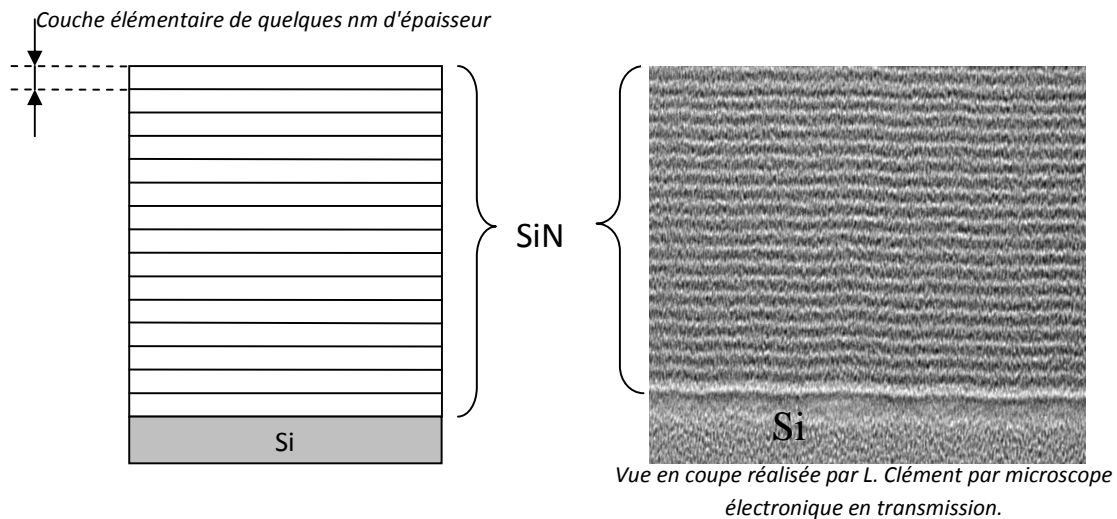


Figure II. 3 : Structure du film SiN multicouche.

Le plasma est constitué d'azote car cet élément est celui qui permet la meilleure dissociation d'hydrogène (par rapport à l'hydrogène, au fluor ou l'oxygène) selon l'équipementier Applied Materials (Tableau II. 1). En effet, la désorption d'hydrogène créée par le traitement plasma est responsable - par le biais de différents mécanismes physico-chimiques - de l'augmentation de la contrainte (Chapitre 4). Lors du traitement plasma sous N_2 l'hydrogène se dissocie de sa liaison avec le silicium ou l'azote engendrant par la suite des recombinaisons Si-N ainsi qu'une densification du film responsables de l'augmentation de la contrainte.

Liaison hydrogène	Energie de réaction ΔE [kJ.mol ⁻¹]			
	H	N	F	O
Si-H	-68,1	-273,8	-156,6	-77
N-H	1,84	-203,9	-86,7	-7,1

Tableau II. 1 : Energie de réaction pour l'extraction de l'hydrogène des liaisons Si-H et Si-N avec différents plasmas : H, N, F, O.

Les paramètres de dépôt pour les films en tension étudiés sont les suivants :

- Température : 400°C
- Pression : 8 Torr
- Puissance HFRF : 75 W à 13,56 MHz
- Flux des gaz plasma SiH₄ : 40 sccm, NH₃ : 900 sccm et flux du gaz porteur N₂ : 1000 sccm)

Les paramètres de traitement de chaque couche élémentaire sont les suivants :

- Température : 400°C
- Pression : 6 Torr
- Puissance HFRF : 50 W à 13,56 MHz
- Flux du gaz plasma N₂ : 10000 sccm

Seuls les temps de dépôt des couches élémentaires et de traitement sont modifiés pour les besoins de l'étude sur la compréhension de l'effet du traitement plasma (Chapitre 4). On peut donc obtenir des films multicouches très différents ne serait-ce qu'en changeant les paramètres du procédé de dépôt, mais aussi en faisant varier l'épaisseur et le temps de traitement de chaque couche élémentaire. Cela va nous permettre d'étudier les mécanismes du traitement plasma sur les propriétés des films, objet de l'étude du Chapitre 4.

Grâce à ce type de dépôt multicouche et de traitement plasma, des contraintes de l'ordre de 1,3 GPa peuvent être atteintes actuellement principalement par l'augmentation de la pression, la diminution de l'épaisseur des couches élémentaires et l'augmentation du temps de traitement plasma. L'uniformité de dépôt est très bonne (<0,1 %) du centre jusqu'à 5 cm du bord où l'on observe une augmentation de l'épaisseur de 1% (dépôt sur substrat de 300 mm de diamètre). C'est pour cela que l'on ne pratique qu'une seule mesure au centre lors des caractérisations.

2.2.2 Films en compression

Les films en compression sont utilisés pour améliorer les performances des transistors PMOS, ce sont des films monocouches atteignant des contraintes jusqu'à -3 GPa actuellement. Pour obtenir des contraintes négatives on procède à un dépôt sous faible pression pour favoriser le bombardement ionique.

Les paramètres de dépôt sont les suivants :

- Température : 400°C
- Pression : 2 Torr
- Puissance HFRF : 75 W à 13,56 MHz et 400 kHz
- Flux de gaz SiH₄ : 60 sccm, NH₃ : 150 sccm, H₂ : 1000 sccm.

La basse fréquence appliquée pour les films en compression permet d'interagir sur les ions du plasma permettant ainsi un bombardement ionique favorable à la création d'une contrainte en compression et à une bonne conformité de dépôt.

2.2.3 Origine des contraintes

Le dépôt d'un film mince sur un substrat peut provoquer l'apparition d'une contrainte mécanique dans la couche. Plusieurs facteurs contribuent et influencent le développement de ces contraintes dans les couches minces, comme [Doe88, LeD99] :

- les conditions de dépôts,
- la différence entre les coefficients de dilatation thermique du matériau et du substrat,
- l'épaisseur de la couche,
- la nature du substrat et notamment son état de surface,
- la porosité éventuelle du film,
- l'hygrométrie de l'air ambiant.

Soit un système {film + substrat} tel que l'épaisseur du film soit négligeable par rapport à celle du substrat et tel que les dimensions transversales du film et du substrat soient très grandes par rapport à

Chapitre 2 : Méthodes expérimentales

l'épaisseur totale. Supposons que le film subisse une variation de volume, par exemple à cause d'une variation de température. L'équilibre mécanique du système crée une contrainte mécanique dans le film et dans le substrat et impose une courbure à ce système [Doe88, Nix89].

Considérons le système {film + substrat} présenté sur la figure I.13. Initialement, le film et le substrat sont supposés mécaniquement libres. Chaque couche peut être considérée comme une entité distincte (Figure II. 4 (a)). Supposons que le film subisse une variation de volume par rapport au substrat. Par exemple, sous l'action de la température, les dimensions du film et du substrat évoluent proportionnellement à leur propre coefficient de dilatation thermique (Figure II. 4(b)). Pour rattacher le film au substrat, une force de traction doit être appliquée au film, à ses deux extrémités, afin qu'il atteigne la même longueur que le substrat (Figure II. 4(c)). La bicouche peut alors être reconstituée, son état de contrainte ne change pas tant que les forces de traction sont appliquées. La suppression de ces forces, en supposant une adhérence parfaite entre le film et le substrat, entraîne une déformation dans le film. En effet, le film a tendance à revenir à sa position initiale mais il est bloqué par le substrat rigide, entraînant la courbure du système (Figure II. 4(d)). Sur le schéma, le film subit une contrainte en tension tandis que le substrat, par réaction, subit une contrainte en compression. La contrainte est bi-axiale dans le film. En l'absence de toute sollicitation mécanique externe, la contrainte d'un film, ou sa déformation, possède trois composantes principales [Hof66, Doe86, Nix89] :

- la contrainte intrinsèque,
- la contrainte thermique,
- la contrainte d'épitaxie.

La dernière composante intervient dans le cas de films monocristallins déposés en épitaxie sur un substrat monocristallin. Elle est issue du désaccord paramétrique entre les deux milieux. Elle n'est pas considérée dans cette étude, dédiée à un matériau amorphe.

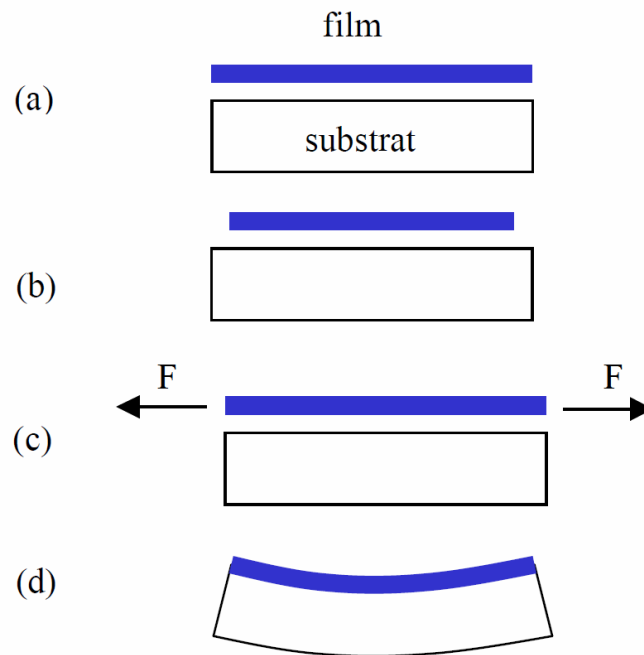


Figure II. 4 : Origine des contraintes mécaniques dans un film mince : a) le film est conforme au substrat b) contraction du film par rapport au substrat c) application de forces en tension aux bords du film adhérent au substrat d) suppression des forces appliquées : le système se courbe.

2.2.3.1 La contrainte intrinsèque :

La contrainte intrinsèque est définie comme la contrainte introduite dans le matériau pendant sa fabrication, à la température de dépôt. Elle apparaît au cours du dépôt, lors de la croissance du film sur le substrat. Elle se développe dans des conditions de non équilibre total et prend naissance au sein du film à chaque fois qu'une nouvelle sous-couche est déposée sans que les atomes sous-jacents n'aient eu le temps de diffuser vers leur position d'équilibre. Elle peut se manifester par des forces de traction ou de compression internes, selon les conditions de dépôt [Hof66, Doe86]. En PECVD, si les produits gazeux de réaction n'ont pas le temps de s'échapper lors du processus de croissance, ils engendrent une contrainte en tension. Il en est de même lorsque ces produits sont désorbés normalement et que les derniers atomes manquent de mobilité pour combler de façon convenable les lacunes restantes. Les mécanismes liés à ce type de contrainte dépendent de la nature du matériau déposé et des conditions opératoires, comme la température de dépôt, la vitesse de dépôt, les pressions partielles des gaz réactifs [Sta92, LeD99]...

De plus, la contrainte intrinsèque d'un film peut évoluer après son dépôt. Un recuit, par exemple, peut engendrer une désorption, une réaction entre phases, une densification... La nature du film, sa structure, sa composition chimique, sa densité peuvent alors être affectée. Des contraintes supplémentaires peuvent apparaître ou au contraire être relaxées.

2.2.3.2 La contrainte thermoélastique :

La contrainte thermo-élastique dans les couches minces déposées sur un substrat à une température supérieure à la température ambiante est due à la différence des coefficients de dilatation thermique entre le substrat et le film [Hof66, Doe, 1986]. La déformation dans le film ϵ_f s'exprime par :

$$\epsilon_f(T) = \int_{T_0}^T (\alpha_s(T) - \alpha_f(T)) dT, \quad \text{Equation II. 1}$$

où α_s et α_f sont respectivement les coefficients de dilatation thermique tangents du substrat et du film, T est la température et T_0 correspond à la température initiale à laquelle le film et le substrat sont dans un état libre de contraintes, c'est-à-dire à la température de dépôt du film. Dans le cas où les coefficients de dilatation sont indépendants de la température, L'Equation II.1 devient [Nix89] :

$$\epsilon_f(T) = (\alpha_s - \alpha_f)(T - T_0) \quad \text{Equation II. 2}$$

Dans le cas où le film homogène a un comportement élastique, isotrope, la contrainte thermo-élastique dans le plan du film, σ_f , est déduite des relations précédentes en utilisant la loi de Hooke. Son expression, dans l'hypothèse des contraintes planes et dans le cas où les coefficients de dilatation sont indépendants de la température, est évaluée à partir des Equations II.1 et II.2 :

$$\sigma_f = \frac{E_f}{1 - \nu_f} (\alpha_s - \alpha_f)(T - T_0) \quad \text{Equation II. 3}$$

avec E_f et ν_f le module de Young et le coefficient de Poisson du film (dont les variations en fonction de la température est négligée).

2.3 Techniques de caractérisation physico-chimique

Dans cette étude on souhaite relier les paramètres physico-chimiques et les paramètres mécaniques avec des techniques simples et disponibles en salle blanche. Pour ce faire on étudie les films de SiN déposés par PECVD comme étant composés d'azote, de silicium et d'hydrogène. Dès lors, sachant que les atomes d'hydrogène, d'azote et de silicium peuvent partager respectivement 1, 3 et 4 liaisons, nous pouvons écrire [Bus88]:

$$[\text{Si}] = \frac{[\text{Si-N}] + [\text{Si-H}] + 2.[\text{Si-Si}]}{4} \quad \text{Equation II. 4}$$

$$[\text{N}] = \frac{[\text{Si-N}] + [\text{N-H}]}{3} \quad \text{Equation II. 5}$$

$$[\text{H}] = [\text{Si-H}] + [\text{N-H}] \quad \text{Equation II. 6}$$

Où [X] est la concentration de l'élément X en atomes.cm⁻³, [X-Y] la concentration de la liaison X-Y en liaisons.cm⁻³.

La composition des films de SiN, peut donc être déterminée à partir des concentrations de liaisons Si-Si, Si-N, Si-H et N-H.

La concentration des liaisons Si-Si est déterminée à partir de l'absorption IR du film. En effet, les bords des bandes de valence et de conduction sont conditionnés par la présence de liaisons Si-Si [Bey08]. Ainsi, Benoit et al. ont établi une relation linéaire entre le coefficient d'absorption k à 4 eV et la concentration [Si-Si] [10²² liaisons cm⁻³] selon l'Equation II.7 [Ben06] :

$$[\text{Si-Si}] = 2,66 \times k_{4\text{eV}} \quad \text{Equation II. 7}$$

L'ellipsométrie spectroscopique (§2.3.1) est alors requise pour la détermination de $k_{4\text{eV}}$.

Considérant qu'il n'y a que des atomes Si, N et H dans les films de nitrure de silicium amorphe, nous pouvons exprimer la densité atomique d [g.cm⁻³] de ces films par :

$$d = [Si] \times \frac{P_{Si}}{Na} + [N] \times \frac{P_N}{Na} + [H] \times \frac{P_H}{Na} \quad \text{Equation II. 8}$$

Où Na , $[X]$ et P_X sont respectivement le nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23}$), les concentrations atomiques et les masses molaires des différents éléments Si, N et H respectivement égales à 28, 14 et 1.

En négligeant les liaisons pendantes et les liaisons N-N (§2.3.3), la concentration en liaisons Si-N [atomes.cm⁻³] peut être déduite du bilan de masse selon l'Equation II.9 par :

$$[Si - N] = \frac{3 \times Na \times d - 24[Si - H] - 42[Si - Si] - 17[N - H]}{35} \quad \text{Equation II. 9}$$

La microbalance (§2.3.2) est donc indispensable à la détermination de la concentration des liaisons Si-N par la mesure de la densité.

Finalement il ne reste qu'à déterminer la concentration des liaisons Si-H et N-H qui sont directement mesurés par FTIR, détaillés dans la section 2.3.3.

Nous présentons donc dans un premier temps les méthodes d'ellipsométrie spectroscopique, de microbalance et de FTIR indispensables à la détermination de la composition des films étudiés.

2.3.1 Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie spectroscopique est indispensable à l'étude des films de SiN, elle permet de mesurer les indices optiques et l'épaisseur des films étudiés. L'ellipsométrie classique est une technique optique de caractérisation des couches minces, fondée sur la mesure du changement d'état de polarisation de la lumière après réflexion sur la surface de l'échantillon [Tom99]. Cette technique exploite la polarisation elliptique acquise par un faisceau lumineux réfléchi par un échantillon plan. Les paramètres de l'ellipse obtenue (rapport des deux axes, inclinaison du grand axe) permettent la caractérisation de l'épaisseur optique (produit de l'épaisseur par l'indice optique complexe) du matériau constitutif de l'échantillon. Les points forts de cette technique sont sa grande sensibilité, sa large gamme de mesures (films allant de la couche atomique à plusieurs microns d'épaisseur) et son caractère non destructif. Par ailleurs, elle a fait l'objet de développements industriels pour son utilisation en salle blanche.

L'ellipsométrie spectroscopique permet d'effectuer des mesures sur tout un spectre et autorise l'étude de structures complexes. La modélisation des résultats permet d'obtenir à la fois l'épaisseur d'un film et l'indice optique complexe sur la région spectrale considérée (Figure II. 5).

Dans le cas des films SiN PECVD, l'indice complexe de la couche n'est pas connu précisément, mais la forme de sa loi de dispersion est supposée connue : il faut donc déterminer l'épaisseur et les paramètres de cette loi de dispersion à partir de l'analyse des résultats pour chaque longueur d'onde (Figure II. 5).

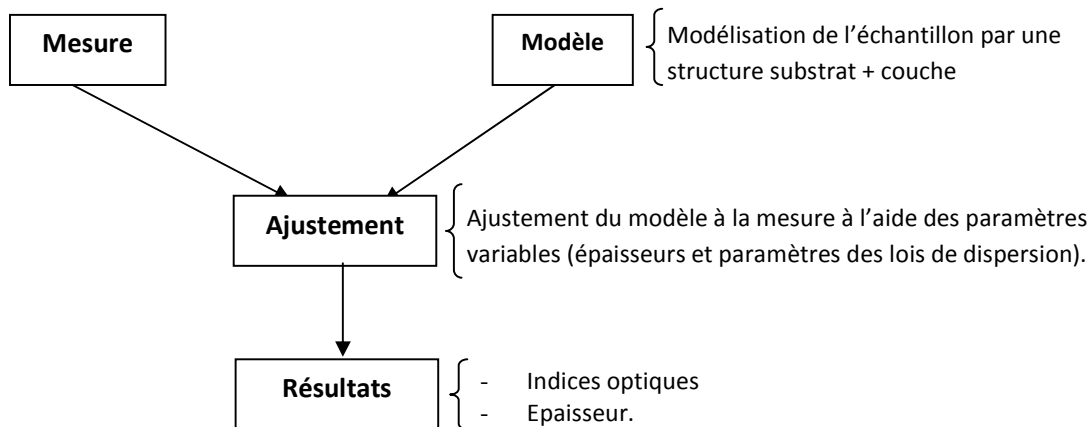


Figure II. 5 : Principe de modélisation d'un échantillon [Ben06].

La caractérisation optique des matériaux a été effectuée sur des films déposés directement sur substrat de silicium. Les échantillons sont modélisés par un empilement "substrat Si/film SiN".

Les indices optiques des films SiN sont modélisés avec le modèle de dispersion de Tauc-Lorentz, proposé par Jellison et Modine en 1996 [Jel96]. Dans le modèle Tauc-Lorentz [Jel96], l'expression de la partie imaginaire (Equation II.10) de la fonction diélectrique d'un matériau amorphe est obtenue en multipliant l'expression de la partie imaginaire de la fonction diélectrique donnée par le modèle de Tauc [Tau66] à la fonction diélectrique complexe d'un oscillateur de Lorentz.

$$\varepsilon_2(E) = \frac{A \cdot E_0 \cdot C \cdot (E - E_g)^2}{E \cdot [(E^2 - E_0^2)^2 + C^2 E^2]} \cdot \Theta(E - E_g) \quad \text{Equation II. 10}$$

Chapitre 2 : Méthodes expérimentales

Où E_0 est la position du pic d'absorption (énergie de résonance), E_g (eV) l'énergie de gap, Θ la fonction de Heaviside, C un paramètre d'élargissement (\approx largeur à mi hauteur de la Lorentzienne) et A est un pré facteur qui contient les éléments de la matrice de transition optique.

La partie réelle de la fonction diélectrique ϵ_1 est liée à la partie imaginaire par les relations de Kramers-Kronig [Nus72] :

$$\epsilon_1(E) = n^2(E) - k^2(E) = \epsilon_1(\infty) + \frac{2}{\pi} \cdot P \int_{E_g}^{\infty} \frac{\xi \cdot \epsilon_2(\xi)}{\xi^2 - E^2} \cdot d\xi \quad \text{Equation II. 11}$$

Où P désigne la partie principale de l'intégrale de Cauchy et $\epsilon_1(\infty)$ la valeur de la partie réelle de la constante diélectrique pour des énergies infinies (généralement égale à 1).

Le modèle de Tauc-Lorentz s'avère particulièrement utile pour la caractérisation des diélectriques amorphes présentant des bandes d'absorption monotonement décroissantes et s'annulant dans le proche infrarouge et le visible [Kla02] : c'est le cas des films de nitrure de silicium et du silicium amorphe. On détermine la valeur de l'indice de réfraction, n à 633 nm noté R.I. (Refractive Index) (Figure II. 6).

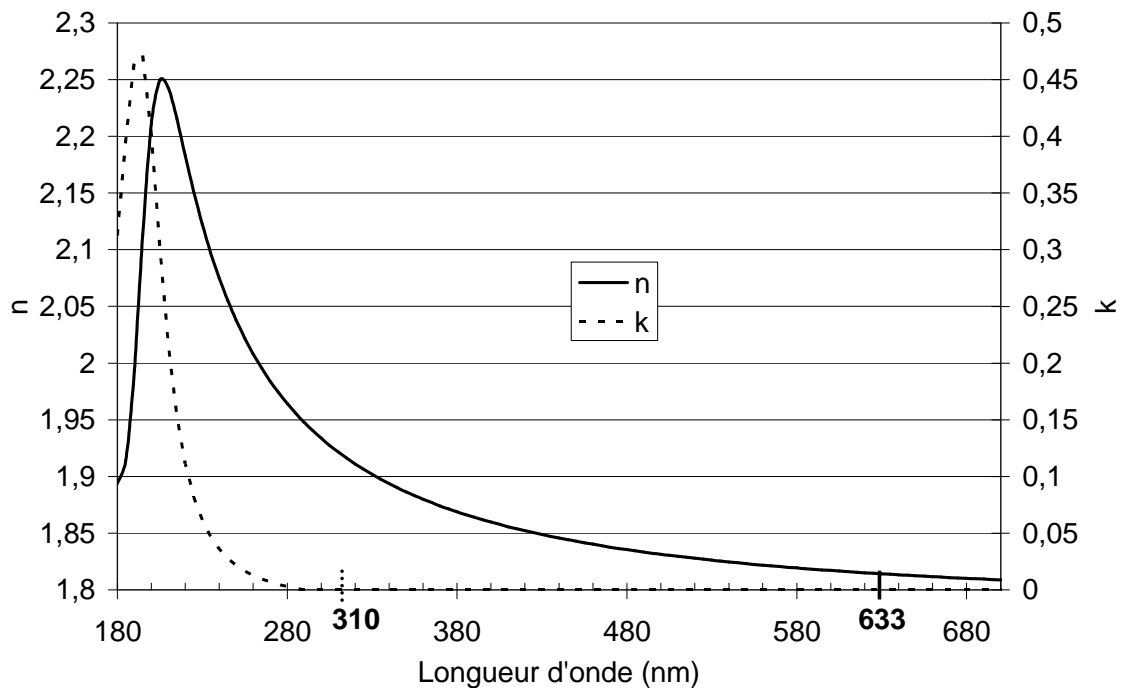


Figure II. 6 : Spectres mesurés de n et k en fonction de la longueur d'onde pour un film SiN sur Si.

Chapitre 2 : Méthodes expérimentales

Avec la connaissance du coefficient d'absorption à 4 eV (310 nm) on peut alors déterminer la concentration des liaisons Si-Si :

$$[\text{Si-Si}] = 2,66 \times k_{4\text{eV}} \quad [10^{22} \text{ liaisons cm}^{-3}] \quad \text{Equation II. 12}$$

Pour des films d'au moins 100 nm d'épaisseur, une erreur moyenne de 0,5% sur la mesure d'épaisseur est prévue avec un RI donné à 0,01 près. Les mesures de spectres de cette étude ont été réalisées en un point au centre du wafer sur les équipements Spectra Fx 100 de KLA Tencor. Ensuite les analyses de spectres sont réalisées avec le logiciel OLSA et permettent de déterminer l'épaisseur des films ainsi que n et k aux longueurs d'onde voulues.

L'ellipsométrie spectroscopique permet donc de déterminer l'épaisseur des films, la connaissance de cette épaisseur étant indispensable pour la détermination de la densité du film par micro-balance (§2.3.2) (utilisé pour la détermination de la concentration des liaisons Si-N) ainsi que pour les techniques de caractérisation mécaniques (contrainte (§2.4.1) et module de Young (§2.4.2 et §2.4.3)).

2.3.2 Micro-balance

La densité d des films diélectriques est déterminée par la pesée des plaques avant et après dépôt, et en appliquant la relation suivante :

$$d = \frac{P_f - P_i}{\pi R^2 \times e} \quad [\text{g.cm}^{-3}] \quad \text{Equation II. 13}$$

Où P_i et P_f sont respectivement le poids [g] avant et après dépôt, R est rayon du wafer [cm] et e est l'épaisseur du film [cm] mesurée par ellipsométrie spectroscopique.

L'incertitude de mesure ε due à la seule précision de la balance ($\Delta P = 10^{-4}$ g) est définie par :

$$\varepsilon = \frac{2 \cdot \Delta P}{\pi R^2 \times e} \quad \text{Equation II. 14}$$

L'évolution de l'incertitude de mesure est tracée en fonction de l'épaisseur du film sur la Figure II. 7.

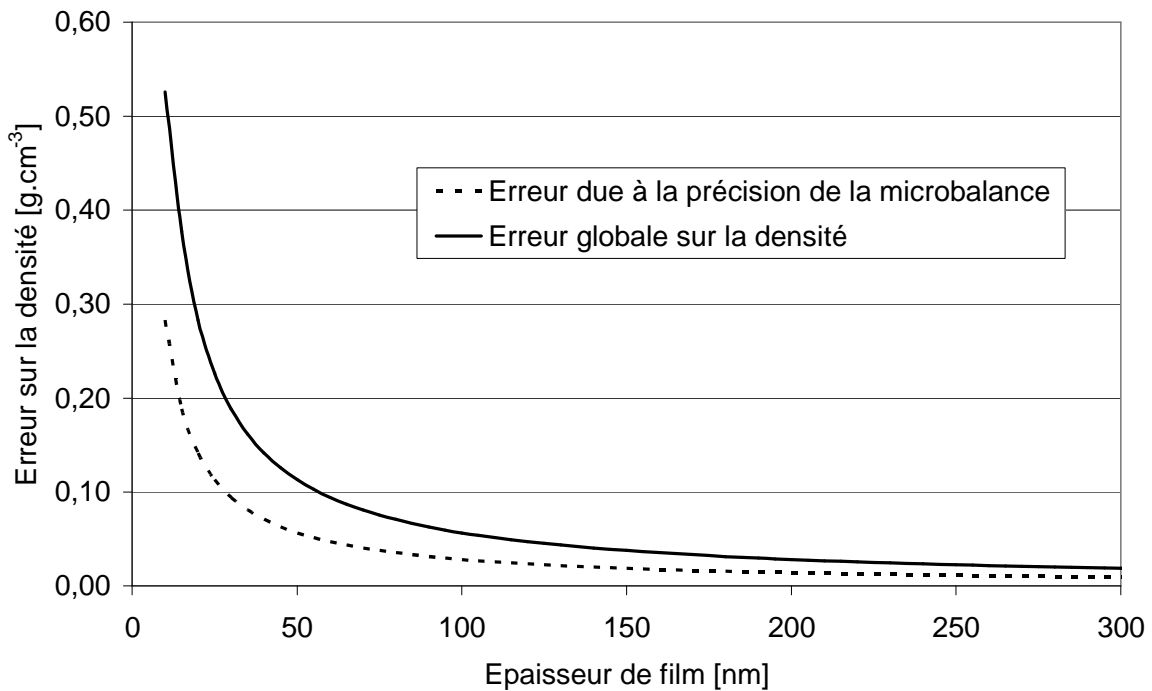


Figure II. 7 : Incertitude sur la densité en fonction de l'épaisseur du film due à la précision de la balance uniquement et erreur globale de la mesure de densité.

Les mesures par micro-balance sont réalisées avant et après dépôt sur le même équipement, QMASS01 de la société Matrix Mentor.

Dans cette étude, les films étudiés sont d'épaisseur de 200 à 300 nm, ce qui correspond à une précision sur la densité de 0,01 g.cm⁻³ (soit 0,4% d'erreur sur la mesure des films étudiés à 2,6 g.cm⁻³). Cependant, comme la détermination de la densité dépend de la connaissance de l'épaisseur du film, l'erreur globale de la détermination de la densité pour les films étudiés (200nm d'épaisseur) est de 0,7% (soit 0,018 g.cm⁻³ d'erreur sur la mesure des films étudiés à 2,6 g.cm⁻³) (Figure II. 7).

En comparaison avec les mesures menées par XRR, les mesures par micro-balance s'avèrent tout aussi précises et bien plus simples, directes et rapides. Cette analyse corrobore les mesures menées par Morello en HFS (Hydrogen Forward Scattering) et RBS (Rutherford Back Scattering) qui démontrent que l'on obtient les mêmes résultats par micro-balance qu'avec des techniques sophistiquées nécessitant la manipulation de modèles complexes [Mor95].

La micro-balance permet donc de déterminer la densité des films, donnée nécessaire à la détermination de la concentration des liaisons Si-N du film par spectroscopie Infra-Rouge (§2.3.3) ainsi que pour la mesure du module de Young par acoustique picoseconde (§2.4.2).

2.3.3 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge est une technique de caractérisation opérant dans le domaine de l'infrarouge (10 à 15000 cm^{-1}). Lors de l'illumination de l'échantillon par les photons incidents, il y a mise en vibration de certaines liaisons par absorption d'énergie. La mesure de l'énergie lumineuse transmise nous renseigne sur le nombre de liaisons chimiques résonnant à cette longueur d'onde.

L'identification des liaisons se fait par association de la localisation spectrale des pics d'absorption avec les modes de vibration du système. Les liaisons chimiques sont des systèmes physiques comportant des modes de vibration propres qui dépendent entre autre de la géométrie et de la distribution de masse de la liaison. Le nombre de modes dépend du degré de liberté de la liaison [Boe00]. On distingue principalement les modes de vibration en "étirements", "courbure" et "rotation" (Figure II. 8).

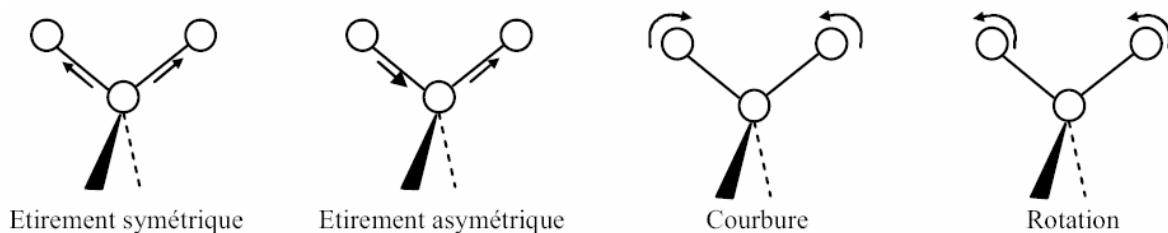


Figure II. 8 : Représentation schématique des modes de vibration étirement, courbure et rotation pour trois atomes non alignés [Bey08].

L'analyse par spectroscopie infrarouge de l'hydrogène présent dans les films de nitrure de silicium amorphe déposés par PECVD a été discutée dès 1978 par Lanford et Rand [Lan78]. Dans ces films, les atomes d'hydrogène peuvent être liés à des atomes d'azote ou de silicium, créant en particulier des pics d'absorption vers 3350 cm^{-1} et 2160 cm^{-1} (Figure II. 9), associés respectivement aux modes de vibration en étirement des liaisons N-H et Si-H [Soh04]. En outre, le spectre infrarouge montre un pic d'absorption très important vers 875 cm^{-1} , principalement relatif au mode de vibration en étirement de la liaison Si-N (Figure II. 8) [Soh04]. En fait, l'absorption dans la gamme de nombres d'onde comprise entre 400 et 1500 cm^{-1} est une convolution de pics d'absorption plus complexe. La déconvolution

proposée par Yin et Smith [Yin90] conduit à cinq bandes d'absorption de type Gaussienne centrées vers 1180, 1030, 880, 640 et 480 cm^{-1} , dues à divers modes de vibration des liaisons Si-N, Si-H et N-H.

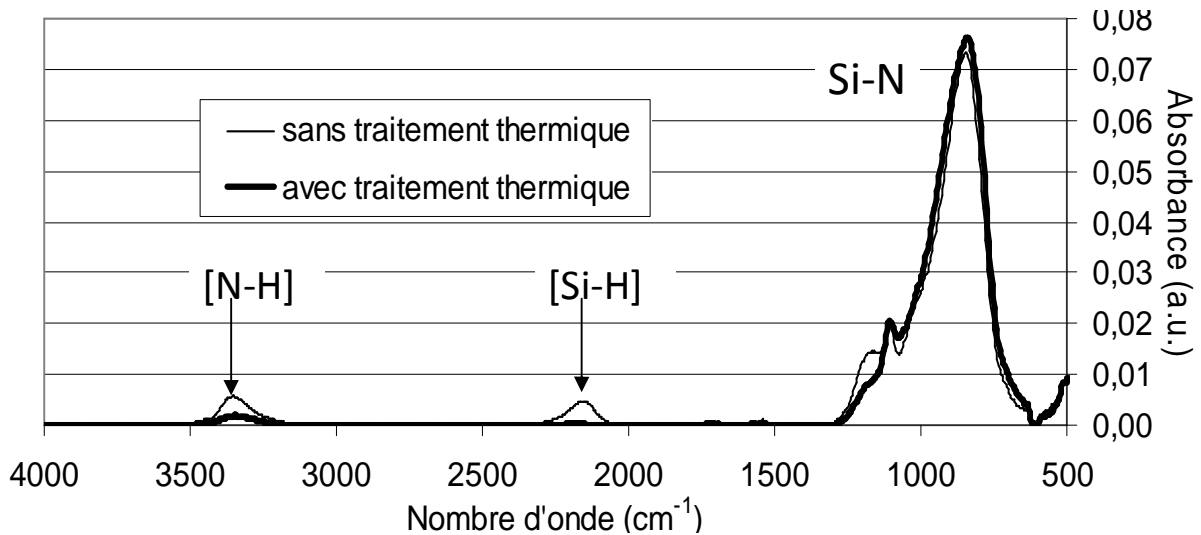


Figure II. 9 : Spectre d'absorption Infra-Rouge d'un film SiN avec et sans traitement thermique.

Les concentrations en liaisons Si-H et N-H peuvent être déduites directement des spectres infrarouges par intégration des pics d'absorption étirements des liaisons Si-H et N-H. En effet, les concentrations de ces liaisons sont proportionnelles à l'aire sous ces pics et dépendent d'un facteur (K_{X-Y}) prenant en compte des propriétés telles que la section efficace de capture :

$$[X-Y] = \frac{Aire_{X-Y}}{K_{(X-Y)} \times e} \quad \text{Equation II. 15}$$

Où $[X-Y]$ désigne la concentration de la liaison atomique X-Y [$\text{atomes} \cdot \text{cm}^{-3}$], $Aire_{X-Y}$ est l'aire sous le pic d'absorption infrarouge de la liaison X-Y, e est l'épaisseur de la couche [cm] et $K_{(X-Y)}$ est un facteur de conversion [cm^2].

En comparant l'aire des pics d'absorption d'étirement des liaisons Si-H et N-H dans le nitrure de silicium amorphe à des mesures quantitatives de concentrations d'hydrogène par réaction nucléaire résonnante (RNR), Lanford et Rand [Lan78] ont établi les facteurs $K_{(X-Y)}$ suivants :

$$K_{(N-H)} = 5,3 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \quad \text{et} \quad K_{(Si-H)} = 7,4 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$$

Chapitre 2 : Méthodes expérimentales

Ces facteurs de conversion sont les plus largement étudiés dans la littérature et donnent les meilleurs résultats pour les films étudiés [Ben06]. On peut alors déterminer la concentration des liaisons N-H et Si-H [atomes.cm⁻³] de la façon suivante :

$$[N - H] = \frac{Aire_{N-H}}{5,3.10^{-18} \times e} \quad \text{Equation II. 16}$$

$$[Si - H] = \frac{Aire_{Si-H}}{7,4.10^{-18} \times e} \quad \text{Equation II. 17}$$

Connaissant ainsi la concentration des liaisons N-H et Si-H par FTIR (Equation II.16 et Equation II.17), la densité par micro-balance (§2.3.2) et la concentration des liaisons Si-Si (§2.3.1) on peut alors déterminer la concentration des liaisons Si-N [atomes.cm⁻³] :

$$[Si - N] = \frac{3 \times Na \times d - 24[Si - H] - 42[Si - Si] - 17[N - H]}{35} \quad \text{Equation II. 6}$$

Bien que les films de SiN amorphe déposés par PECVD contiennent des liaisons pendantes, leurs quantités restent négligeables par rapport à la quantité totale de liaisons [Rob94] : leur concentration relative n'excède pas 1/1000 du total des liaisons. La concentration de liaisons N-N est également très faible en raison de la faible énergie de la liaison [Rob94]. Enfin, les températures et vitesses de dépôt sont peu propices au piégeage d'hydrogène moléculaire dans le réseau SiN. De plus, on néglige la réflexion du signal à la surface et aux interfaces qui est influencé à 10% dans la gamme spectrale considérée pour les films d'épaisseur inférieure à 200 nm.

Ces mesures sont réalisées sur l'équipement QFTIR01 de la société Accent. Un seul point au centre est mesuré avec une accumulation de 64 mesures pour éviter le bruit de mesure. Pour que la mesure soit représentative du film SiN, le spectre mesuré doit être soustrait par le spectre d'absorption du silicium vierge acquis avant le dépôt. L'analyse des spectres est réalisée à l'aide du logiciel WinIR Pro[®] permettant de mesurer l'aire sous les pics. Les incertitudes sont estimées à 10% et 5% pour les concentrations de liaisons Si-H et N-H respectivement pour des films de 200 nm d'épaisseur. L'erreur

sur la concentration des liaisons Si-N dépend de la connaissance de la densité du film (erreur de 0,7%) et des erreurs sur les concentrations de liaisons Si-H et N-H (respectivement 10 et 5%), l'erreur globale est ainsi estimée à 15%.

Les mesures menées par Morello en HFS (Hydrogen Forward Scattering) démontrent que l'on obtient les mêmes résultats par FTIR qui est une technique presque aussi précise (15% en FTIR et 10% en HFS) et d'autant plus rapide que l'HFS [Mor95].

2.3.4 Conclusion sur les caractérisations physico-chimiques

L'utilisation conjointe des précédentes méthodes de caractérisation permet de déterminer toutes les propriétés physico-chimiques voulues du matériau à étudier. Par des techniques simples et accessibles en salle blanche on obtient des résultats fiables et corrects sans avoir recours à des méthodes et des modèles sophistiqués et long à mettre en œuvre.

On s'intéresse dans les parties suivantes à la caractérisation mécanique des films, contrainte (§2.4.1), module de Young (§2.4.2 et §2.4.3) et dureté (§2.4.2).

2.4 Techniques de caractérisation mécanique

Une des propriétés essentielles des films étudiés est la contrainte interne obtenue par mesure du rayon de courbure du substrat (§2.4.1). Cependant les propriétés d'un film mince ne s'arrêtent pas à cette contrainte interne, il nous faut également connaître son module de Young. Or celui-ci est propre au film, il est différent de celui du matériau massif correspondant, du fait de l'influence du procédé de dépôt sur la structure du film. Il faut donc mesurer directement sur le film et ceci n'est pas facilement réalisable sur des épaisseurs de seulement quelques centaines de nanomètres. Des techniques spécifiquement développées comme la nanoindentation instrumentée est présentée dans ce paragraphe (§2.4.2). Une technique alternative à la nanoindentation - l'acoustique picoseconde (§2.4.3) - qui permet de déterminer le module de Young avec plus de précision sera également détaillée.

2.4.1 Mesure de la contrainte interne

Le dépôt de films minces sur les substrats de silicium provoque l'apparition de contraintes à la fois dans le film et dans le substrat [Nix89, Doe88]. Ces contraintes sont dites résiduelles puisqu'elles subsistent en l'absence de forces extérieures. On les classe généralement en deux catégories : les contraintes thermiques et les contraintes intrinsèques.

Les contraintes thermiques dans les couches minces, déposées sur un substrat à une température supérieure à la température ambiante, sont dues à la différence des coefficients de dilatation thermique entre le substrat et le film. Les contraintes thermiques seront d'autant plus élevées que l'écart entre le coefficient de dilatation thermique de la couche et celui du substrat est important.

Les contraintes intrinsèques désignent l'ensemble des contraintes ne provenant pas de phénomènes d'origines thermiques. Dans le cas le plus simple, qui consiste à associer deux matériaux cristallins, l'apparition des contraintes intrinsèques s'explique par le désaccord des paramètres de maille qui tend à modifier les distances inter atomiques "normales" et ceci principalement dans la couche la plus fine. Lorsque la distance inter atomique est inférieure à celle d'un état sans contrainte, alors le film est en compression. Dans le cas contraire, le film est en tension. Dans le cas des films diélectriques amorphes déposés par procédé plasma, la problématique est un peu plus complexe. D'une part, les premières

Chapitre 2 : Méthodes expérimentales

couches déposées tendent à copier le réseau cristallin du substrat ce qui induit une adaptation des distances inter atomiques et donc l'apparition d'une contrainte. D'autre part, les fortes vitesses de dépôt et le bombardement du film par les espèces ionisées ne permettent pas aux atomes de trouver leur position d'équilibre, ce qui induit des modifications supplémentaires des distances entre atomes. Typiquement, un atome arrivant à la surface avec une forte énergie peut se placer en position interstitielle (avant de se lier) et conduire ainsi à une structure dense, où les distances inter atomiques sont courtes et conduisent à l'apparition de fortes contraintes de compression.

La somme des contraintes d'origine thermique et intrinsèque constitue les contraintes résiduelles : ce sont elles que nous allons pouvoir mesurer.

$$\sigma_{\text{résiduelles}} = \sigma_{\text{thermique}} + \sigma_{\text{intrinsèque}} \quad \text{Equation II. 18}$$

La méthode appliquée pour accéder aux contraintes résiduelles des films est la mesure de l'évolution du rayon de courbure du système {substrat + couche}. Cette mesure est simple à mettre en œuvre et non destructive. Elle est effectuée sur l'équipement QF12801 de la société FSM. Le principe d'analyse est schématisé sur la Figure II. 10. Un faisceau laser, continu et monochromatique ($\lambda = 780 \text{ nm}$), est envoyé sur la plaque par l'intermédiaire d'un miroir pivotant. La lumière réfléchiée par l'échantillon est ensuite collectée par un détecteur optique sensible à la position du signal lumineux reçu. Un programme d'acquisition et de traitement des données permet d'obtenir la valeur moyenne du rayon de courbure à partir des angles de réflexion mesurés. Afin d'éviter les effets de bord, le laser ne parcourt que les 9 dixièmes d'un diamètre de la plaque.

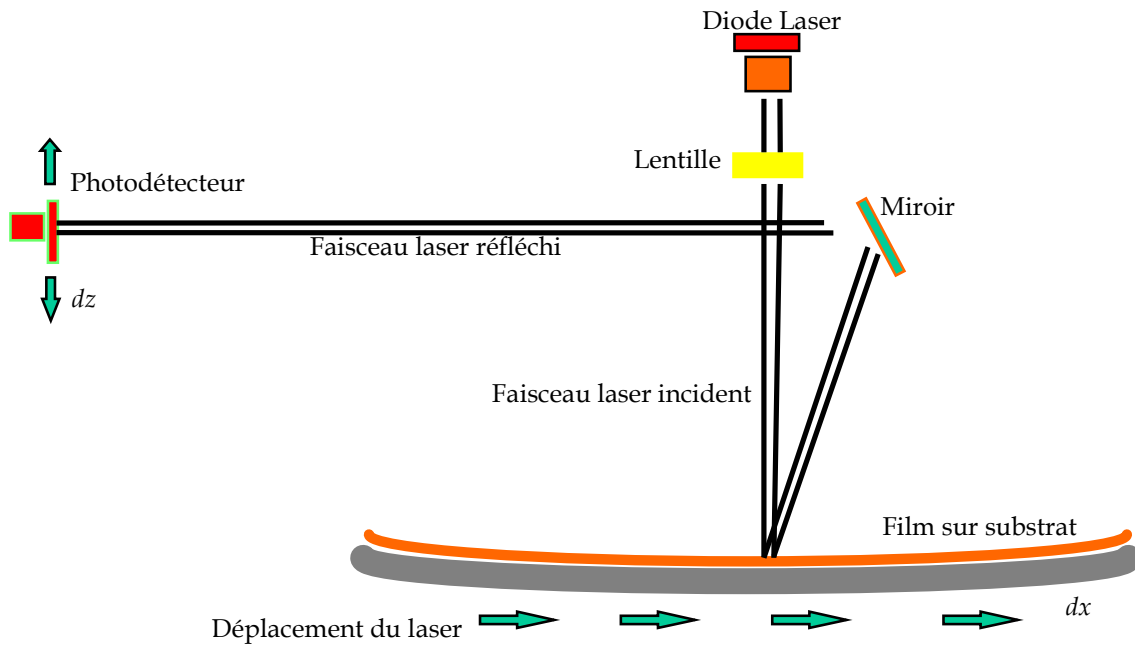


Figure II. 10 : Schéma du principe de la mesure du rayon de courbure.

Les substrats de silicium de 300 mm de diamètre et de 0,7 mm d'épaisseur sont utilisés, le rayon de courbure des plaques est mesuré avant et après dépôt du film. Cela permet de connaître la contrainte due uniquement à la couche mince déposée. Les contraintes résiduelles du film peuvent alors être calculées en introduisant la valeur du rayon de courbure initial R_s [m] et final R_f [m] dans la formule simplifiée de Stoney [Sto09], donnée par l'équation II.14 :

$$\sigma = \frac{1}{6} \times \frac{t_s^2}{t_f} \times \left[\frac{E_s}{(1-\nu_s)} \right] \times \left[\frac{1}{R_f} - \frac{1}{R_s} \right] \quad [\text{MPa}] \quad \text{Equation II. 19}$$

Où $E_s / (1 - \nu_s)$ est le module élastique bi-axial du silicium pris égal à 180,5 GPa [Bra71], t_s [m] est l'épaisseur du substrat et t_f [m] celle du film.

Lorsque le film est en tension, sa contrainte résiduelle est positive et le rayon de courbure est compté positivement (concavité du côté du film pour un substrat plan avant dépôt) et inversement lorsque le film est en compression (Figure II. 11).

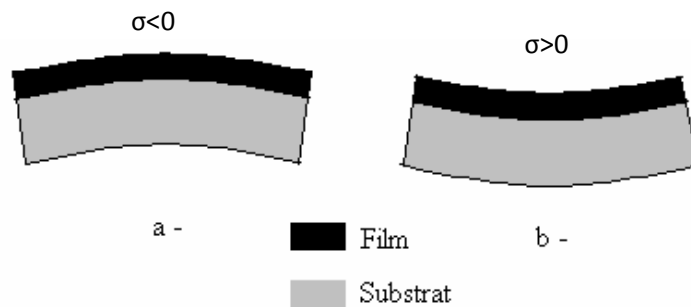


Figure II. 11 : Représentation schématique de la courbure d'un système film + substrat en présence de contraintes résiduelles dans le film (substrat plan avant dépôt).

a – Le film est en compression. b – Le film est en tension.

Les spécifications données par le fabricant sur la répétabilité et la précision des mesures sont respectivement de 1 MPa et de 1 % (avec une valeur minimale de 1 MPa) pour des films d'épaisseur 500 nm. Cependant, comme la détermination de la contrainte dépend de la connaissance de l'épaisseur du film (erreur de 0,5%), l'erreur globale de la détermination de la contrainte pour les films étudiés (200 nm d'épaisseur) est de 6%.

Cette technique permet donc d'obtenir la contrainte du film grâce à la mesure de la déformation du substrat engendrée par celui-ci. Son avantage est de ne pas nécessiter la connaissance du module de Young du film, souvent inconnu. C'est pourquoi dans le cadre de notre étude nous avons besoin de cette propriété. Nous allons donc présenter dans les chapitres suivant deux techniques permettant la mesure du module de Young dans les couches minces : nanoindentation (§2.4.2) et acoustique picoseconde (§2.4.3)

2.4.2 Nanoindentation

2.4.2.1 Principe

Dans les années 1970, des études ont mis en évidence la possibilité d'atteindre les propriétés mécaniques des matériaux par cette technique. De façon synthétique, il s'agit d'appliquer sur la surface du matériau un cycle charge/décharge localisé. Contrairement à l'indentation classique qui s'intéresse à une empreinte rémanente laissée par l'indenteur, l'indentation instrumentée étudie la courbe de déformation en fonction de la force normale appliquée [Alc97]. La transposition de cet essai à l'échelle nanométrique, la nanoindentation, permet, grâce à une méthode développée notamment par Oliver et Pharr [Oli92], la mesure à l'échelle locale des propriétés élastiques et de la dureté d'un matériau [Fis00]. La visualisation de l'empreinte n'étant alors plus nécessaire, le développement de la nanoindentation a été motivé par l'apparition des couches minces en vue de la réalisation de composants miniaturisés. Cette technique permet donc d'atteindre des propriétés mécaniques de petits volumes de matériau et d'observer sa réponse, à la fois plastique et élastique à partir d'une courbe charge-décharge d'indentation.

Avec l'intérêt grandissant porté aux couches minces déposées sur des substrats divers, des méthodes de cartographie des propriétés mécaniques de plus en plus précises se révèlent nécessaires pour caractériser les couches minces. En effet, la technique de « Continuous Stiffness Measurement » (C.S.M.) permet d'obtenir le module de Young et la dureté du matériau indenté en fonction de la profondeur de pénétration de l'indent. La nanoindentation se révèle là encore une méthode des plus intéressantes, puisqu'elle permet d'obtenir une réponse locale à une sollicitation mécanique donnée. Cependant, appliquée à des systèmes composites, cette réponse réclame une analyse complexe par le biais de modèles plus ou moins approchés.

2.4.2.2 Appareillage

L'appareillage utilisé dans cette étude est un nanoindenteur XP de la marque MTS[®] équipé d'un module CSM (Figure II. 12). Les mesures ont été réalisées en collaboration avec Jean-Pierre Gonchond (ST Microelectronics Crolles, groupe caractérisation physique) à partir de morceaux de wafer de 1 cm².

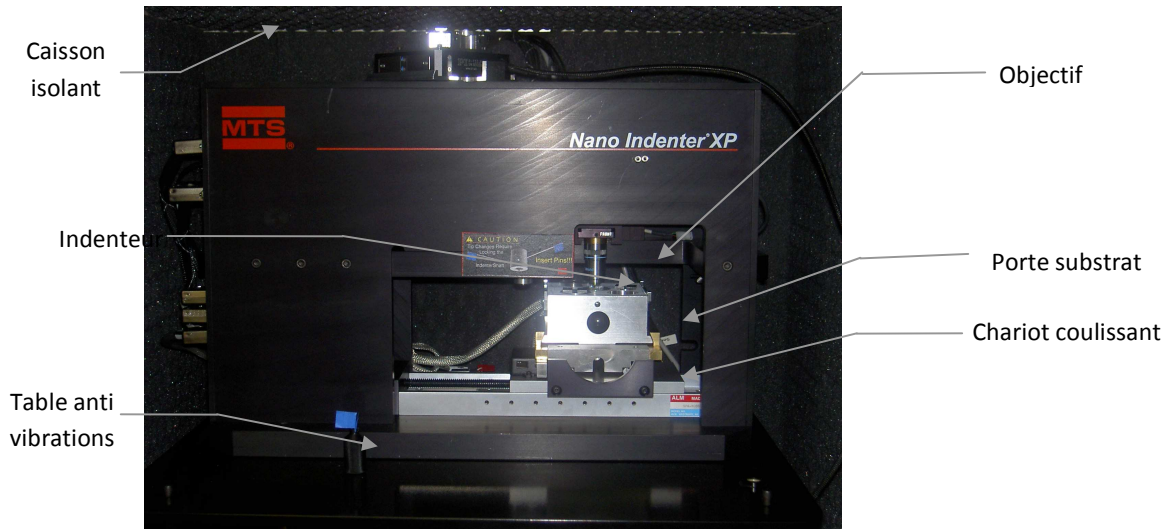


Figure II. 12 : Photographie du nanoindenteur XP de MTS[®].

L'installation comprend un porte-substrat, un microscope (x40) permettant de visualiser les échantillons et un système de fixation de la pointe. L'appareillage est placé sur une table anti-vibrations à l'intérieur d'un caisson afin de l'isoler au maximum des vibrations mécaniques transmises par le sol. Le porte-substrat amovible effectue des transitions latérales de façon à se positionner sous la pointe ou sous l'objectif. Il permet de disposer 6 emplacements sur lesquels viennent se fixer les échantillons. Deux des emplacements sont réservés pour un échantillon de silice et d'aluminium dont les fonctions sont détaillées ci-après.

Le logiciel d'exploitation des résultats est *Testwork*. Il fonctionne selon la méthode d'Oliver et Pharr (§2.4.2.3.2) et permet de réaliser une analyse approfondie des résultats.

Le principe réside dans l'application d'une charge réalisée par l'intermédiaire d'une bobine insérée dans un aimant (C). Une force correspondant à la charge appliquée est générée dans l'axe de la colonne (B) assurant ainsi son déplacement. Cette force est contrôlée par l'intensité du courant qui circule dans la

bobine. Des ressorts de rappel et de maintien (D) permettent d'assurer le guidage de la colonne perpendiculairement à la surface de l'échantillon (A). Le déplacement est mesuré par la variation des capacités de déplacement (E). L'ensemble est monté sur un bâti (F) qui possède une rigidité très élevée, afin de se rapprocher d'une expérience idéale (à colonne infiniment rigide). Cet appareil est isolé de l'extérieur de façon à éviter au maximum les perturbations liées aux variations de température et vibrations parasites.

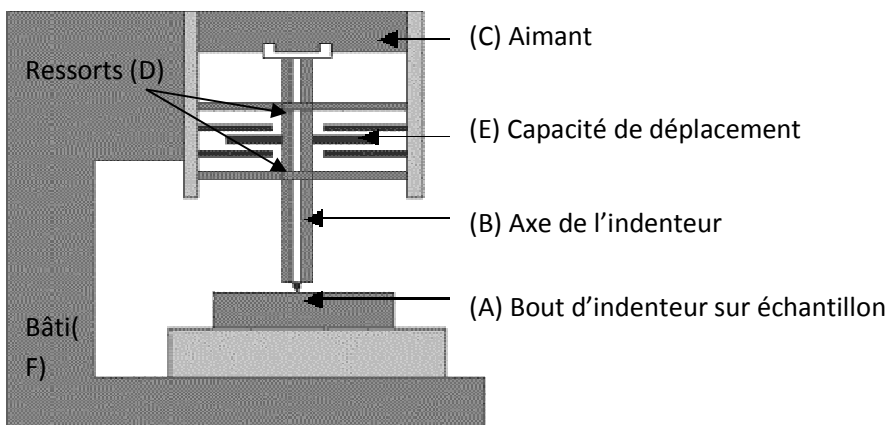


Figure II. 13 : Schéma de principe d'un nanoindenteur XP de la marque MTS.

Avant chaque essai, il est nécessaire d'effectuer une calibration de l'appareil. Pour cela, on effectue 7 indents sur de l'aluminium, c'est un matériau relativement mou avec une surface parfaitement polie de façon à ce que les indents soient visibles facilement. Il faut ensuite vérifier, en passant sous l'objectif que la position des indents obtenue corresponde bien aux emplacements prévus visibles sur l'écran. Cette manipulation doit être effectuée à chaque mouvement du chariot et permet également d'effectuer un nettoyage de la pointe. Une fois cette calibration terminée, il faut alors entrer les paramètres utiles à l'analyse à savoir :

- les valeurs des coefficients de correction de la pointe (Equation II.28),
- le délai à attendre avant la réalisation de l'essai. Tous les essais se sont déroulés après 22h00 afin de s'affranchir des problèmes de vibration,

Chapitre 2 : Méthodes expérimentales

- le coefficient de Poisson du matériau à caractériser. Il a été fixé, après recherche bibliographique, à 0,23. L'influence de cette valeur reste relative, en effet il a été estimé qu'une erreur de 50 % sur ce coefficient n'engendre qu'une erreur de 5 % sur le module de Young. [MTS et Sha04]
- le taux de dérive autorisé : 0,050 nm/s, les paramètres d'approche (distance, sensibilité, vitesse...),
- la profondeur de pénétration qui dépend de l'épaisseur des couches.

Enfin, l'analyse des résultats sera toujours effectuée de la façon suivante :

- observation de l'allure de la courbe de charge/décharge,
- observation de la rigidité de contact en fonction de la profondeur de pénétration ; en effet, l'estimation de ce paramètre est très important car il joue un rôle primordial dans la détermination de la valeur du module de Young (Equation II.23),
- évaluation du module de Young et de la dureté.

Chaque échantillon est indenté 12 fois à des endroits différents pour obtenir une représentation correcte des propriétés du film et éviter les défauts locaux (poussières, rayures...).

Les prochaines parties décrivent les méthodes d'analyse permettant de déterminer le module de Young et la dureté de films minces.

2.4.2.3 Méthodes d'analyse

2.4.2.3.1 Formalisme de Sneddon

Les deux propriétés mécaniques les plus couramment extraites en nanoindentation sont le module d'élasticité ou module de Young (E), et la dureté (H). Elles sont déterminées par l'étude de la courbe d'un cycle de charge et décharge d'un essai d'indentation représenté Figure II. 14.

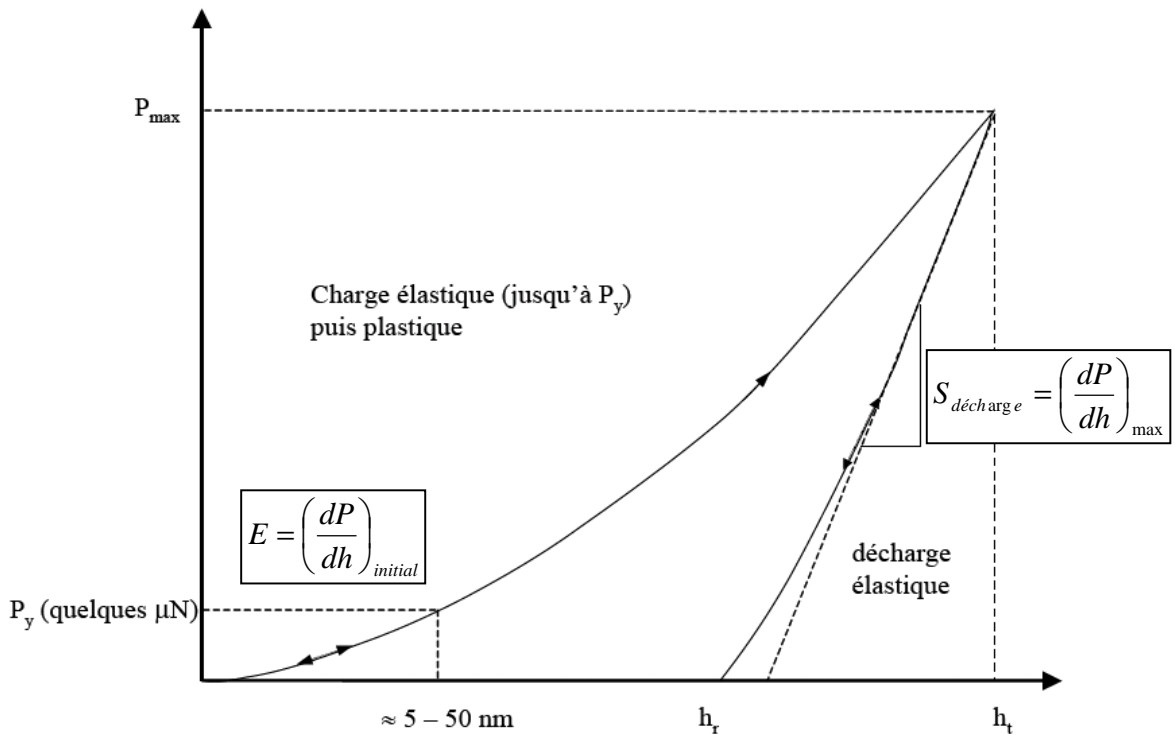


Figure II. 14 : Courbe de charge et de décharge lors de l'essai de nanoindentation. Force appliquée P en fonction du déplacement h dans l'échantillon.

Lors du premier instant de décharge on détermine la rigidité de contact :

$$S = \left(\frac{dP}{dh}\right)_{\text{max}} \quad \text{Equation II. 20}$$

Chapitre 2 : Méthodes expérimentales

Avec :

P : la charge appliquée [Pa]

h : la profondeur d'indentation à une charge P donnée [m]

S : la rigidité de contact correspondant à la pente de la portion haute de la courbe de décharge (dP/dh) à P et h maximums. [$\text{Pa}\cdot\text{m}^{-1}$]

h_r : le déplacement final après décharge complète [m]

La dureté [Pa] (Equation II.21) est définie comme étant la charge au maximum rapportée à l'aire de contact projetée [Tsu98] :

$$H = \frac{P_{\max}}{A}$$

Equation II. 21

A partir de la notion de rigidité de contact, Sneddon [Oli92, Oli04] établit une relation entre S (Equation II.22), l'aire de contact projetée A et le module élastique réduit E_r :

$$S = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A}$$

Equation II. 22

où β est un facteur correctif appelé paramètre de forme, qui dépend de la géométrie de l'indenteur. De nombreuses études portent sur la détermination de cette constante. Généralement, la valeur de 1,034 est appliquée pour un indenteur type Berkovich (Figure II. 20) [Mar01, Tsu98].

Le module élastique réduit E_r (Equation II.23) prend en compte les déformations élastiques apparaissant à la fois dans l'échantillon et dans l'indenteur. Il est défini par la formule suivante :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i}$$

Equation II. 23

avec E et ν respectivement le module de Young et le coefficient de Poisson de l'échantillon, E_i et ν_i ceux de l'indenteur. En général pour un indenteur en diamant, $E_i = 1141$ GPa et $\nu_i = 0,07$.

Afin de calculer le module élastique réduit E_r et d'en déduire celui de l'échantillon E (Equation II.23), il est donc nécessaire de déterminer l'aire de contact projetée A (Figure II. 15). Cependant, cette dernière reste très difficile à atteindre car elle ne concerne pas toute la profondeur de pénétration. En effet lors de l'indentation, il n'y a qu'une seule partie de l'indenteur en contact avec l'échantillon (Figure II. 15). Il faut donc déterminer la profondeur de pénétration de l'indenteur dans l'échantillon notée h_c .

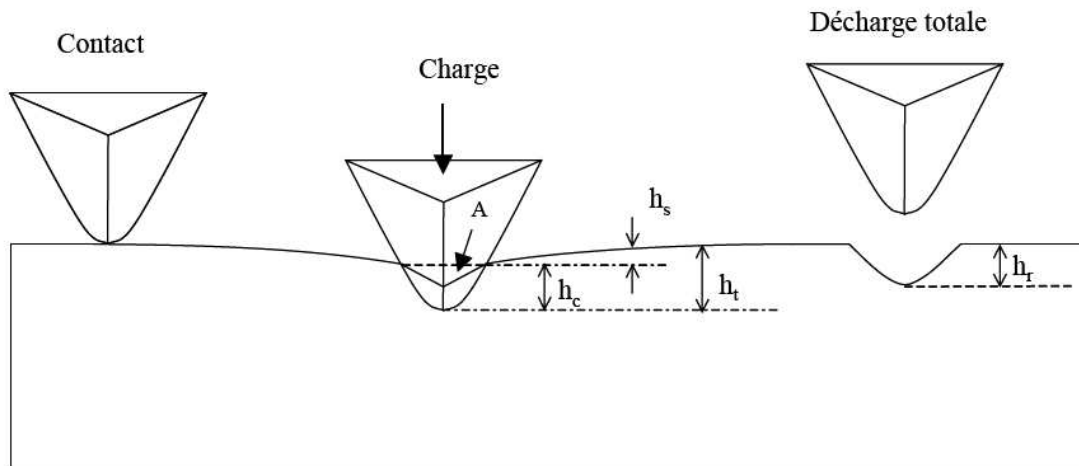


Figure II. 15 : Indentation d'une surface.

Pour déterminer cette profondeur de pénétration et l'aire de contact avec précision des méthodes ont été développées dans la littérature et sont maintenant reconnues et appliquées internationalement.

2.4.2.3.2 Détermination de l'aire de contact

Dans un premier temps, Doerner et Nix [Doe86] avaient considéré qu'aux tous premiers instants de la décharge l'aire de contact restait constante. En effet, pour certains matériaux, la portion initiale de la courbe de décharge est linéaire. Doerner et Nix proposèrent donc une méthode empirique [Oli92, Kin87] consistant à extrapoler la portion initiale de la courbe de décharge et le déplacement ainsi obtenu est exploité comme profondeur de contact afin de déterminer A (aire de contact). Néanmoins des expérimentations sur de nombreux matériaux ont montré que la courbe de décharge était rarement linéaire, même au stade initial de la décharge, mettant ainsi en évidence les limites de cette méthode.

C'est donc en 1992 que Oliver et Pharr proposèrent leur propre méthode pour déterminer le module d'élasticité et la dureté par nanoindentation [Oli92, Oli04]. Elle est largement utilisée actuellement.

Chapitre 2 : Méthodes expérimentales

Cette méthode est une extension de celle proposée par Doerner et Nix mais permet de prendre en compte le caractère non linéaire de la courbe de décharge.

Afin de mieux appréhender cette méthode, il est intéressant d'observer une représentation schématique d'un indenteur (Figure II. 16) présentant les différents paramètres étudiés pour cette analyse :

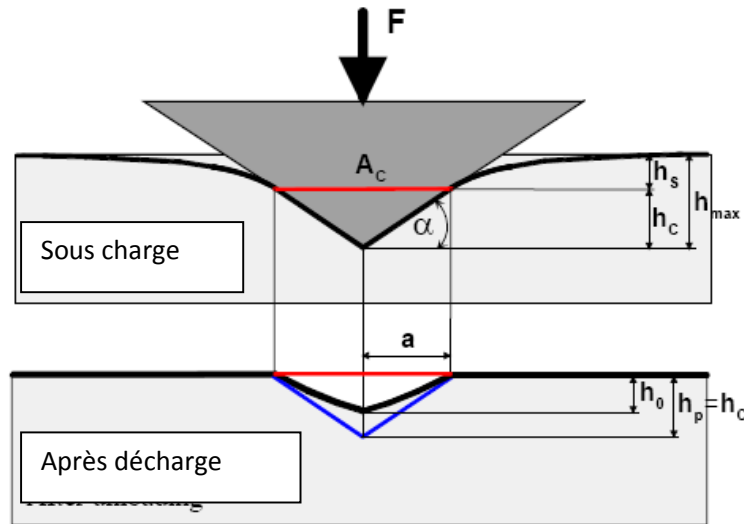


Figure II. 16 : Paramètres utilisés pour l'étude de nanoindentation.

Avec :

h_c la profondeur de contact entre l'indenteur et l'échantillon sous charge (profondeur de pénétration corrigée)

h_s [m] l'enfoncement que subit l'échantillon à la périphérie de l'indenteur :

$$h_s = h - h_c$$

Equation II. 24

En supposant qu'à la périphérie du contact entre l'indenteur et l'échantillon, aucun bourrelet ni effondrement ne se forme (négligeable dans le cas de SiN PECVD [Hua06], Figure II. 17), Oliver et Pharr introduisent une constante ε (Figure II. 18) dépendant de la géométrie de l'indenteur [Oli04] selon l'Equation II.25.

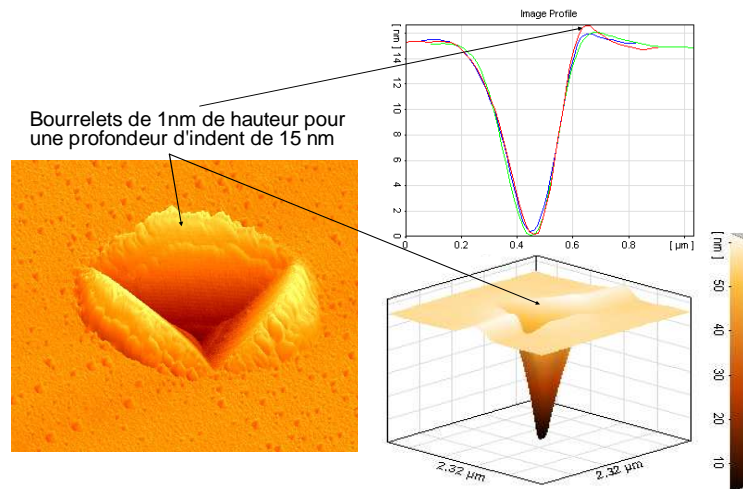


Figure II. 17 : Bourrelets mesurés par AFM à la périphérie du contact entre l'indenteur et l'échantillon pour du SiN PECVD [J.-P. Gonchond, ST Microelectronics Crolles].

Au cours de l'indentation ainsi que lors des traitements du matériau étudié, le bourrelet n'évolue pas de manière significative. Le bourrelet mesuré à 1 nm est alors négligeable pour la suite.

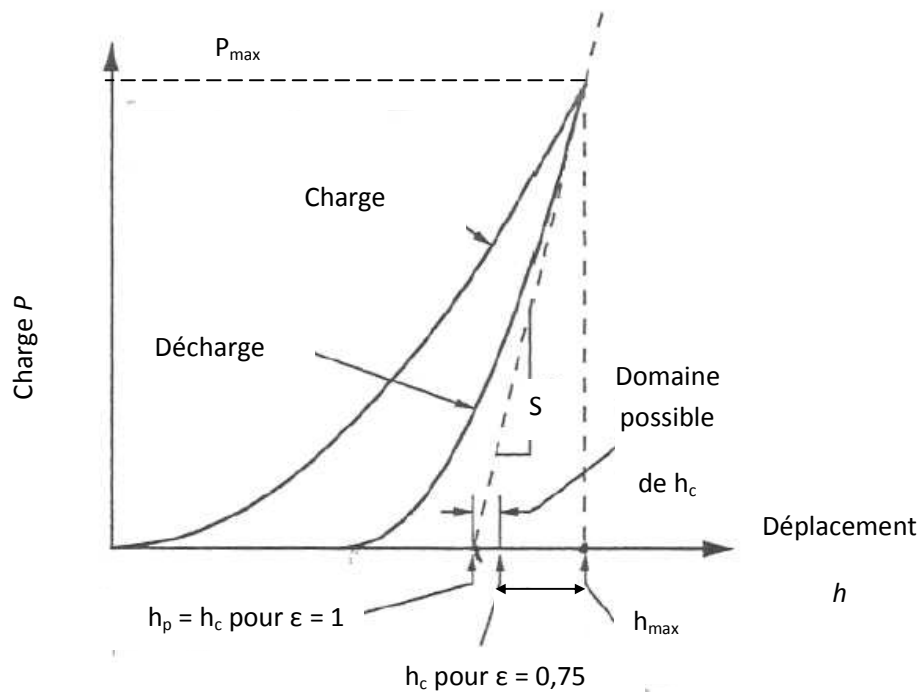


Figure II. 18 : Courbe de charge et de décharge.

$$h_s = \varepsilon \frac{P_{\max}}{S}$$

Equation II. 25

Et donc d'après l'Equation II.24 :

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S}$$

Equation II. 26

avec $\varepsilon = 0,75$ pour les indenteurs de type Berkovich [Oli04].

Ainsi, maintenant que cette profondeur de contact a été établie, il reste à exprimer l'aire de contact A . Cette dernière est un élément essentiel dans la détermination du module de Young (Equation II.23) ainsi que de la dureté (Equation II.21).

En première approximation, des considérations géométriques permettent d'établir la relation suivante :

$$A(h_c) = 24,56h_c^2 \quad [\text{m}^2]$$

Equation II. 27

Cependant, cette relation n'est valable que dans le cas d'un indenteur Berkovich parfait et pour une empreinte sans bourrelet. En effet, dans la réalité, il faut prendre en compte l'effet d'usure de pointe (Figure II. 20) et pour certains matériaux la formation de bourrelet qui augmente l'aire de contact [Pel05, Alc97, Tsu98, Roy07, Kes06] (ou encore un effondrement qui la réduit [Han06]). Il est donc nécessaire de procéder à une calibration. Pour cela, on doit effectuer une série d'indents sur un matériau dont on connaît parfaitement le module réduit E_r . En appliquant la formule de Sneddon (Equation II.22) on pourra ensuite remonter à l'aire de contact A . Généralement, le matériau utilisé pour la calibration est de la silice fondue dont les propriétés mécaniques sont bien connues.

Ainsi, A peut être défini comme une fonction polynomiale dans laquelle le premier terme décrit un indenteur Berkovich parfait et les suivants représentent les termes correctifs liés à l'usure de la pointe : Avec C_1, C_2, \dots, C_8 constantes.

$$A(h_c) = 24,56h_c^2 + C_1h_c^1 + C_2h_c^{1/2} + C_3h_c^{1/4} + \dots + C_8h_c^{1/128} \quad [\text{m}^2] \quad \text{Equation II. 28}$$

La détermination finale du module de Young et de la dureté suit donc le parcours suivant (Figure II. 19) :

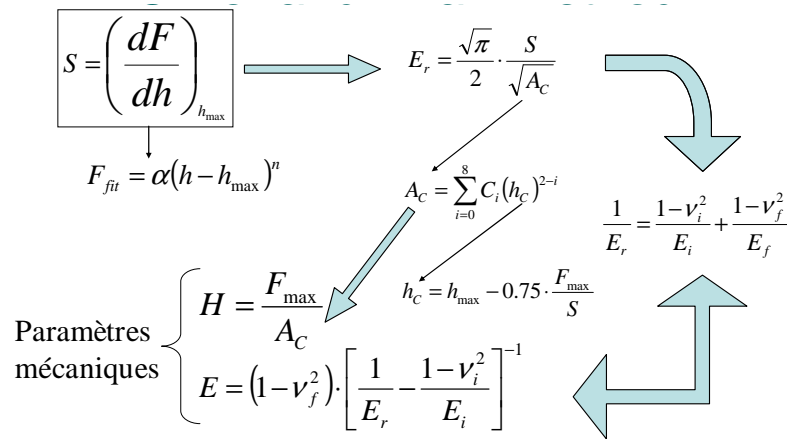
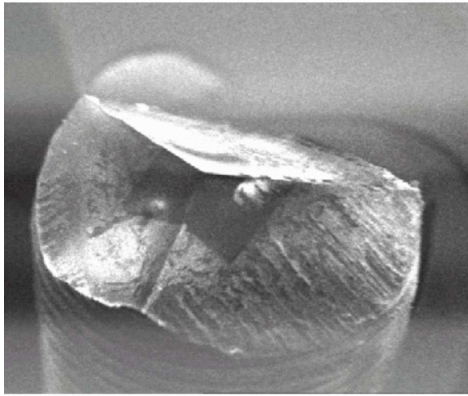
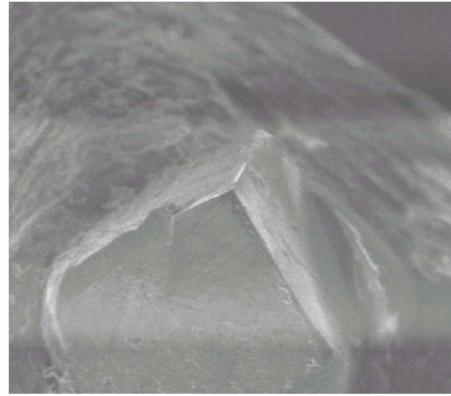


Figure II. 19 : Méthode permettant de déterminer le module de Young et la dureté à partir d'une expérience de nanoindentation.

Cette méthode, qui reste aujourd'hui la plus répandue n'est valable que dans le cas d'un système élastiquement homogène et atteint ses limites dans l'analyse d'un système ne respectant pas cette condition. En effet, dans le cas d'un film mince déposé sur un substrat présentant un module de Young très différent, il faut veiller à ce que la zone modifiée par l'indentation n'atteigne pas le second matériau. Pour cela, il est nécessaire que la profondeur de pénétration de l'indenteur reste largement inférieure à l'épaisseur du film (10%) et cette condition est parfois difficile à respecter dans le cas de couches très fines ($< 1 \mu\text{m}$). On a alors recourt à une pointe plus pointue, Cube-corner (coin cube) qui à l'avantage de procurer des mesures moins perturbées par le substrat qu'avec une pointe Berkovich [Chu02] (Figure II. 20).



Berkovich



Cube-corner

Figure II. 20 : Pointes d'indenteur de type Berkovich et Cube-corner (images optiques).

On notera que tous les résultats des indentations présentés dans ce manuscrit ont été réalisés avec des indenteurs de type Berkovich.

2.4.2.4 Mesures sur films minces

2.4.2.4.1 *Mesure continue de la rigidité de contact*

Les essais sont réalisés en imposant le déplacement, et en ajoutant la technique C.S.M. (Continuous Stiffness Measurement) afin de pouvoir obtenir des informations en fonction de la profondeur de pénétration de l'indenteur (Figure II. 21). Ce module permet, par l'application d'une légère oscillation dynamique, de mesurer la rigidité de contact en continu pendant la charge de l'indenteur au lieu de s'intéresser uniquement au point de décharge [Xia02, Oli04]. Cela consiste à appliquer une oscillation de 45 Hz à l'indenteur avec une amplitude de 2nm.

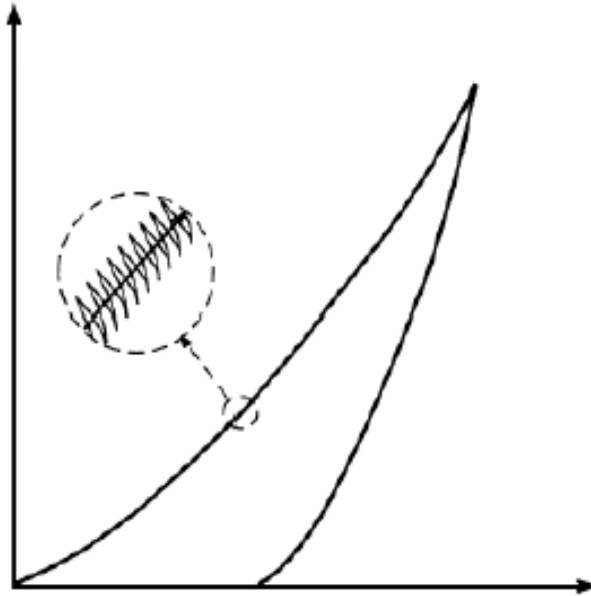


Figure II. 21 : Technique CSM de mesure point par point du module de Young tout au long de la pénétration de l'indent dans le matériau (illustration de [Oli04]).

La technique CSM mesure en continu la rigidité de contact qui permet de calculer l'aire de contact à chaque profondeur d'indentation. Ceci donne accès au module de Young et à la dureté en fonction de la profondeur des couches minces.

2.4.2.4.2 Influence du substrat

Lors d'un essai d'indentation, la mesure donne accès à la charge appliquée, à la pénétration et à la rigidité de contact du matériau. L'exploitation de la méthode d'Oliver et Pharr ne consiste pas à étudier un système revêtu mais un système homogène équivalent, dont les propriétés mécaniques varient avec la pénétration.

Pour remonter aux propriétés mécaniques de la couche mince, il convient de découpler la contribution de la couche mince à la mesure de celle du substrat. Il existe à ce jour un certain nombre de modèles empiriques, semi-empiriques et analytiques pour réaliser ce découplage.

Ce problème d'influence du substrat a longtemps été contourné en limitant la profondeur d'indentation à 10% de l'épaisseur du film [Chu02]. Cet artifice présente deux problèmes [GDR04]. D'abord, il est

difficile de se restreindre à 10% de l'épaisseur quand celle-ci est très faible. En effet, les films étudiés ici font entre 150 et 300 nm d'épaisseur ce qui voudrait dire que l'on doit exploiter les mesures entre 15 et 30 nm. Comme étudié précédemment, l'effet de bout de pointe s'étend jusqu'à 50 nm. Il faudrait alors déposer des films de 500 nm d'épaisseur minimum, ce qui entraînerait la délamination ou la fissuration des films de part leur contraintes intrinsèques élevées (pour respectivement -3 ou 1,3 GPa). Ensuite, des études ont montré que ce critère des 10% est purement phénoménologique et varie selon la nature du substrat car ses déformations plastiques influencent la mesure de profondeur.

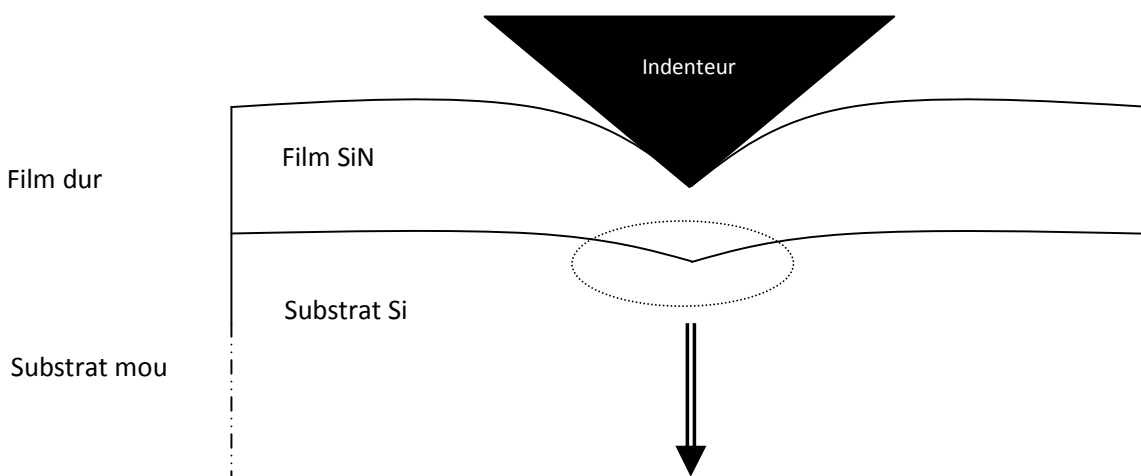


Figure II. 22 : Schématisation de l'effet de substrat.

Des recherches bibliographiques montrent qu'il existe deux méthodes principales permettant de traiter ce problème complexe d'influence du substrat :

- La première, consiste à employer un logiciel de calcul par éléments finis (Abaqus) afin de réaliser une modélisation du phénomène d'indentation permettant de séparer les propriétés de la couche de celles du substrat. Ces techniques semblent donner des résultats encourageants notamment sur des couches de SiN mais restent difficiles d'utilisation [Kna98].
- La seconde, consiste en l'application d'un modèle de déconvolution permettant de traiter mathématiquement les courbes obtenues [Jun04, Mar05]. Cependant, l'utilisation de ces modèles est complexe et lente, et nécessite pour certains d'entre eux la connaissance de paramètres tout aussi difficiles à déterminer avec précision et fiabilité.

Pour des raisons de simplicité et de rapidité des analyses des courbes de module de Young et de dureté, une résolution graphique de ces paramètres concernant le film a été choisie et est présentée ci-après.

2.4.2.4.3 Extrapolation des mesures

Concernant les films de SiN, les valeurs de dureté restent éloignées de celle du silicium et l'allure des courbes laisse apparaître un palier (ou plateau dans le meilleur des cas). Ce palier est relativement bien marqué sur une fourchette de profondeur suffisante qui permet de réaliser une bonne estimation de la dureté du film mesuré, comme indiqué sur la Figure II. 23.

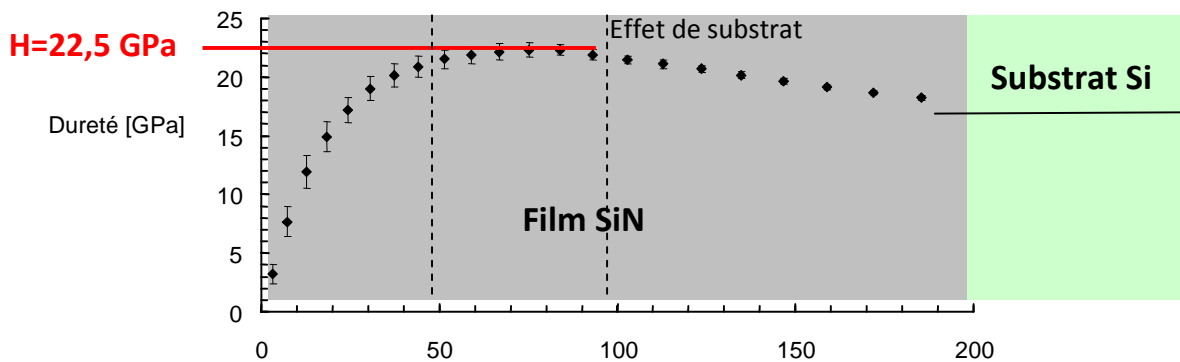


Figure II. 23 : Dureté en fonction du déplacement de l'indent dans un film SiN de 200 nm d'épaisseur sur un substrat Si.

Malgré tout, pour certains films, ce palier est peu identifiable et la valeur au sommet n'est pas forcément la valeur réelle de la dureté du film. Ces courbes de nanoindentation de film mince sur substrat peuvent être toutefois modélisées par les approches de Mencik et Martinuik ([Men97] et [Mar05]). Cela permet de remonter à la dureté et au module de Young du film en isolant l'effet de substrat. Cependant, les résultats obtenus grâce à ces calculs conduisent aux mêmes résultats que ceux obtenus par simple extrapolation des courbes expérimentales obtenus dans ces travaux. Nous avons donc retenu cette dernière technique, qui permet d'accéder aux résultats de manière plus simple et plus rapide.

Le module de Young est plus difficile à déterminer puisque aucun plateau, palier ou valeur à l'origine n'est identifiable. Pour déterminer le module de Young du film il faut alors extrapoler la tendance mesurée jusqu'à l'origine, comme proposé sur la Figure II. 24.

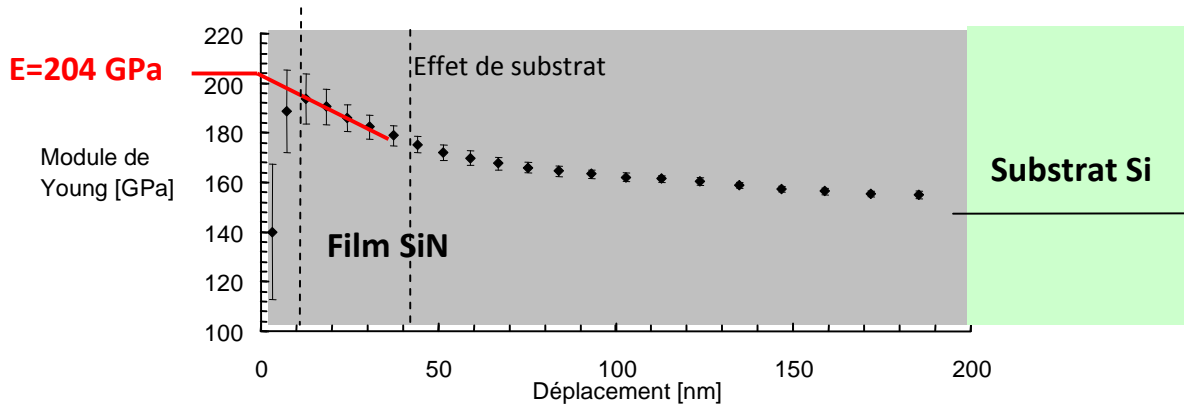


Figure II. 24 : Module de Young en fonction du déplacement de l'indenteur dans un film SiN de 200 nm d'épaisseur sur substrat Si.

Le début des courbes présentées n'est pas toujours linéaire et ceci peut être dû à plusieurs phénomènes : l'usure de la pointe (pointe émoussée, Figure II. 25) [Her00], une mauvaise détection de surface, la rugosité de surface (faible dans notre cas) ou encore la résolution de l'appareillage.

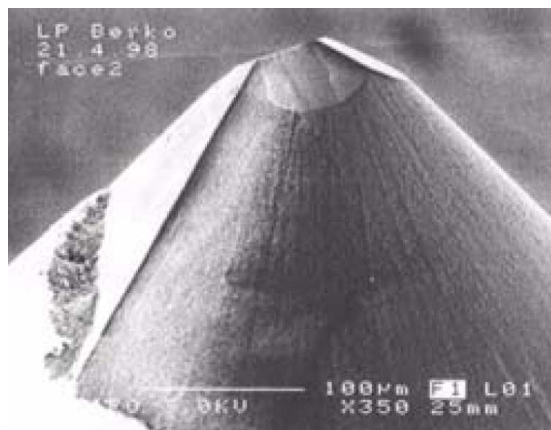


Figure II. 25 : Image du bout de pointe d'indenteur émoussée par microscope électronique à balayage (MEB).

Afin de vérifier si les valeurs de dureté et de module de Young sont représentatives des films étudiés et non pas influencées par le substrat, plusieurs pistes (§2.4.2.5.3) sont explorées pour éviter l'effet de substrat :

- Déposer le film sur un substrat plus dur que celui-ci (ou du moins autant)
- Déposer un film plus épais en évitant les phénomènes de rupture liés aux contraintes élevées de celui-ci.

2.4.2.5 Résultats expérimentaux

2.4.2.5.1 Analyse d'un échantillon de silicium (100)

L'épaisseur des couches de SiN étant relativement faible (inférieure au μm), il semble donc intéressant d'analyser en premier lieu le substrat seul pour en définir les caractéristiques.

➤ Courbe de charge et de décharge :

La courbe de charge - décharge (Figure II. 26) obtenue a une allure correspondant exactement aux courbes théoriques (Figure II. 14 et Figure II. 18).

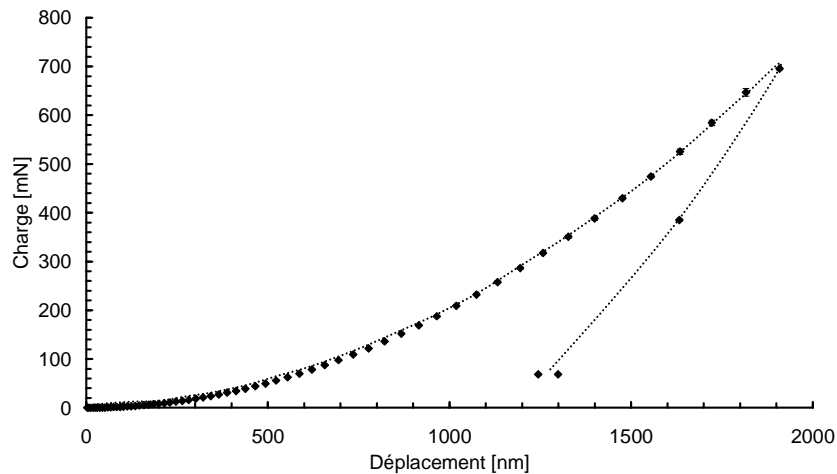


Figure II. 26 : Courbe de charge - décharge en fonction de la profondeur (silicium (100)).

➤ **Rigidité de contact :**

La Figure II. 27 met en évidence l'évolution linéaire de la rigidité de contact ($S_{décharge}$) en fonction de la profondeur de pénétration (h) de l'indent dans le matériau.

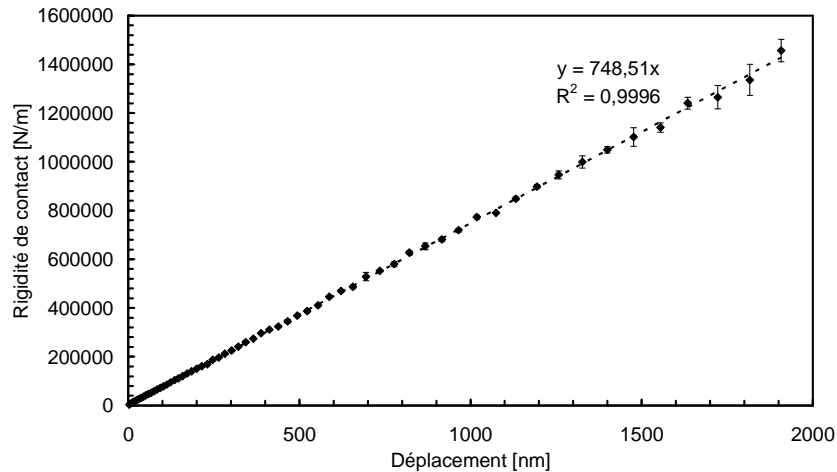


Figure II. 27 : Série de mesures représentant la rigidité de contact en fonction de la profondeur pour le silicium (100).

Ce comportement est logique dans le cas d'un matériau massif, d'après le fit effectué sur ces mesures, le comportement est entièrement linéaire. En effet pour un matériau dont le module de Young réduit est constant quelle que soit la profondeur, on constate que la rigidité de contact est proportionnelle à la profondeur de pénétration (Equation II.22).

➤ **Dureté et Module de Young :**

L'analyse de ces propriétés ne pose aucun problème : les courbes (Figure II. 28) présentent un palier bien visible. La dureté et le module de Young sont donc évalués respectivement à environ 12,5 GPa et 172 GPa conformément aux valeurs trouvées dans la littérature avec un coefficient de Poisson de 0,23 [Chu00, Chu02, Chu04].

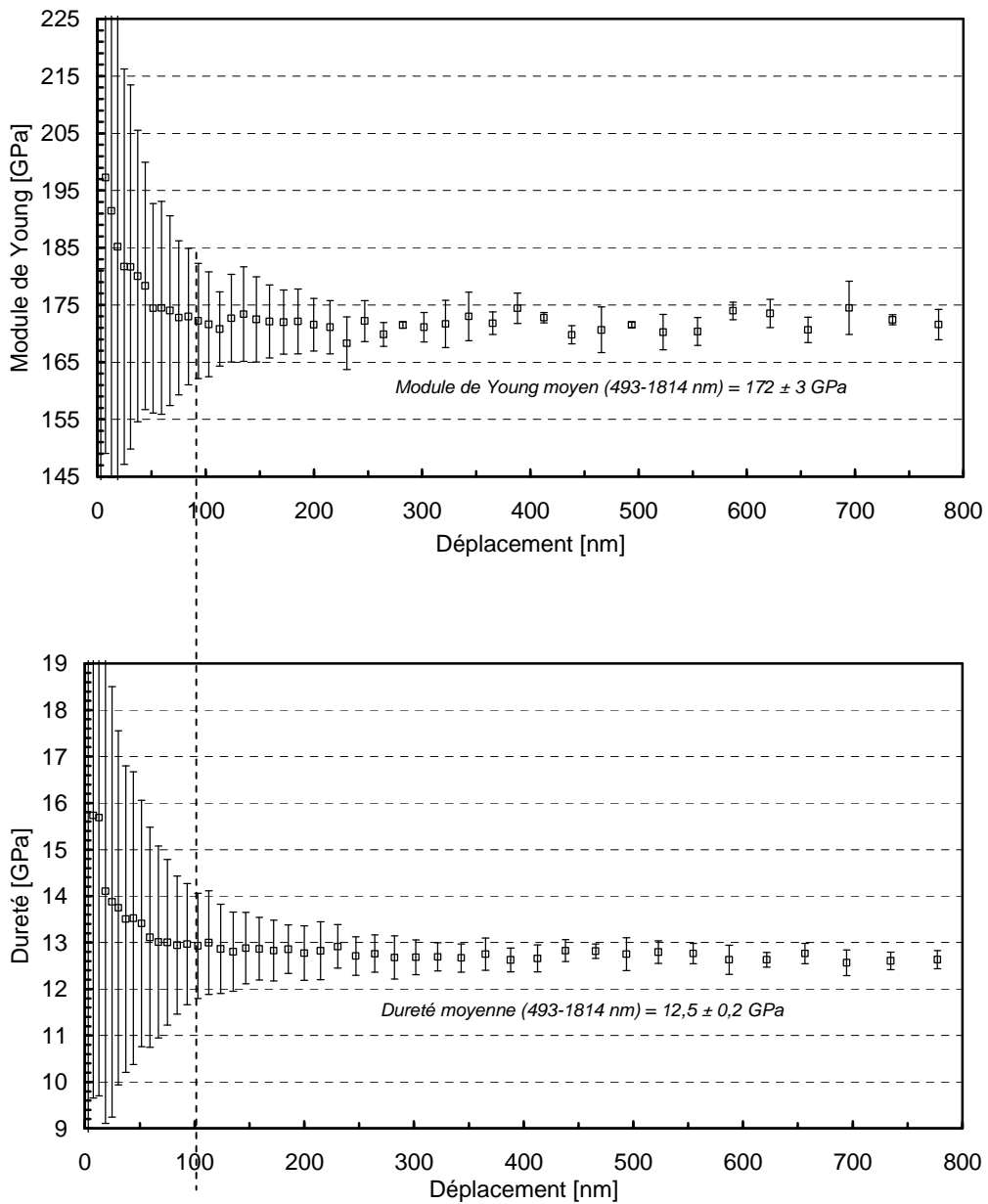


Figure II. 28 : Dureté et module de Young en fonction de la profondeur pour le silicium (100).

À faible profondeur d'indentation (jusqu'à 50 nm) une forte augmentation du module de Young et de la dureté sont observée, ce phénomène vient principalement de l'effet de bout de pointe d'indet [Her00] qui n'est pas parfaitement pointu (Figure II. 25) et de l'effet de rugosité de la surface de la couche mince (négligeable dans notre cas) [Pel05]. Cet effet de bout de pointe apparaît quel que soit le matériau mesuré.

Chapitre 2 : Méthodes expérimentales

2.4.2.5.2 Analyse des échantillons de SiN

L'étude expérimentale a porté dans un premier temps sur la validation des résultats obtenus avec plusieurs échantillons d'épaisseurs différentes et de contrainte similaire. L'allure des courbes étant identiques quelle que soit la série étudiée, seul un exemple de courbe sera donné pour chacune des propriétés étudiées.

➤ Courbe de charge – décharge :

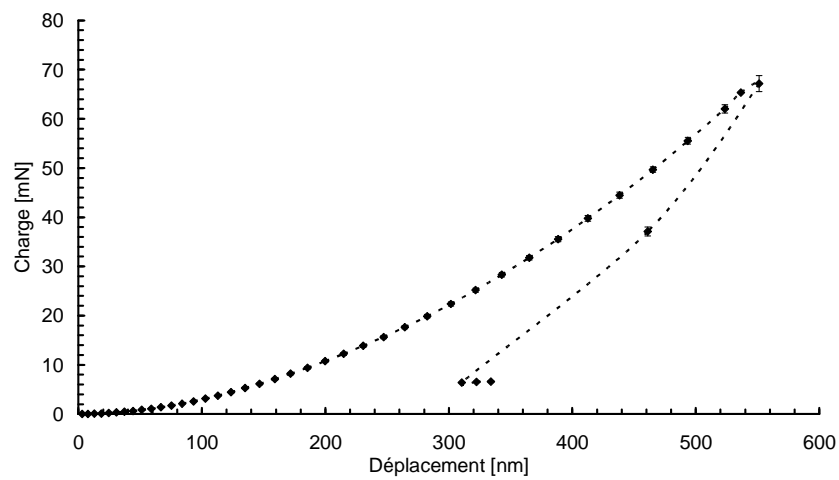


Figure II. 29 : Courbe de charge et décharge en fonction de la profondeur de pénétration de l'indenteur pour un film en tension SiN PECVD.

➤ **Rigidité de contact :**

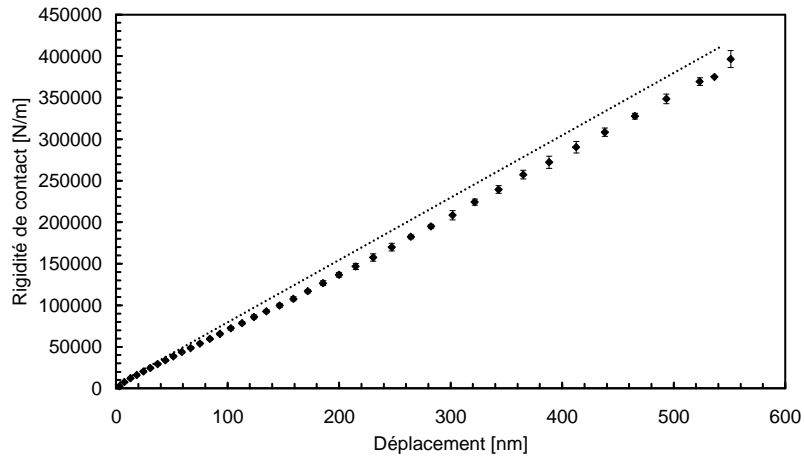


Figure II. 30 : Série de mesures représentant la rigidité de contact en fonction de la profondeur d'indentation pour un film en tension SiN PECVD.

L'allure de cette courbe est très différente de celle d'un matériau massif (droite en pointillé) et laisse apparaître un changement de pente qui est caractéristique de l'effet d'un film mince très dur sur un substrat plus mou [Sha02] ($S_{film} > S_{substrat}$).

➤ **Dureté et Module de Young :**

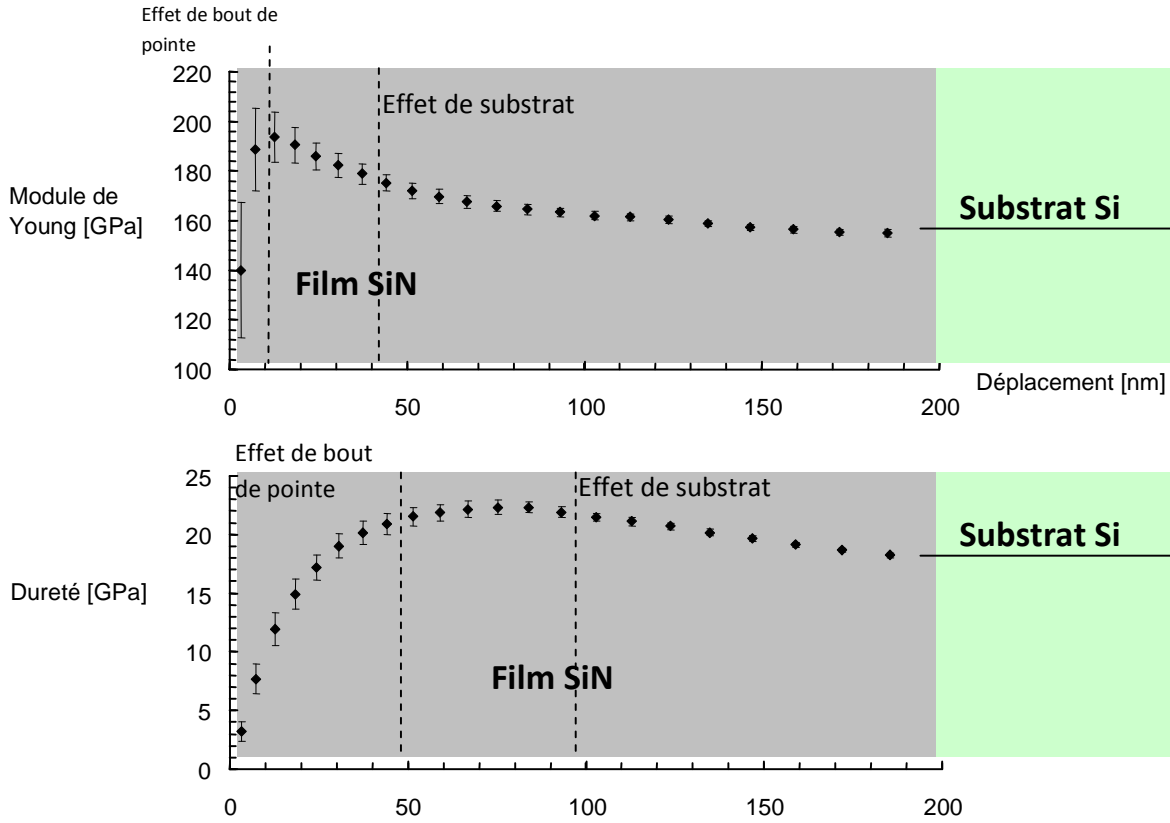


Figure II. 31 : Module de Young et Dureté en fonction de la profondeur de pénétration de l'indent dans l'échantillon d'épaisseur 200 nm.

Ces courbes présentées en Figure II. 31 sont caractéristiques du comportement des films de SiN sur substrat Si testé. On observe une décroissance importante des propriétés en fonction du déplacement de l'indent dans la couche.

On remarque également que la courbe de dureté présente un léger palier (entre 20 et 100 nm) par rapport à celle du module de Young. Ce phénomène s'explique par les Equation II.21 et Equation II.22. En effet on note que la dureté est proportionnelle à $1/A$ alors que le module de Young est proportionnel à $1/(A)^{1/2}$; ces deux propriétés ne sont donc pas affectées de la même façon par l'influence du substrat. C'est pour cette raison que le module de Young est influencé par le substrat pour une profondeur de

Chapitre 2 : Méthodes expérimentales

déplacement plus faible que pour la mesure de dureté. De plus on observe, l'effet de bout de pointe déjà vu lors des analyses du Si (§2.4.2.5.1). Ensuite plus l'indent se rapproche du substrat, plus le module de Young et la dureté se rapprochent de la valeur du substrat.

Les remarques précédentes mettent donc en évidence l'influence du substrat lors de ces essais. Cependant, l'analyse des courbes (Figure II. 31) ne permet pas de déterminer avec fiabilité les propriétés mécaniques des couches étudiées. En effet, on ne sait pas déterminer à partir de quelle profondeur la mesure n'est plus influencée par l'effet de bout de pointe et à partir de quelle profondeur l'effet de substrat commence à intervenir. Nous sommes donc confronté à différents défis pour ces mesures de nanoindentation sur ces films minces de SiN, à savoir que l'effet de substrat est généré par :

- Film dur (200 GPa) sur un substrat plus mou (130 GPa).
- Film très mince (<250 nm).

C'est pour ces raisons que des recherches approfondies sont menées afin d'appréhender ce phénomène d'effet de substrat (généré par ces deux causes suscitées) et d'atteindre ainsi les propriétés réelles et fiables des films minces de SiN sur Si.

2.4.2.5.3 Evaluation de l'effet de substrat

Afin d'évaluer l'effet du substrat sur les mesures réalisées suivant la méthode présentée, des échantillons de SiN ont été spécifiquement élaborés. Dans ce paragraphe, seuls les résultats sur la dureté sont présentés par souci de simplicité car ils sont plus représentatifs vis-à-vis de l'effet de substrat, cependant les mêmes observations sont valables pour le module de Young.

- Film sur substrat plus dur

Il existe différents matériaux plus durs que le SiN, cependant ces matériaux ne permettent pas de faire des substrats 300 mm abordables et utilisables dans les machines de dépôt PECVD présentes à ST Microelectronics Crolles. Par ailleurs, ce type de substrat pourrait induire des différences de composition par rapport à l'utilisation des substrats en Si, par exemple en modifiant la cinétique de dépôt. Le meilleur compromis choisi est d'employer comme support du film une couche épaisse de SiN (appelée ici : couche tampon) non contrainte (pour éviter les ruptures mécaniques) et déposée sur le substrat classique de Si (Figure II. 32). On dépose ensuite le film à étudier sur un substrat finalement

aussi dur que lui-même, en supposant que l'épaisseur de la couche tampon soit suffisante pour ne pas se déformer lors du test de nanoindentation.

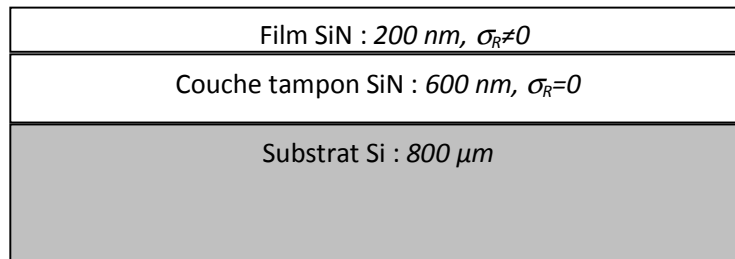


Figure II. 32 : Film SiN déposé sur une couche tampon SiN épaisse non contrainte.

Le rôle de cette couche tampon est donc de retarder l'effet de substrat en limitant la déformation de celui-ci. Sur la Figure II. 33 on observe alors la dureté mesurée en fonction du déplacement de l'indenteur dans l'échantillon pour un film SiN sur substrat Si et un film SiN sur film SiN épais.

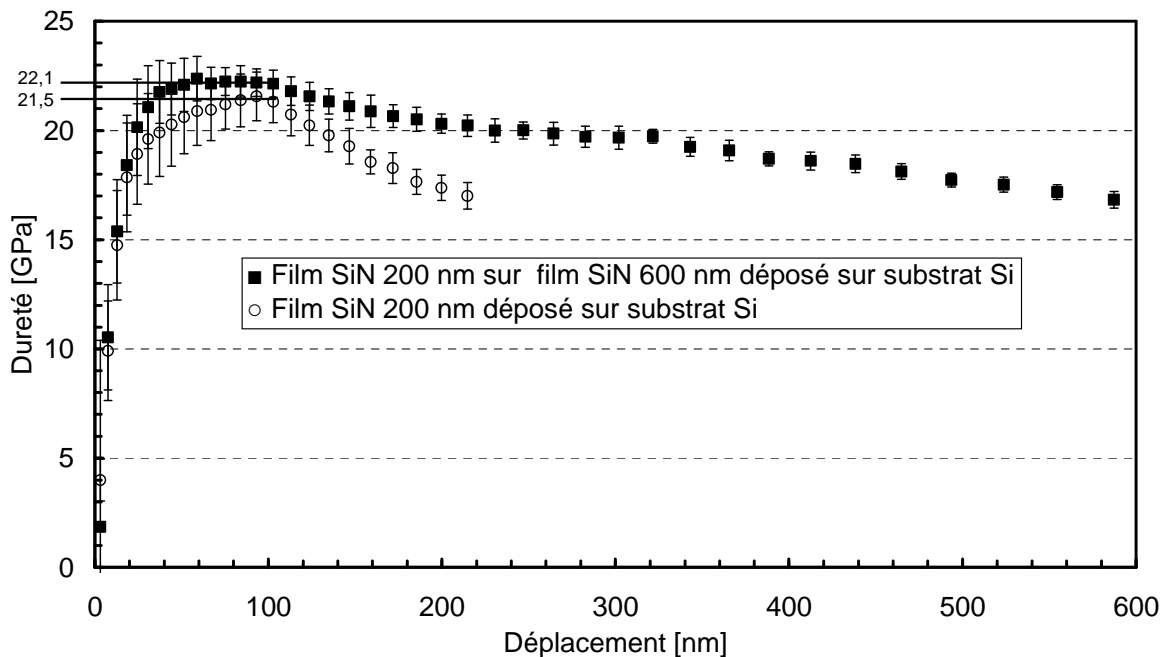


Figure II. 33 : Dureté en fonction de la profondeur de pénétration de l'indenteur dans l'échantillon pour un film SiN sur substrat Si et sur film SiN épais.

Chapitre 2 : Méthodes expérimentales

Sur la Figure II. 33 on observe que la valeur de dureté retenue pour le film est quasiment la même (en considérant l'erreur de mesure de ± 2 GPa) quel que soit le type de support. La dureté du film SiN directement déposé sur le substrat Si est de 21,5 GPa, celle du film SiN sur film SiN épais déposé sur substrat Si est de 22,1 GPa. On constate par contre que pour le film SiN déposé sur un film épais SiN, l'influence du substrat Si est moins marqué : le plateau est plus grand et la dureté diminue moins rapidement que dans le cas du film déposé directement sur Si. On suppose donc que pour un film SiN de 200 nm d'épaisseur déposé sur un substrat de Si, la mesure de dureté est n'est pas influencée par l'effet de substrat. Cette Figure II. 33 donne une indication sur l'épaisseur minimale que l'on peut caractériser. En effet, comme le plateau n'est pas très marqué pour le film déposé sur substrat Si, une valeur de 200 nm semble être proche de l'épaisseur minimale permettant de conduire à une mesure directe sans modélisation sophistiquée.

- Film épais

Le problème avec le matériau étudié est qu'il peut présenter des contraintes allant de -3 à +2 GPa suivant les paramètres de procédé de dépôt du film. L'expérience montre que déposer un film contraint très épais peut conduire à des fissures cohésives dans le film ou dans le substrat, ainsi que des fissures adhésives entre le film et le substrat. Ces fissures sont dues à la contrainte d'une part, mais aussi à une augmentation importante de la courbure de l'échantillon au cours du dépôt. S'il n'est pas possible de limiter la composante de contrainte induite à la surface par une couche très épaisse, on peut limiter la contrainte dans le substrat et éviter d'atteindre des courbures trop importantes en réalisant un dépôt en face arrière du substrat permettant ainsi de compenser partiellement l'effet du film plus épais déposé en face avant. La Figure II. 34 schématise l'empilement typique constitué d'un film épais déposé grâce à un dépôt préliminaire en face arrière du substrat.

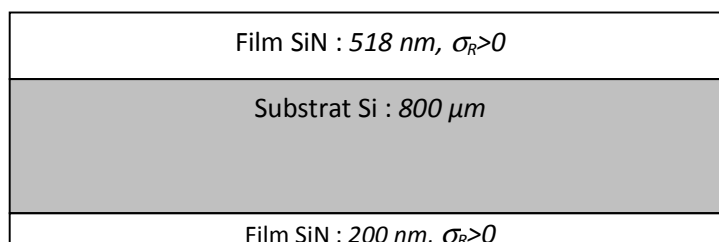


Figure II. 34 : Dépôt d'un film épais grâce à un dépôt préliminaire en face arrière du substrat.

On peut alors procéder à la mesure de nanoindentation sur le film épais. Sur la Figure II. 35 on observe alors la dureté mesurée en fonction du déplacement de l'indenteur dans l'échantillon pour un film SiN fin (204 nm) et épais (518 nm) sur substrat Si.

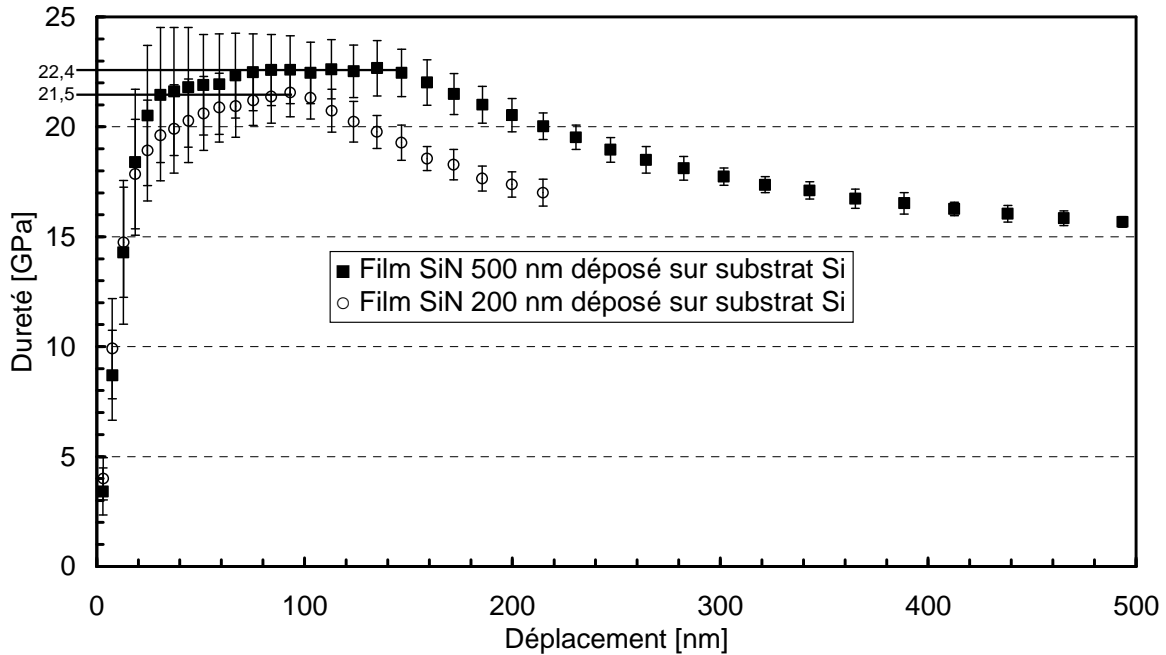


Figure II. 35 : Dureté en fonction de la profondeur de pénétration de l'indenteur dans l'échantillon pour un film SiN fin (200 nm) et épais (500 nm).

Sur la Figure II. 35 on observe que la valeur de dureté retenue pour le film est quasiment la même (en considérant l'erreur de mesure de ± 2 GPa) quelle que soit l'épaisseur du film. La dureté du film SiN de 200 nm d'épaisseur est de 21,5 GPa proche de celle du film SiN de 500 nm qui est de 22,4 GPa. On constate seulement que pour le film SiN épais, l'influence du substrat Si est moins marquée. On est donc certain que la valeur de dureté mesurée par notre méthode est bien celle du film et n'est pas influencée par le substrat. Cependant, il faut noter que 200 nm est l'épaisseur minimale que l'on peut caractériser car le plateau est alors peu marqué pour le film déposé sur substrat Si.

Pour résumer, grâce à ces deux moyens mis en œuvre afin de limiter l'effet du substrat on observe que la nanoindentation de films SiN supérieurs à 200 nm déposés sur Si est possible en s'affranchissant de l'effet de substrat. L'écart entre les films épais ou déposés sur substrat plus dur et les films de 200 nm n'est que de 2 GPa pour la dureté et de 10 GPa pour le module de Young. Ces écarts étant compris dans

l'erreur de mesure, ceci nous permet de valider notre méthode de mesure même sur des films de SiN de 200 nm d'épaisseur. Cela dit, l'extrapolation réalisée nécessite tout de même une grande prudence quant au choix des points exploités.

2.4.2.6 Nanoindentation : conclusion.

Les mesures de nanoindentation sont donc menées à ST Microelectronics avec un nanoindenteur XP de MTS avec la méthode CSM afin d'obtenir les profils de dureté et de module de Young tout au long de l'indentation. La méthode utilisée est celle d'Oliver et Pharr valable pour les films étudiés dans cette thèse, car nous considérons que l'indentation ne génère pas de bourrelets significatifs. Si les indenteurs de type Berkovich et Cube corner ont été utilisés parallèlement pour chaque film afin de bien appréhender l'extrapolation des valeurs de dureté et de module de Young, nous n'utiliserons dans la suite que les valeurs obtenues avec l'indenteur Berkovitch. L'effet de substrat a été étudié pour conclure que les mesures de films d'épaisseur supérieure ou égales à 200 nm sont possibles. On est donc capable de déterminer le module de Young et la dureté pour tous les films SiN étudiés déposés sur substrat Si avec fiabilité. Il faut noter, de plus, que cette méthode de nanoindentation est une mesure tri-dimensionnelle qui doit être interprétée avec précaution dans le cas où elle est appliquée à des matériaux anisotropes (Chapitre 5).

La précision sur la détermination du module de Young pour les films étudiés est de ± 10 GPa et pour la dureté de ± 2 GPa avec une répétabilité de mesure de 5 %. Même si l'effet de substrat a été écarté pour des films d'épaisseur supérieure à 200 nm, il n'est pas possible de mesurer par nanoindentation le module de Young des films à épaisseur standard (30 à 50 nm). Pour cela on utilise la méthode d'acoustique picoseconde décrite dans le paragraphe suivant.

2.4.3 Acoustique picoseconde

Toutes les mesures d'acoustique picoseconde ont été menées par Arnaud Devos de l'IEMN (Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie).

L'acoustique picoseconde emploie des impulsions laser ultra-courtes pour générer et détecter des ondes acoustiques de très hautes fréquences (typiquement >100 GHz). Cette technique entièrement optique est sans contact et non destructive. Elle transpose à l'échelle sub-micronique les études classiques de l'acoustique physique en détectant des échos « picoseconde » issus des diverses réflexions sur les interfaces de l'échantillon. La plage d'épaisseurs sondées s'étend de quelques nanomètres à quelques microns.

Née d'une observation fortuite réalisée par le groupe d'H. Maris au milieu des années 1980 [Gra89], l'acoustique picoseconde permet de répondre à un besoin des industriels de la micro-électronique pour la métrologie des couches minces métalliques. Depuis la société Rudolph Technologies produit une machine capable de réaliser en ligne des mesures de ce type pour des matériaux métalliques. Cependant, cette machine disponible dans la salle blanche de ST Microelectronics à Crolles, ne permet pas de faire des mesures sur des films minces de SiN avec les mêmes performances que celle utilisée ici, elle est plutôt utilisée pour des matériaux low-k très épais car la fréquence des impulsions du LASER n'est pas assez élevée.

Dans le laboratoire de l'IEMN, la lumière dans le proche infrarouge d'un laser à impulsions femtoseconde (20 μm de diamètre, pulse de 10 ps avec 10 ns de période) est utilisée pour former des ondes de pression : en focalisant le faisceau LASER (d'énergie 1 nJ) sur une couche très mince, à la surface d'un matériau qui absorbe les photons (Al de 15 nm d'épaisseur car le SiN est transparent). Le principe d'une expérience d'acoustique picoseconde est schématisé sur la Figure II. 36.

L'énergie des photons est transmise aux électrons, qui se déplacent sur de courtes distances dans le matériau en dissipant de l'énergie. La température de la surface du matériau augmente alors brusquement de quelques degrés, provoquant une dilatation : une onde de compression se propage dans le matériau. Cette contrainte thermique va donner naissance à des ondes longitudinales dont la durée minimale correspond au rapport de la longueur de pénétration optique par la vitesse des ultrasons qui, dans un solide est typiquement de l'ordre de quelques nm/ps.

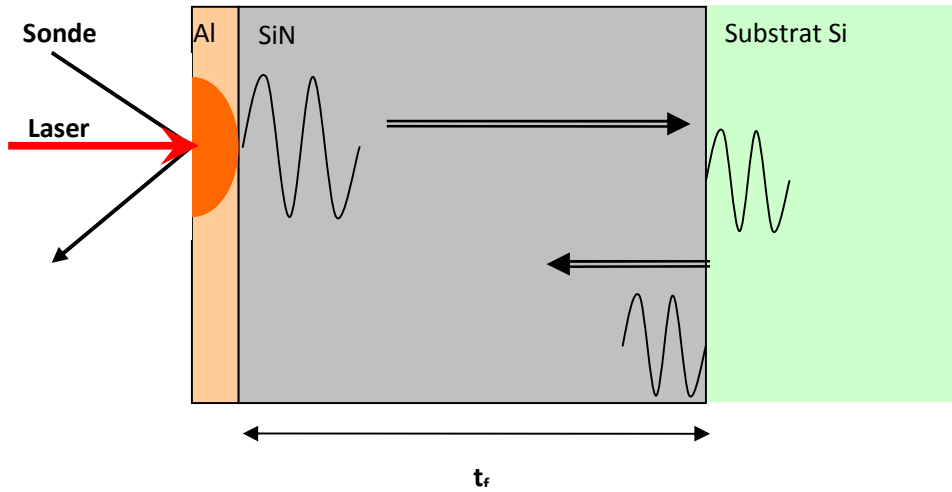


Figure II. 36 : Schéma de principe de l'expérience d'acoustique picoseconde.

Les impulsions ultrasonores ainsi produites durent parfois une picoseconde seulement et s'étendent sur quelques nanomètres. Leur amplitude, c'est-à-dire la distance sur laquelle elles déplacent les atomes, est de dix fois le diamètre d'un noyau d'atome. La découverte de la réflexion périodique des surfaces permet de détecter les échos (Figure II. 37) de ces minuscules impulsions après leur propagation dans les échantillons. Quand l'écho revient à la surface du matériau, il la déforme de manière périodique, provoquant des changements de réflectivité de surface (Figure II. 37). Ces variations sont détectées à l'aide d'une seconde impulsion lumineuse (sonde, d'énergie <100 pJ) dirigée vers la surface (Figure II. 36). Cette variation de la réflectivité de la surface existe car le tenseur diélectrique et l'indice optique du matériau constituant la couche sont fonction des déformations qu'elle subit. La constante optique de la couche est donc directement reliée à la déformation de la surface due à l'échauffement par l'onde de pression.

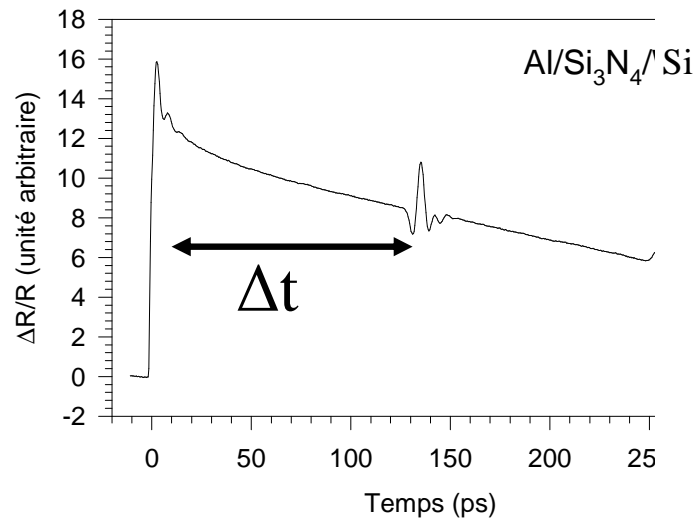


Figure II. 37 : Signal d'écho de la mesure de réflectivité de surface pour un échantillon Al/Si₃N₄/Si.

Le changement de réflectivité $\Delta R(t)$ se décompose principalement en trois contributions distinctes :

- une brusque variation de la réflectivité causée par l'absorption soudaine de la chaleur (réponse électronique) ;
- une variation lente de la réflectivité associée à la relaxation des effets thermiques ;
- un signal supplémentaire, généralement plus faible, associé à la présence d'une onde acoustique à la surface provenant d'une réflexion à une interface dans l'échantillon.

La dimension latérale de la source thermo-élastique, de l'ordre de 10 à 20 μm , est très supérieure à la longueur d'absorption de la lumière et à l'épaisseur du film caractérisé (200 nm). Ceci permet de décrire les phénomènes acoustiques selon un modèle unidimensionnel, seule la direction z perpendiculaire au film intervient.

A partir d'un tel signal il est possible de remonter à l'épaisseur de chacune des couches et de qualifier les interfaces. La nature résolue en temps de cette expérience permet de distinguer les contributions issues des différentes interfaces. Les impulsions ultrasonores déterminent l'épaisseur d'une couche (en faisant varier l'écart entre la pompe et la sonde) avec une précision meilleure que le dixième de nanomètre, qui est bien inférieure à la longueur d'onde des ultrasons (comprise entre 5 et 50 nm), en comparant le profil de l'onde ultrasonore émise et le profil de l'onde réfléchie. Alors que le début et la fin d'un train d'ondes sont difficiles à déterminer, on localise facilement le maximum à moins d'une

fraction de picoseconde, de sorte que l'on mesure la longueur de propagation de l'onde à moins d'un dixième de nanomètre près. La méthode de comparaison des profils est analogue à l'interférométrie.

2.4.3.1 Détermination du module de Young

Une expérience d'acoustique picoseconde donne accès à un temps de propagation acoustique Δt (Figure II. 37). A partir de l'épaisseur du film concerné t_f , il est possible d'obtenir une mesure très précise de la vitesse des ondes acoustiques V (Equation II.29).

$$V = \frac{2 t_f}{\Delta t} \quad \text{Equation II. 29}$$

Inversement, à partir de la vitesse il est possible de mesurer l'épaisseur d'un film. Il est à noter que la méthode s'applique aux empilements complexes et permet en outre d'avoir des informations sur une couche enterrée.

L'acoustique picoseconde est employée pour mesurer des vitesses du son qui sont reliées aux constantes élastiques des films. En effet, de part la géométrie de l'expérience, l'impulsion acoustique se compose d'ondes longitudinales dont la vitesse dans un matériau isotrope est une fonction du module de Young E , du coefficient de Poisson ν (égal à 0,23) et de la densité d :

$$V = \sqrt{\frac{E (1-\nu)}{d (1+\nu)(1-2\nu)}} \quad \text{Equation II. 30}$$

Ainsi une mesure précise de la vitesse acoustique permet de remonter au module de Young du film (Equation II.31).

$$E = \left(\frac{2 t_f}{\Delta t} \right)^2 \frac{d (1+\nu)(1-2\nu)}{(1-\nu)} \quad \text{Equation II. 31}$$

Pour les films transparents, un choix judicieux des longueurs d'onde de travail permet de faire apparaître une contribution oscillante dans le signal mesuré qui porte le nom d'oscillations Brillouin. La période de

Chapitre 2 : Méthodes expérimentales

ces oscillations permet de mesurer la vitesse acoustique à partir de l'indice optique indépendamment de l'épaisseur du film. Pour les films transparents la technique peut donc mesurer épaisseur et vitesse, ce qui n'est pas le cas de films métalliques pour lesquels la connaissance de la vitesse est conditionnée par celle de l'épaisseur. Le recours aux oscillations Brillouin nécessite une valeur d'indice optique. Pour l'obtenir il est proposé de coupler ellipsométrie et acoustique picoseconde ce qui permet d'établir un schéma auto-cohérent entre les deux techniques.

La précision de cette mesure a été évaluée à 2%, on notera tout de même que cette précision est essentiellement conditionnée par la précision sur l'épaisseur de la couche (0,5%) et sur la densité (0,6%).

En résumé, la technique d'acoustique picoseconde permet d'obtenir le module de Young de films de SiN très minces, comme nous l'avons démontré en caractérisant des films de 30 nm d'épaisseur. Au contraire, la nanoindentation est limitée à l'étude de couches d'épaisseur supérieure à 200 nm dans le cas des nitrures de silicium déposés sur silicium. Un autre avantage de cette méthode réside dans sa capacité à pouvoir caractériser des films isotropes transverses selon z, sans être éventuellement perturbé par des propriétés mécaniques différentes dans le plan. Par contre, cette technique nécessite le dépôt d'un film transducteur en surface pour procéder à la mesure compliquant ainsi la possibilité de mesure "en ligne" de tels films¹.

¹ Notons qu'une évolution plus récente de la technique développée par A Devos à l'IEMN permet de s'affranchir de cette contrainte

3 Chapitre 3 : Effet de l'hydrogène sur le comportement élastique des films SiN

3.1 Introduction : Chapitre 3

Ce chapitre porte sur l'effet de la présence d'atomes d'hydrogène sur le comportement mécanique de films de SiN amorphes fortement contraints. Les contraintes internes dans les films sont induites en partie grâce à cet hydrogène et peuvent être augmentées par des procédés spécifiques. Ceux-ci permettent une désorption de l'hydrogène qui s'accompagne d'une densification du film nitrure. Deux types de procédés permettent d'augmenter la contrainte dans les films en tension, le traitement plasma de films multicouches et le traitement UV des films monocouches.

Sur ces films, avec ou sans traitement, on constate une forte dépendance du module de Young avec la densité du film. Omeltchenko [Ome96] a étudié une telle corrélation par des simulations en dynamique moléculaire en faisant varier la densité du SiN par dilatation du réseau. Il montre ainsi qu'à partir d'une certaine dilatation, correspondant à une densité de $2,6 \text{ g.cm}^{-3}$, des pores apparaissent, dus à une présence croissante de liaisons pendantes. Au fur et à mesure que la densité décroît les pores coalescent, jusqu'à atteindre la percolation pour une densité de 2 g.cm^{-3} .

Dans les films étudiés ici on soupçonne la présence de pores du même type de ceux simulés par Omeltchenko. Ces pores peuvent influencer sur les propriétés mécaniques, mais à cela s'ajoute l'effet de la présence et du lien avec le réseau de l'hydrogène qui contribue également à une modification du module de Young. On tente ici de développer un modèle permettant de prendre en compte ces deux contributions, porosité et hydrogène, tout en essayant de les décorrélérer et de les quantifier. Il faut donc dans un premier temps quantifier la présence de ces deux types de « vide », porosités et encombrement des atomes d'hydrogène. Dans un second temps, on essaiera de modéliser leur influence sur le module de Young, en s'appuyant sur des modèles déjà existants en ce qui concerne l'effet de la porosité [Ome96, Mac50, Jon77, Wal05] et en ajoutant l'effet mécanique de l'hydrogène.

3.2 Glossaire

Dans cette section sont répertoriées et détaillées toutes les grandeurs qui seront utilisées au cours de ce chapitre. Les indices généralement utilisés sont les suivants :

- $_{film}$: liée au film entier (comprenant hydrogène, pores et matrice dense).
- $_{matrice\ dense}$: comprend uniquement le SiN (sans pores et sans hydrogène).
- $_{matrice\ poreuse}$: comprend la matrice dense et les pores (sans hydrogène).
- $_{pores}$: associé aux pores.
- $_H$: associé à l'hydrogène.

- d_i [$g.cm^{-3}$] : Densité de i ($i = film, matrice\ poreuse$ ou $matrice\ dense$).
- $E_i^{Omeltchenko}, E_i^{Mackenzie}, E_i^{Jones}$ [GPa] : Module de Young de i ($i = film$ ou $matrice\ poreuse$) selon les modèles de la littérature de Omeltchenko, Mackenzie et Jones.
- f_i : Fraction volumique de i ($i = pores$ ou H).
- [H] [atomes. cm^{-3}] : Concentration en atomes d'hydrogène.
- m_i [g] : Masse de i ($i = film, H, matrice\ poreuse$ ou $matrice\ dense$).
- $P_{H=1}$: concentration atomique d'hydrogène
- R_H [cm] : Rayon de l'atome d'hydrogène.
- $u=1,66.10^{-24}$ g : Unité de masse atomique.
- V_i [cm^3] : Volume de i ($i = film, H, pores, matrice\ poreuse$ ou $matrice\ dense$).

3.3 Description des films étudiés

Les films étudiés sont déposés par PECVD à 400 °C et présentent tous des propriétés différentes : densité, concentration en hydrogène, contrainte... Certains de ces films ont subi un traitement plasma et d'autres films un traitement UV. Les contraintes atteintes peuvent être en tension ou en compression allant jusqu'à +1,4 GPa et -2,8 GPa respectivement. Les différents types de films étudiés sont détaillés dans le Tableau III. 1.

Description	Epaisseur [Å]	Contrainte [MPa]	Densité [g.cm ⁻³]	[Si] [10 ²² atoms.cm ⁻³]	[N] [10 ²² atoms.cm ⁻³]	[H] [10 ²² atoms.cm ⁻³]	Si/N
Film en compression	2415	-1739	2,50	2,84	4,85	3,18	0,59
Film en compression	2635	-2761	2,84	3,39	5,28	2,46	0,64
Film non contraint	4730	30	2,48	3,22	4,07	2,14	0,79
Film multicouche avec traitement plasma	2684	1162	2,36	2,93	4,19	1,43	0,70
Film multicouche sans traitement plasma	2756	813	2,24	2,77	3,96	2,01	0,70

Tableau III. 1 : Description des différents types de films SiN PECVD étudiés.

Le traitement plasma consiste à laisser le film à la température de dépôt pendant quelques secondes sous un plasma d'azote permettant ainsi la densification et la désorption d'hydrogène entraînant l'augmentation de la contrainte en traction (contrainte positive dans le film). Afin que le traitement plasma soit le plus efficace possible on effectue ce traitement sur des couches de faible épaisseur

(typiquement de 2 à 4 nm). Pour obtenir des films de plusieurs dizaines de nanomètres l'ensemble (dépôt + traitement plasma) est répété plusieurs fois, ce qui donne des films avec une structure multicouche. On peut ensuite modifier l'épaisseur de chaque couche et le temps de traitement pour obtenir les propriétés voulues du film (densité, contrainte, concentration en hydrogène). Le traitement plasma est étudié dans le Chapitre 4, on peut toutefois noter que son but est d'augmenter la contrainte dans le film par un effet de densification de celui-ci. Les films en compression monocouches font aussi partie de cette étude mais doivent toutefois être différenciés des films en tension de par leur composition et de par leur densité plus élevée.

Dans le cadre de ce chapitre on étudie l'évolution du module de Young en fonction de la densité. Il est donc intéressant de représenter le module de Young (E mesuré par acoustique picoseconde) des films étudiés en fonction de leur densité (Figure III. 1). Pour comparaison les mesures réalisées en nanoindentation par Walmsley [Wal05] (films SiN PECVD) ont été ajoutées.

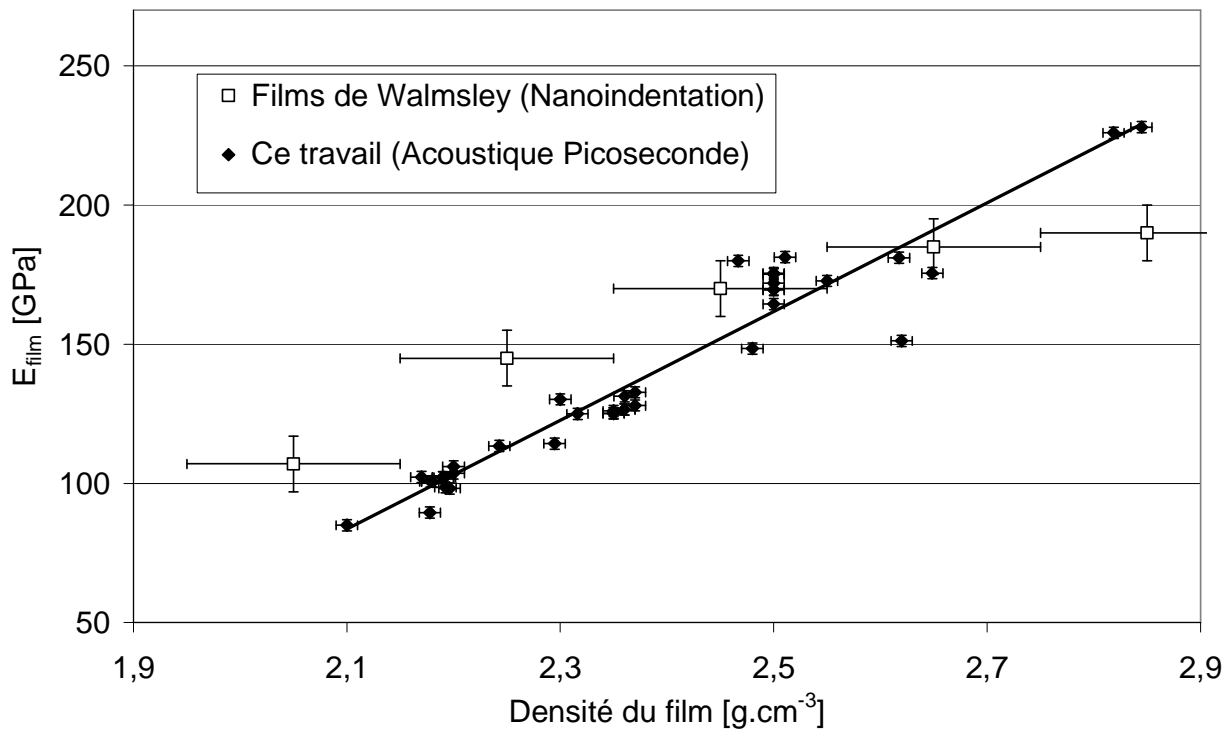


Figure III. 1 : Evolution du module de Young des films avec leur densité : présente étude et mesures réalisées par Walmsley [Wal05].

On observe une forte corrélation entre le module de Young et la densité de nos films, les deux augmentant de façon proportionnelle au cours des traitements (évolution linéaire sur la figure III.1).

L'extrapolation linéaire de cette évolution au cas d'un film complètement dense ($3,1 \text{ g.cm}^{-3}$) conduit à un module de Young de 279 GPa, ce qui est proche de la valeur déterminée par Jones qui est de 285 GPa [Jon77]. On note également que les mesures réalisées dans la présente étude sont proches de celles obtenues par Walmsley [Wal05] sur des films similaires, ce qui valide nos méthodes de mesures de la densité (microbalance) aussi bien que du module élastique (acoustique picoseconde).

La corrélation entre densité et propriétés élastiques a déjà été observée sur différents types de matériaux et notamment dans le cas de SiN amorphe. Ces études ont conduit à des modèles reliant ces deux grandeurs. Le paragraphe suivant présente quelques uns de ces modèles et leur application à nos films.

3.4 Modèles reliant le module de Young à la densité

La caractérisation des propriétés mécaniques de matériaux poreux n'est pas récente et il existe divers modèles pour décrire l'évolution du module de Young en fonction de la densité ou du taux de porosité d'un matériau. Plus spécifiquement dans le cas du SiN, des modélisations ont été développées à l'aide de simulations par Omeltchenko [Ome96] et par Mackenzie [Mac50] et grâce à des caractérisations par Walmsley [Wal05] et par Jones [Jon77]. Ces études sont détaillées ci-après :

3.4.1 Modèles issus de simulations numériques :

Des simulations numériques basées sur des approches atomistiques ont été réalisées sur le matériau SiN. Les modèles analytiques du module de Young en fonction de la densité (ou de la porosité) sont extraits à partir des résultats de simulation. Les différents modèles utilisés sont détaillés ci-dessous.

- Modèle de la dilatation hydrostatique (Omeltchenko [Ome96]) :

Simulations réalisées par dynamique moléculaire de SiN amorphe sans hydrogène sous une dilatation hydrostatique. Son modèle utilise les potentiels interatomiques effectifs qui incluent le potentiel de Coulomb pour prendre en compte les effets de transfert de charge, l'interaction charge-dipôle due à la grande polarisabilité des atomes d'azote, et la répulsion stérique. De plus, les effets covalents de courbure et d'étirement des liaisons sont inclus par des termes à trois corps. La formation de pores y est corrélée à une augmentation significative de la population d'atomes sous-coordonnés.

Pour calculer le module de Young, le système est porté à son minimum d'énergie par la méthode des gradients conjugués et soumis à une déformation. La variation de l'énergie est calculée par la méthode

Chapitre 3 : Effet de l'hydrogène sur le comportement élastique des films SiN

des gradients conjugués et ensuite modélisée sous forme quadratique. L'évolution du module E (pour un matériau sans hydrogène) avec la densité ainsi obtenue peut être décrite par une loi de type percolation :

$$E_{matrice\ poreuse}^{Omelchenko} = 4,76 d_{matrice\ poreuse}^{3,6} \quad \text{Equation III. 1}$$

Avec : $E_{matrice\ poreuse}^{Omelchenko}$ [GPa], le module de Young de la matrice poreuse (matériau SiN sans hydrogène et avec des pores). $d_{matrice\ poreuse}$ [$g.cm^{-3}$], la densité de la matrice poreuse (densité d'un matériau SiN sans

hydrogène et avec des pores). $E_{film}^{Mackenzie} = E_{matrice\ dense} \left(1 - 1,9 \left(1 - \frac{d_{film}}{d_{matrice\ poreuse}} \right) + 0,9 \left(1 - \frac{d_{film}}{d_{matrice\ poreuse}} \right)^2 \right)$

- Modèle de la variation porosimétrique (Mackenzie [Mac50]) :

Modèle auto-cohérent, chaque pore est entouré de SiN dense sans hydrogène. Le module de Young est alors déterminé à partir de la compressibilité d'une telle sphère soumise à une pression externe sur sa surface. En moyennant la déformation de la sphère pour différentes tailles de pores et en la comparant à la déformation d'une sphère du matériau homogène équivalent, l'auteur obtient la relation suivante :

$$E_{matrice\ poreuse}^{Mackenzie} = E_{matrice\ dense} \left(1 - 1,9 f_{pores} + 0,9 f_{pores}^2 \right) \quad \text{Equation III. 2}$$

Avec $E_{matrice\ dense}$ le module de Young de la matrice sans pores (SiN sans pores et sans hydrogène) et f_{pores} la fraction volumique de pores dans le matériau.

On prendra $E_{matrice\ dense} = 4,76 (d_{matrice\ dense})^{3,6} = 4,76 (3,1)^{3,6} = 280\ GPa$ qui est le module de Young pour une matrice sans pores selon le modèle d'Omelchenko (proche de la valeur théorique proposé par Jones [Jon77], 285 GPa). En effet, $d_{matrice\ dense} = 3,1\ g.cm^{-3}$ [Ver07, Yen03] est la densité de la matrice dense, c'est à dire sans pores et sans hydrogène.

3.4.2 Modèles issus de démarches expérimentales :

Des mesures expérimentales ont été menées sur des matériaux SiN pour obtenir leur module de Young et leur densité. Ces mesures conduisent à l'observation du comportement du module de Young en fonction de la densité qui permet d'en déduire un modèle empirique.

- Vibration de poutre (Jones [Jon77]) :

A partir de mesures par vibration de poutre et de pesée par microbalance, Jones détermine l'évolution du module de Young avec la densité dans des films SiN frittés sans hydrogène et modélise cette variation par une loi linéaire :

$$E_{matrice\ poreuse}^{Jones} = 160 d_{matrice\ poreuse} - 227 \quad \text{Equation III. 3}$$

- Nanoindentation (Walmsley [Wal05]) :

Par des mesures de nano-indentation (et de vibration de poutre confirmant ces mesures) et de microbalance, Walmsley observe l'évolution du module de Young avec la densité pour des films SiN PECVD comportant de l'hydrogène. Ces films ont une composition très proche des films étudiés ici. Walmsley ne propose pas de modèle mais cela nous permet de comparer nos mesures expérimentales aux siennes.

On notera que dans tous ces modèles il n'est pas fait mention de la concentration en hydrogène du SiN. Une première approche pour décrire le comportement des films consiste à considérer que l'effet de l'hydrogène se limite à sa contribution à la densité. Dans ce cas, fraction volumique de pores et densité du matériau sont reliés par l'expression suivante :

$$1 - f_{pores} = \frac{d_{film}}{d_{matrice\ dense}} \quad \text{Equation III. 4}$$

Il est alors intéressant de comparer les mesures d'acoustique picoseconde (AP) avec les modèles existants (figure III.2).

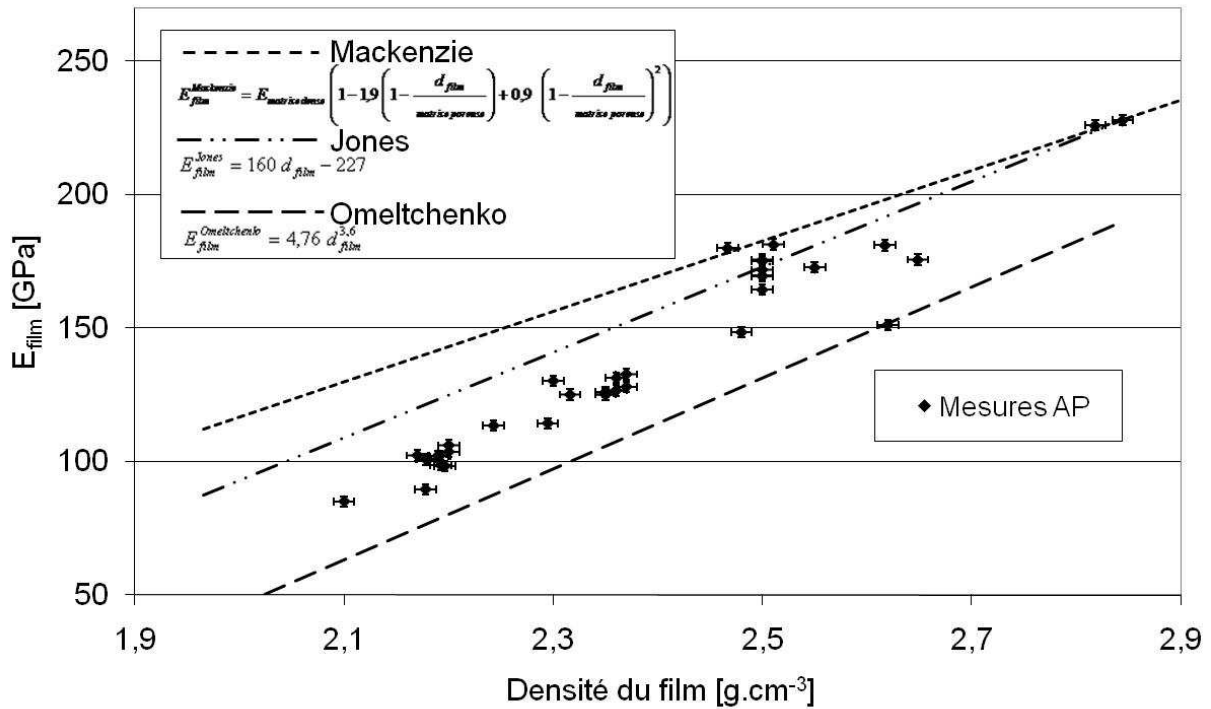


Figure III. 2 : Evolution du module de Young des films avec leur densité et comparaison des différents modèles de la littérature.

Sur cette figure III.2 on observe un assez bon accord entre les divers modèles et nos points expérimentaux. Ceci suggère que l'hydrogène a un effet sur le module de Young des films principalement à travers la densité. Cependant, ces modèles ne sont pas suffisants pour décrire la forte corrélation observée sur la Figure III. 1. Il existe un écart entre mesures expérimentales et modèles, et celui-ci peut être attribué à une mauvaise prise en compte de l'effet de l'hydrogène en appliquant directement des modèles ne considérant qu'un effet de porosité. En effet, les atomes d'hydrogène ont une liaison avec le réseau SiN et des interactions atomiques (type van der Waals) avec les atomes voisins que l'on ne peut pas négliger pour modéliser complètement notre matériau. Ces interactions avec le réseau peuvent être à l'origine d'une part d'un encombrement volumique plus important que simplement le volume de l'atome et d'autre part peuvent contribuer à rigidifier légèrement le matériau par rapport à de simples pores. De plus dans le cas des films en tension, une des actions notables des traitements appliqués est la désorption d'hydrogène. Il est donc important de pouvoir évaluer l'effet de la concentration en atomes d'hydrogène sur les propriétés des films et de le différencier de celui des pores.

3.5 Effet de l'hydrogène à travers la densité

On considère que le matériau étudié est constitué d'atomes de silicium, d'atomes d'azote et d'atomes d'hydrogène ainsi que de pores (Figure III. 3). Les pores sont associés à la présence de liaisons pendantes [Ome96] alors que la place qu'occupe un atome d'hydrogène est plutôt liée à son encombrement dans le matériau V_H [Miy07, Sai03]. Ces deux types de "vide" peuvent être déterminés en décomposant le volume du film comme suit :

$$V_{film} = V_{matrice\ dense} + V_{pores} + V_H \quad \text{Equation III. 5}$$

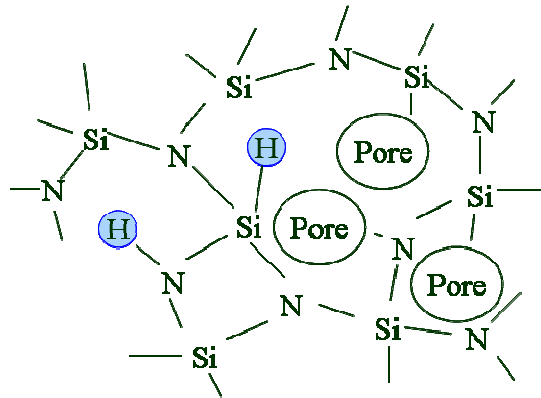


Figure III. 3 : Schématisation de l'arrangement atomique dans un SiN amorphe.

- Où la notion de matrice dense correspond au réseau formé par les atomes Si et N, hors pores et hors hydrogène. Ainsi

$$V_{matrice\ dense} = \frac{m_{matrice\ dense}}{d_{matrice\ dense}} = \frac{m_{film} - m_H}{d_{matrice\ dense}} = \frac{d_{film} V_{film} - [H]V_{film} P_H u}{d_{matrice\ dense}} \quad \text{Equation III. 6}$$

Avec :

$m_{matrice\ dense}$: masse des atomes Si et N [g]

$d_{matrice\ dense} = 3,1 \text{ g.cm}^{-3}$: densité volumique des atomes Si et N pour un matériau dense SiN PECVD stœchiométrique [Ver07, Yen03].

m_{film} : masse du film [g]

m_H : masse d'hydrogène [g]

Chapitre 3 : Effet de l'hydrogène sur le comportement élastique des films SiN

d_{film} : densité volumique du film [g.cm³]

$[H]$: nombre d'atomes d'hydrogène par cm³ (concentration)

$P_H = 1$: concentration atomique d'hydrogène

$u = 1,66 \cdot 10^{-24}$ g : unité de masse atomique

- Le volume des atomes d'hydrogène est considéré comme sphérique et s'écrit alors :

$$V_H = [H] V_{film} \frac{4 \pi}{3} R_H^3$$

Equation III. 7

Avec :

R_H : rayon de l'atome d'hydrogène [cm].

- On en déduit un volume total de pores :

$$V_{pores} = V_{film} - \frac{d_{film} V_{film} - [H] V_{film} P_H u}{d_{matrice\ dense}} - [H] V_{film} \frac{4 \pi}{3} R_H^3$$

Equation III. 8

Soit :

$$V_{pores} = V_{film} \left(1 - \frac{d_{film}}{d_{matrice\ dense}} - [H] \left(\frac{4 \pi}{3} R_H^3 - \frac{P_H u}{d_{matrice\ dense}} \right) \right)$$

Equation III. 9

Nous voyons ici que pour déterminer le volume total de pores il nous manque le rayon R_H correspondant à l'encombrement d'un atome d'hydrogène.

3.5.1 Détermination du rayon d'encombrement d'un atome d'hydrogène

R_H est le rayon de l'atome d'hydrogène en supposant qu'il occupe un volume sphérique. On suppose dans notre cas que le rayon théorique R_H est le rayon de Van der Waals (V.d.W., 120 pm en théorie) car l'hydrogène est relié au réseau par une unique liaison iono-covalente (Figure III. 4).

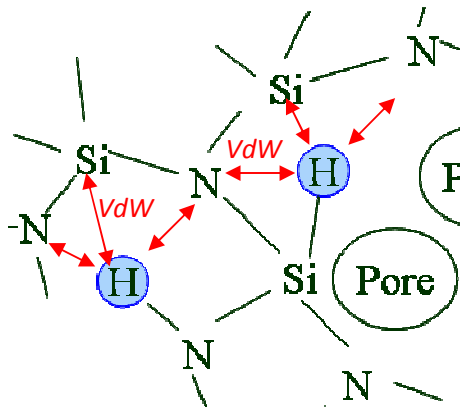


Figure III. 4 : Nature de la liaison hydrogène.

On considère donc que l'hydrogène est principalement entouré par des forces de Van der Waals. Nous allons vérifier cette hypothèse sur le film le plus dense qui a été déposé en supposant qu'il ne contient pas de pores (Figure III. 5). Ce film obtenu par PECVD avec traitement plasma a les caractéristiques suivantes : $d_{film}=2,6 \text{ g.cm}^{-3}$, $[H]=2,04 \cdot 10^{22} \text{ atomes.cm}^{-3}$ et de contrainte 1,4 GPa. En partant de cette hypothèse on peut écrire :

$$V_{film} = V_{matrice}^{dense} + V_H \quad \text{Equation III. 10}$$

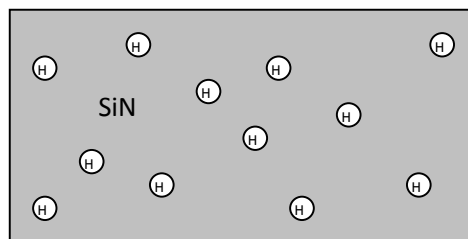


Figure III. 5 : Film sans pores.

Chapitre 3 : Effet de l'hydrogène sur le comportement élastique des films SiN

Donc le volume d'hydrogène qui en résulte est :

$$V_H = V_{film} - V_{matrice\ dense} = V_{film} - \frac{m_{matrice\ dense}}{d_{matrice\ dense}} = V_{film} - \frac{m_{film} - m_H}{d_{matrice\ dense}} = V_{film} - \frac{d_{film} V_{film} - [H] V_{film} P_H u}{d_{matrice\ dense}}$$

Equation III. 11

En regroupant les Equation III.7 et III.11 on en déduit un rayon moyen d'atome d'hydrogène dans les films étudiés supposés sans porosité :

$$R_H = \sqrt[3]{\frac{3}{4 \pi} \frac{V_H}{[H] V_{film}}} = \sqrt[3]{\frac{3}{4 \pi} \times \frac{1}{[H]} \left(1 - \frac{d_{film} - [H] P_H u}{d_{matrice\ dense}} \right)}$$

Equation III. 12

En prenant les propriétés de ce film très dense, le rayon R_H obtenu est de 125 pm. Cette valeur est très proche de la valeur théorique de 120 pm ce qui laisse supposer que le film utilisé pour ce calcul ne comporte effectivement pratiquement pas de porosité. Ce résultat valide notre hypothèse selon laquelle l'atome d'hydrogène est essentiellement relié au réseau par des liaisons de Van Der Waals. On utilisera donc cette valeur de 125 pm pour la suite des calculs.

Il est à noter que pour les films en compression, où la densité d'atomes d'hydrogène est plus importante, le rayon d'encombrement moyen R_H a du être recalculé. De la même manière, on introduit les données du film en compression le plus dense ($d_{film}=2,84 \text{ g.cm}^{-3}$, $[H]=2,46 \cdot 10^{22} \text{ atomes.cm}^{-3}$ et de contrainte -3 GPa). On obtient dans ce cas un rayon de 100 pm. Cette valeur est inférieure à celle obtenue sur les films en tension peut être à cause de l'effet de la contrainte en compression sur le réseau qui tend à diminuer les distances entre atomes en s'opposant aux interactions répulsives.

3.5.2 Porosité du film

On peut à présent calculer la fraction volumique de pores pour tous les films étudiés :

$$f_{pores} = \frac{V_{pores}}{V_{film}} \quad \text{Equation III. 13}$$

Le résultat de ce calcul donne une porosité uniquement pour les films en tension alors que pour les films en compression aucune porosité n'est détectée. En effet, les films en compression subissent lors du dépôt un bombardement ionique intense pour obtenir de fortes contraintes négatives (Chapitre 2) : le film obtenu est alors très dense et donc sans pore. Par conséquent les résultats suivants concernent uniquement la porosité des films en tension. On s'intéresse notamment à la fraction de pores en fonction de la densité des films présentés sur la Figure III. 6

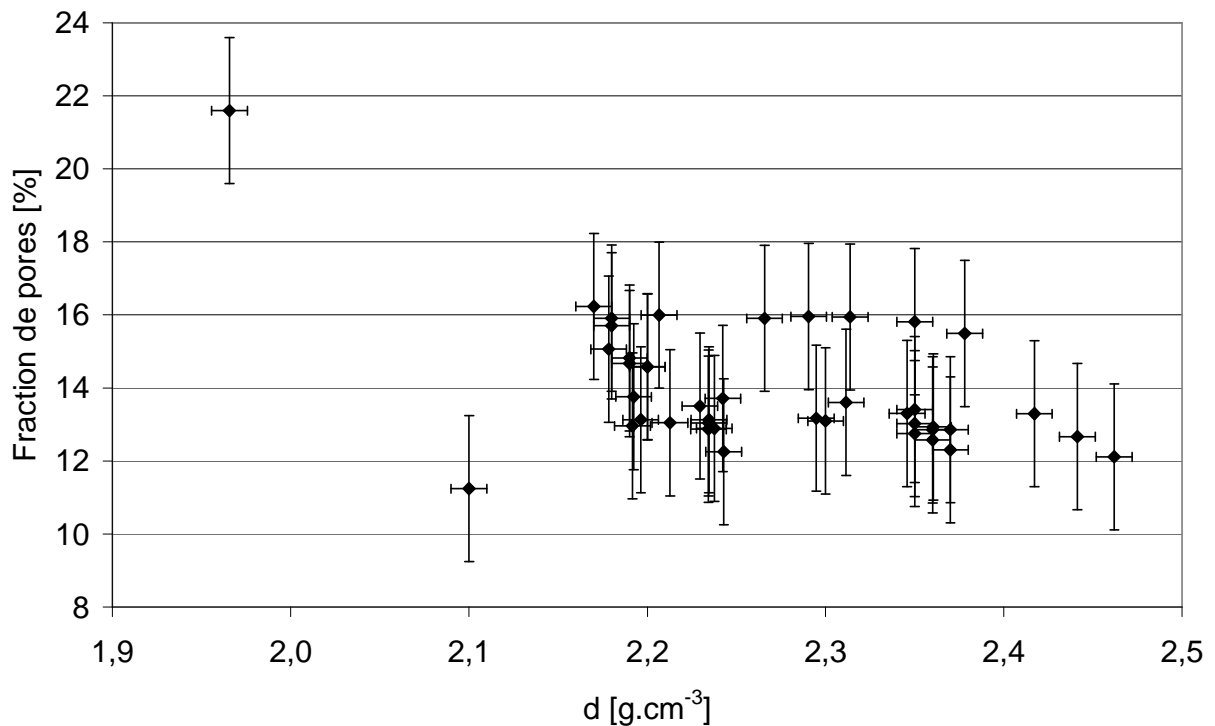


Figure III. 6 : Fraction volumique de pores en fonction de la densité des films en tension.

La fraction de pores est plutôt stable entre 11 et 16% (le film à 20% provient d'un dépôt très différent). La porosité du film ne permet pas à elle seule de définir la diminution de la densité du film, c'est la concentration en hydrogène qui prédomine sur la modification de la densité des films.

A présent que les fractions volumiques de pores et d'occupation des atomes d'hydrogène sont déterminées, nous pouvons analyser leur effet sur le module de Young dans nos films.

3.5.3 Module de Young

Premièrement, on regarde si le module de Young dépend de la porosité en traçant les valeurs du module de Young mesuré en acoustique picoseconde (AP) en fonction de la fraction volumique de pores f_{pores} (Figure III. 7).

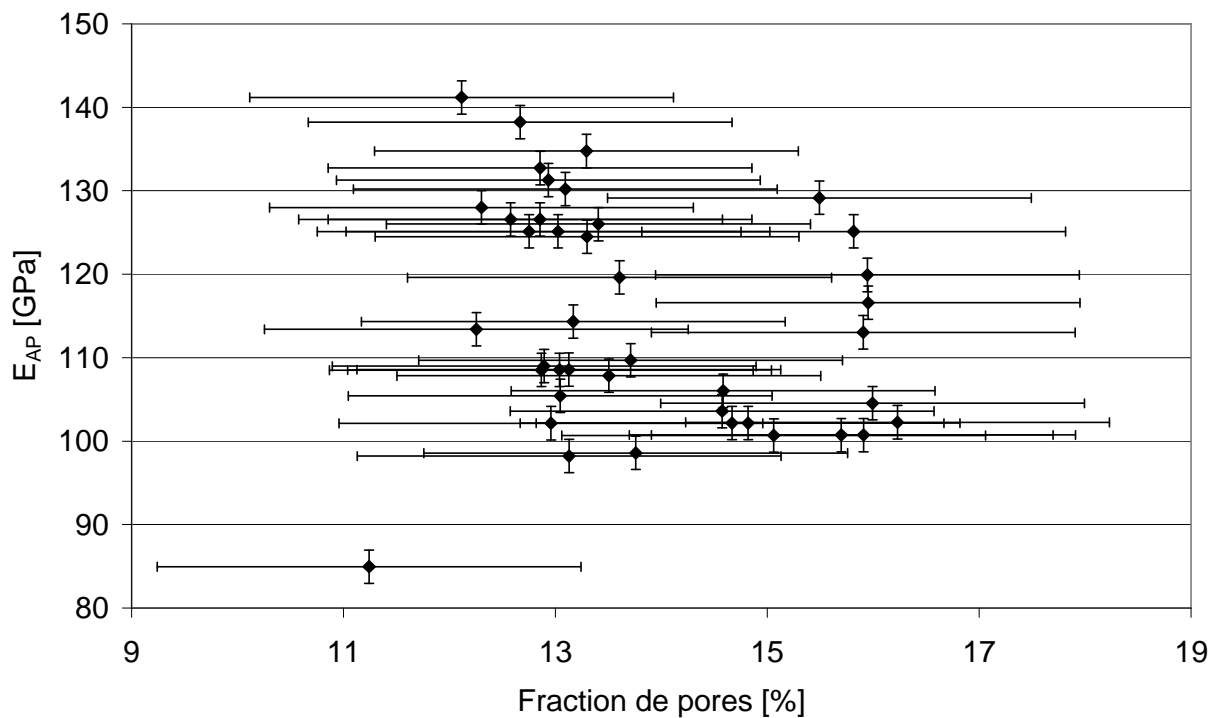


Figure III. 7 : Influence de la porosité sur le module de Young mesuré par acoustique picoseconde.

Le module de Young mesuré varie de façon indépendante de la porosité. Il est à noter que ces films présentent une faible variation de porosité (de 11 à 16%). La porosité calculée à partir de

l'Equation III.9 présente une valeur moyenne pour tous les films étudiés de 13,5%. Cependant, en observant le même module de Young en fonction de la fraction d'hydrogène ($f_H = V_H/V_{film}$) on constate une tendance linéaire ($R^2=0,75$) entre ces deux grandeurs (Figure III. 8).

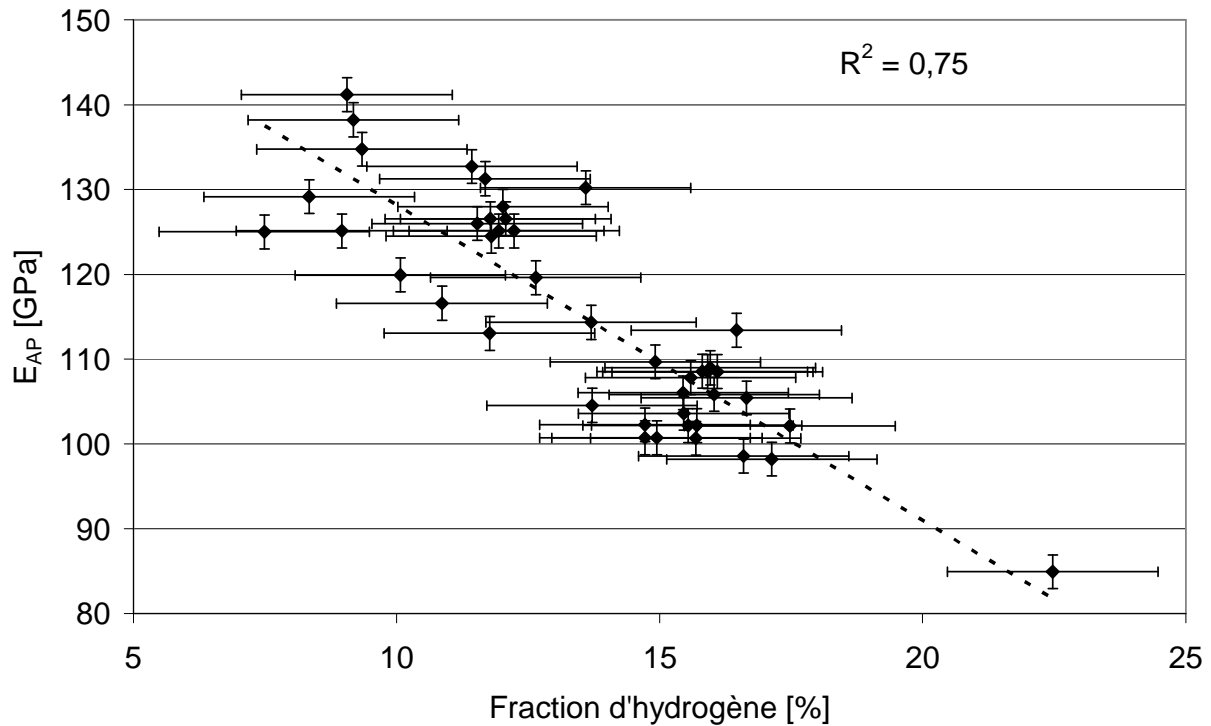


Figure III. 8 : Influence de l'hydrogène sur le module de Young mesuré par acoustique picoseconde.

Le fait d'augmenter la proportion d'hydrogène dans le film diminue le module de Young avec une variation de 7 à 22% et un coefficient de corrélation de 0,75. En effet, en augmentant la concentration d'hydrogène, on augmente un certain espace libre créé par la place importante qu'occupent ces atomes, cela a pour effet de diminuer le module de Young du matériau (Figure III. 9).

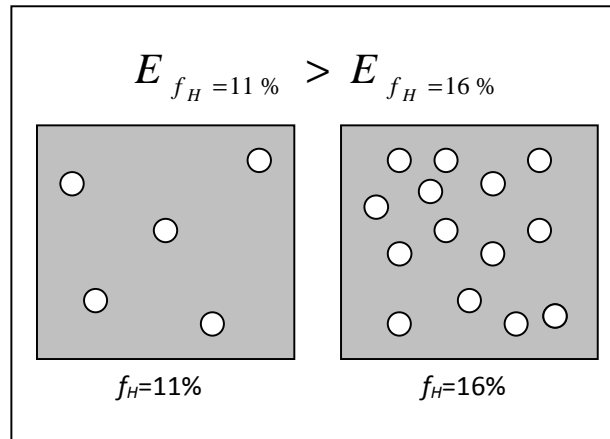


Figure III. 9 : Illustration de l'effet de la fraction volumique d'hydrogène (f_H) sur le module de Young des films.

Les tendances de l'évolution du module de Young en fonction de la fraction d'hydrogène et de pores sont respectivement imparfaites (Figure III. 8) et inexistantes (Figure III. 7). Cependant, en regroupant ces deux effets on remarque (Figure III. 10) que le module de Young est mieux relié ($R^2=0,96$) à la fraction de volume libre, porosité et hydrogène confondus.

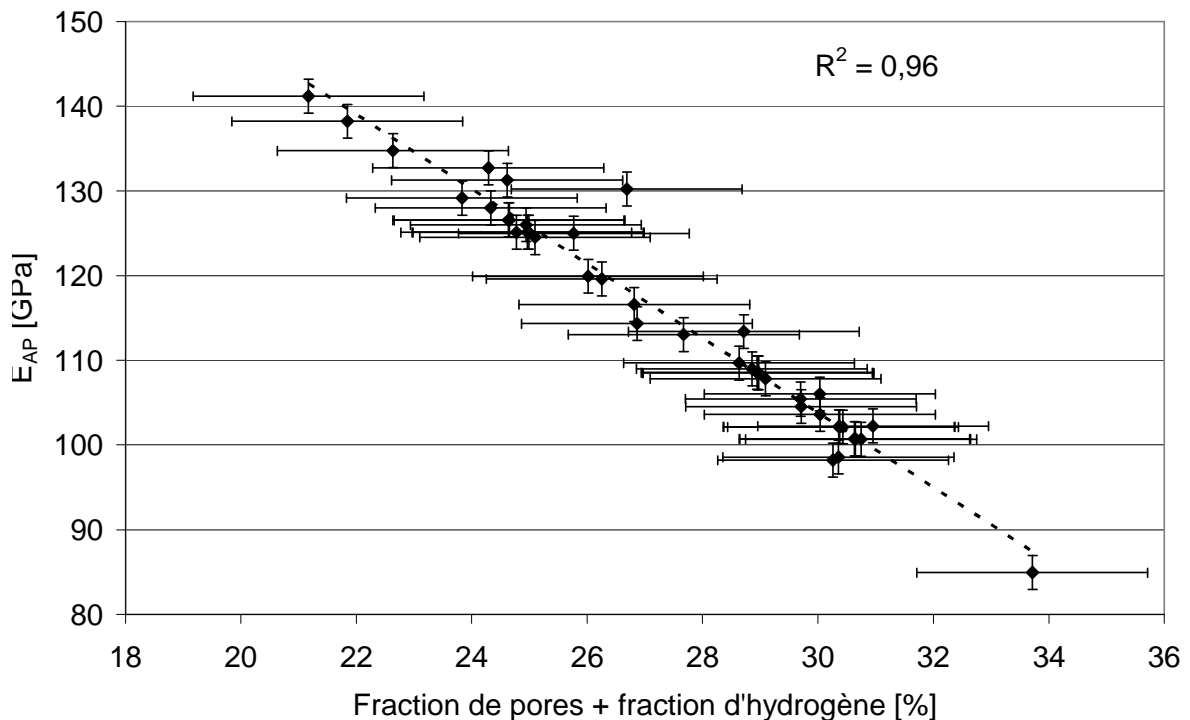


Figure III. 10 : Evolution du module de Young mesuré par acoustique picoseconde en fonction de la fraction de volume libre totale (pores+hydrogène).

De par le volume important qu'occupe l'hydrogène et de par sa faible liaison avec le réseau atomique (une seule liaison), on considère celui-ci plus comme un volume libre qu'un atome. En additionnant alors la fraction d'hydrogène à la fraction de pores on obtient donc la fraction de volume libre totale du matériau. On constate ainsi que cette composante est fortement liée au module de Young mesuré par acoustique picoseconde (Figure III. 10). On obtient un meilleur coefficient de corrélation de 0,96 au lieu de 0,75 avec l'hydrogène seul. Ce résultat est très important car il permet de mettre en évidence le fait que la présence d'hydrogène dans le film est un paramètre clé pour les propriétés mécaniques. Il faut aussi noter que la porosité joue elle aussi un rôle dans la cohérence du comportement mécanique du film.

L'extrapolation linéaire de la courbe $E_{AP}(f_{pores}+f_H)$ à un matériau complètement dense ($3,1 \text{ g.cm}^{-3}$), c'est-à-dire sans pores ni hydrogène, conduit à un module de Young de 235 GPa, valeur tout à fait proche des mesures que l'on peut trouver dans la littérature [Sze81, Ver07, Yen03, Jon77].

Cette relation linéaire entre le module élastique et la fraction de volume libre totale est à corrélérer avec la Figure III. 1, c'est-à-dire le module de Young en fonction de la densité du film, incluant les pores et l'hydrogène puisque :

$$\frac{d_{film}}{d_{matrice\ dense}} = (1 - f_{pores} - f_{hydrogène}) \underbrace{\left(1 + \frac{m_{hydrogène}}{m_{matrice}}\right)}_{\approx 1} \quad \text{Equation III. 14}$$

3.5.4 Conclusion

Cette partie a montré que l'hydrogène a un effet certain sur les propriétés élastiques des films SiN amorphes étudiés ici. Cette contribution peut être prise en compte à travers la densité des films, cependant cet effet est mal rendu par les modèles de la littérature reliant module de Young et densité. Ceci suggère que l'effet de l'hydrogène n'est pas simplement du au volume libre qu'il crée, de façon similaire à la porosité, mais qu'il existe également une interaction mécanique entre les atomes d'hydrogène et le réseau d'atomes Si et N contribuant à la rigidité du film. Dans la suite de ce chapitre nous proposons une modélisation de nos films en les décomposant comme une matrice poreuse, constituée du réseau d'atomes Si et N et des pores, contenant des "inclusions" hydrogène, correspondant aux atomes d'hydrogène entourés de leur volume d'encombrement V_H .

3.6 Modèle type matériau composite matrice poreuse + "inclusions" hydrogène

Les films de nitrure de silicium étudiés dans ces travaux renferment des porosités et des atomes d'hydrogène. On peut les modéliser comme des matériaux composites constitués d'une matrice poreuse contenant des "inclusions" d'hydrogène (Figure III. 11) : la matrice poreuse dans ce cas est le matériau SiN avec les pores et les "inclusions" sont les atomes d'hydrogène entourés de leur volume V_H .

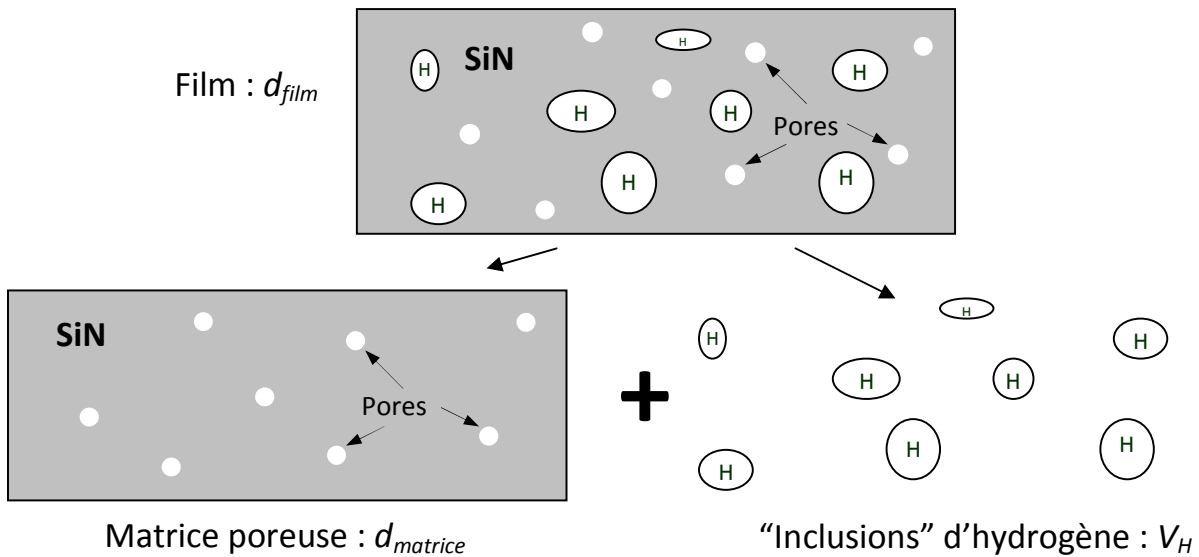


Figure III. 11 : Décomposition d'un film SiN sous la forme matrice poreuse + "inclusions" d'hydrogène.

La décomposition du film sous la forme matrice poreuse + "inclusions" d'hydrogène est similaire aux études des matériaux composites et poreux. Les propriétés de la matrice poreuse (qui contient seulement les pores et pas d'hydrogène) sont décrites par les modèles cités au paragraphe 4 en fonction de sa densité $d_{matrice\ poreuse}$. L'influence de l'hydrogène pourra alors être quantifiée en comparant les modules élastiques de matrice poreuse ainsi obtenus à ceux mesurés sur les films.

Il nous faut dans un premier temps calculer cette densité de la matrice poreuse.

3.6.1 Détermination de la densité de la matrice poreuse

En décomposant à présent les films étudiés comme une matrice poreuse contenant des inclusions hydrogène on écrit :

$$V_{film} = V_{matrice\ poreuse} + V_H \quad \text{Equation III. 15}$$

La densité de la matrice poreuse s'exprime alors de la façon suivante :

$$d_{matrice\ poreuse} = \frac{m_{matrice\ poreuse}}{V_{matrice\ poreuse}} = \frac{m_{film} - m_H}{V_{film} - V_H} \quad \text{Equation III. 16}$$

Soit :

$$d_{matrice\ poreuse} = \frac{d_{film} - [H] P_H u}{1 - [H] \frac{4\pi}{3} R_H^3} \quad \text{Equation III. 17}$$

L'Equation III.17 permet de déterminer la densité de la matrice poreuse en connaissant la densité du film et la concentration en hydrogène mesurées par les méthodes décrites dans le chapitre 2. Dans un premier temps, il est intéressant de comparer cette densité de la matrice poreuse calculée avec celle mesurée pour chaque film (Figure III. 12). Cela donne une idée de l'effet de l'hydrogène sur la densité du film.

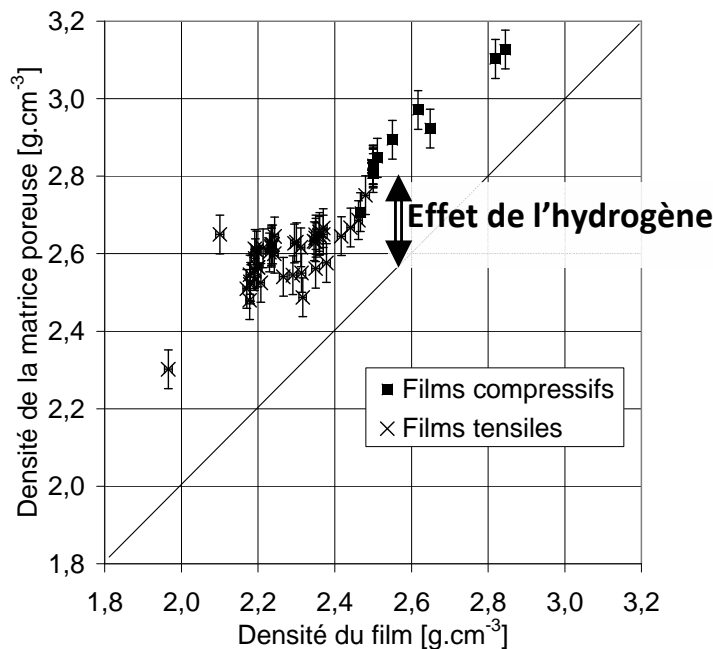


Figure III. 12 : Densité de la matrice poreuse en fonction de la densité du film mesurée pour les films en compression et en tension.

Les résultats du calcul de la densité de la matrice poreuse pour chaque film donnent une variation entre 2,3 et 3,11 g cm⁻³, valeurs tout à fait raisonnables pour ce type de matériau. On constate aussi un écart avec la densité apparente des films tels que mesurés par microbalance. D'après l'Equation III.17, cet écart provient uniquement du fait que la densité de la matrice poreuse ne contient pas d'hydrogène. On observe alors que l'hydrogène contribue à une diminution de densité de l'ordre de 0,25 à 0,5 g.cm⁻³, c'est à dire de 10 à 20%. La variation de la densité de la matrice poreuse est alors uniquement liée à la porosité du film comme représentée sur la Figure III. 13.

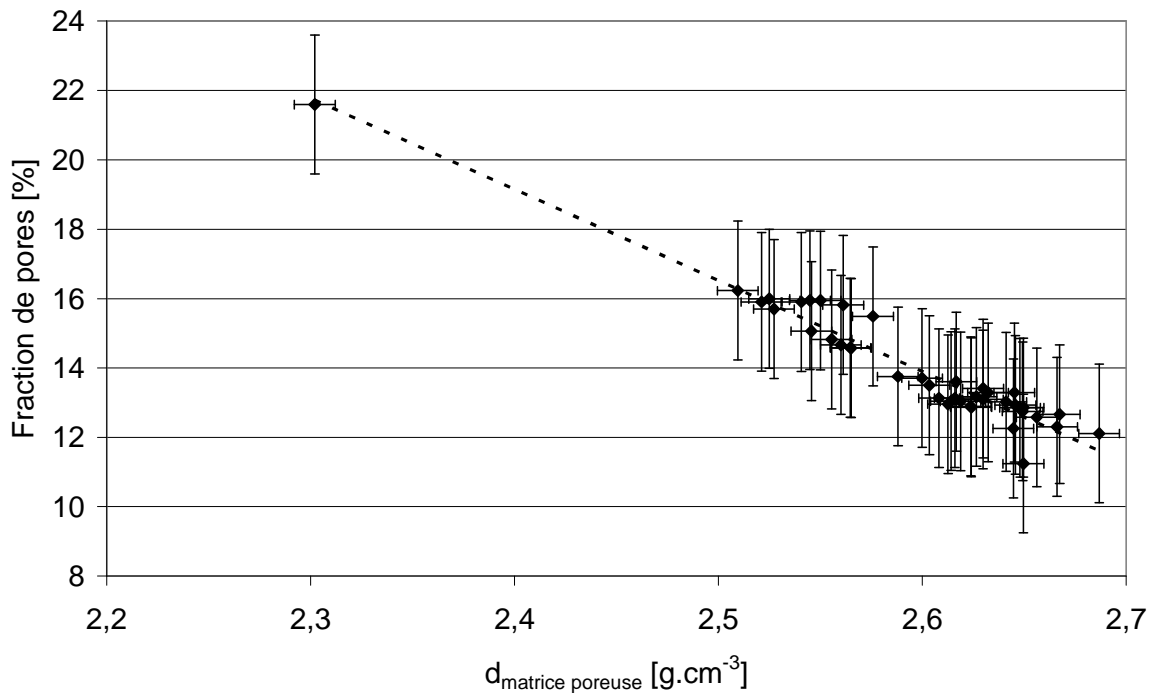


Figure III. 13: Fraction volumique de pores en fonction de la densité de la matrice poreuse.

La fraction de pores augmente lorsque la densité de la matrice poreuse diminue et celle-ci est située entre 11 et 16% (le film à 20% provient d'un dépôt différente), en effet ce comportement est linéaire car :

$$f_{pores} = (1 - f_H) \left(1 - \frac{d_{matrice\ poreuse}}{d_{matrice\ dense}} \right) \quad \text{Equation III. 18}$$

$$\text{où } f_H = \frac{V_H}{V_{film}} \quad \text{Equation III. 19}$$

3.6.2 Influence de l'hydrogène sur le module de Young

D'après ce qui précède, nous avons vu qu'il existe une forte corrélation entre densité et module de Young des films SiN étudiés. Cependant, les modèles classiques de la littérature ne sont pas capables de décrire correctement cette relation. Ceci est dû à la présence d'atomes d'hydrogène dans nos films qui ne sont pas pris en compte dans ce type de modèle. Nous proposons donc d'introduire cet effet en décomposant le module élastique en deux contributions : porosité et hydrogène. Les modèles de la littérature sont appliqués à la matrice poreuse puisque celle-ci correspond à leurs hypothèses : une matrice de SiN contenant des pores. Nous attribuons alors la différence entre ce module et celui mesuré à la présence de l'hydrogène et cherchons une corrélation entre cet écart et la concentration en atomes d'hydrogène.

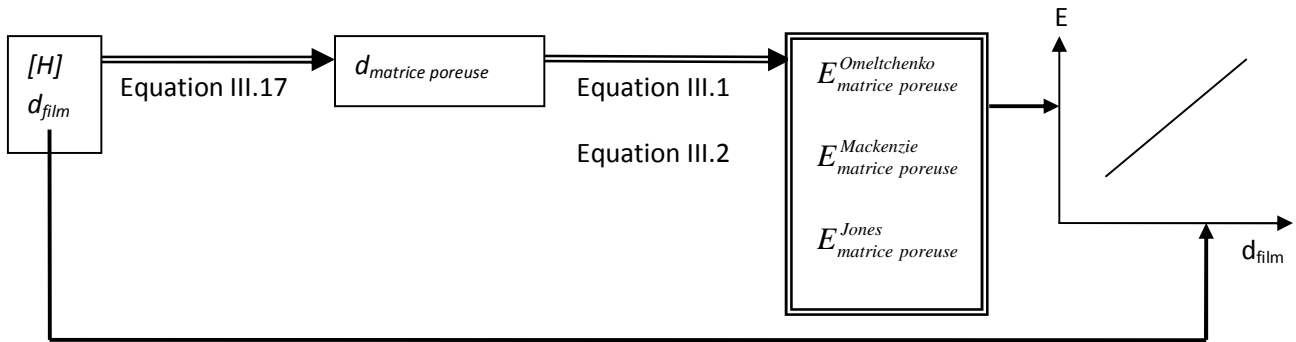


Figure III. 14 : Calcul du module de Young de la matrice poreuse en utilisant les modèles de la littérature.

Ainsi, la Figure III. 15 montre l'évolution du module de Young en fonction de la densité des films tel que obtenu par application des modèles de la littérature en utilisant la densité de la matrice poreuse uniquement. On met ainsi en évidence l'écart de ces modules avec les modules mesurés sur nos films, écart attribué à la présence d'atomes d'hydrogène.

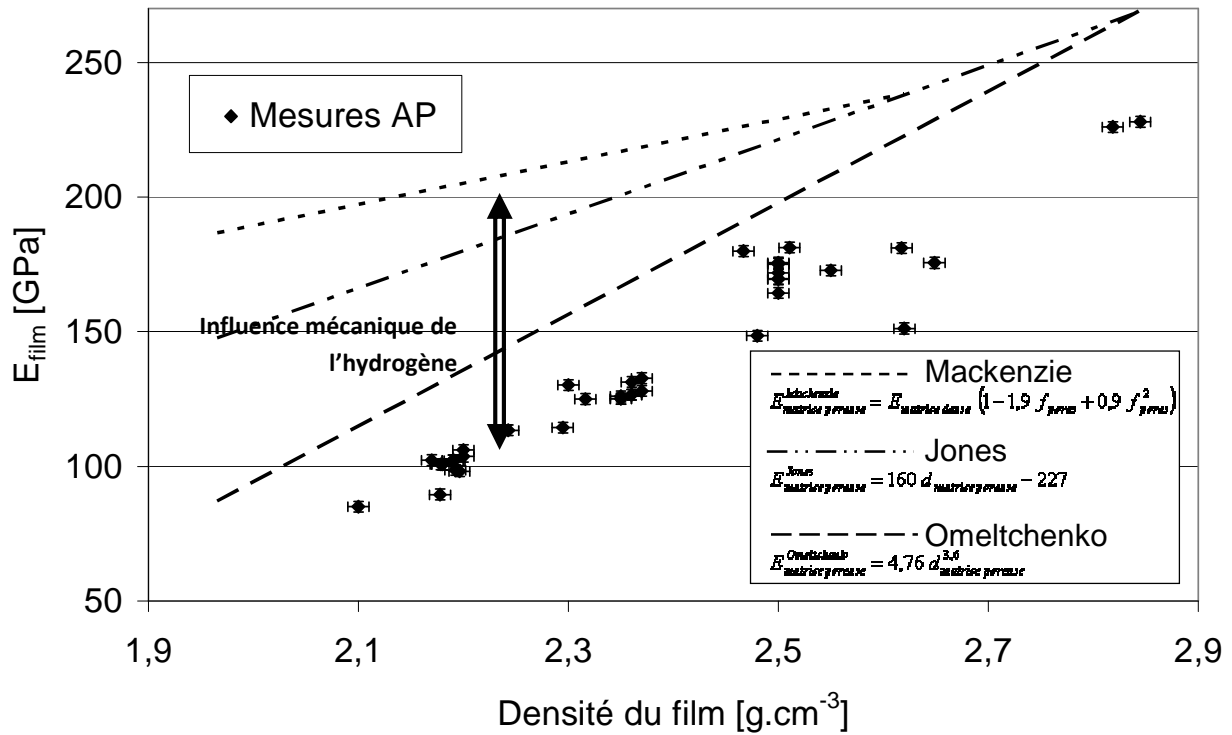


Figure III. 15 : Comparaison des modules de Young calculés à partir de la densité de la matrice poreuse à l'aide des modèles de Mackenzie, Omeltchenko et Jones avec les mesures en acoustique picoseconde (AP) en fonction de la densité du film mesurée.

L'action de l'hydrogène apparaissant comme différente dans le cas des films en tension et dans le cas des films en compression (notamment de par son encombrement), ces deux types de films sont traités indépendamment dans les sections suivantes.

3.6.2.1 Effet de l'hydrogène sur le module de Young des films en tension

Sur la Figure III. 15 on a observé un écart entre les mesures expérimentales et les modèles de la littérature ne prenant pas en compte l'hydrogène des films. Cet écart (Mesures - Modèles) peut être reporté en fonction de la concentration en atomes d'hydrogène contenus dans les films (Figure III. 16).

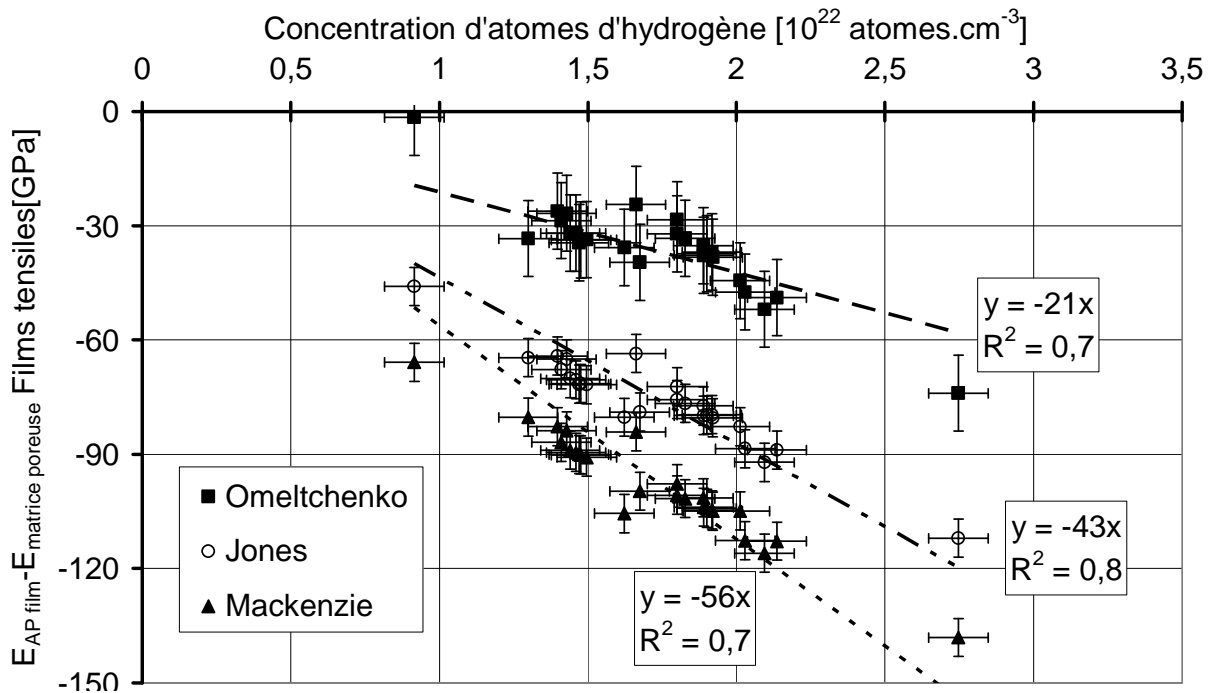


Figure III. 16 : Ecart entre les mesures d'acoustique picoseconde et les modèles de module de Young de la matrice poreuse en fonction de la concentration en hydrogène pour les films en tension.

L'écart entre les mesures expérimentales (AP) et les modèles de la littérature augmente lorsque la quantité d'hydrogène augmente dans le film (Figure III. 16). On note que dans la gamme de concentrations en hydrogène étudiée, les écarts entre les mesures et les modèles sont linéaires et passent par l'origine : ce qui signifie que pour un matériau ne comportant pas d'hydrogène, le module de Young du film est égal au module de Young de la matrice poreuse. On prend alors en compte la contribution mécanique liée à la présence d'hydrogène dans les films en s'aidant des comportements identifiés pour chaque modèle (lois linéaires de la Figure III. 16). En superposant cet effet de l'hydrogène à la contribution des pores telles que calculée par les modèles avec la densité de matrice poreuse on obtient une description complète de l'évolution du module de Young de nos films en fonction de leur porosité et de leur concentration en atomes d'hydrogène :

$$E_{film}^{Mackenzie} = E_{matrice}^{Mackenzie} - 56.10^{-22} [H] = E_{matrice}^{dense} (1 - 1,9 f_{pores} + 0,9 f_{pores}^2) - 56.10^{-22} [H]$$

Equation III. 20

Chapitre 3 : Effet de l'hydrogène sur le comportement élastique des films SiN

$$E_{film}^{Jones} = E_{matrice}^{Jones} - 43.10^{-22} [H] = 160 d_{matrice} - 227 - 43.10^{-22} [H] \quad \text{Equation III. 21}$$

$$E_{film}^{Omeltschenko} = E_{matrice}^{Omeltschenko} - 21.10^{-22} [H] = 4,76 d_{matrice}^{3,6} - 21.10^{-22} [H] \quad \text{Equation III. 22}$$

Avec $[H]$, la concentration en hydrogène en $[10^{22} \text{ atomes.cm}^{-3}]$

3.6.2.2 Effet de l'hydrogène sur le module de Young des films en compression

On applique le raisonnement précédent aux films en compression en rappelant que le rayon d'atome d'hydrogène utilisé ici est de 100 pm. Le modèle de Mackenzie n'est pas appliqué car il prend en compte la fraction de pores qui n'est pas présente dans les films en compression.

La Figure III. 17 présente l'écart entre la mesure d'acoustique picoseconde et le module de Young de la matrice poreuse calculé à partir des modèles de la littérature en fonction de la concentration en hydrogène.

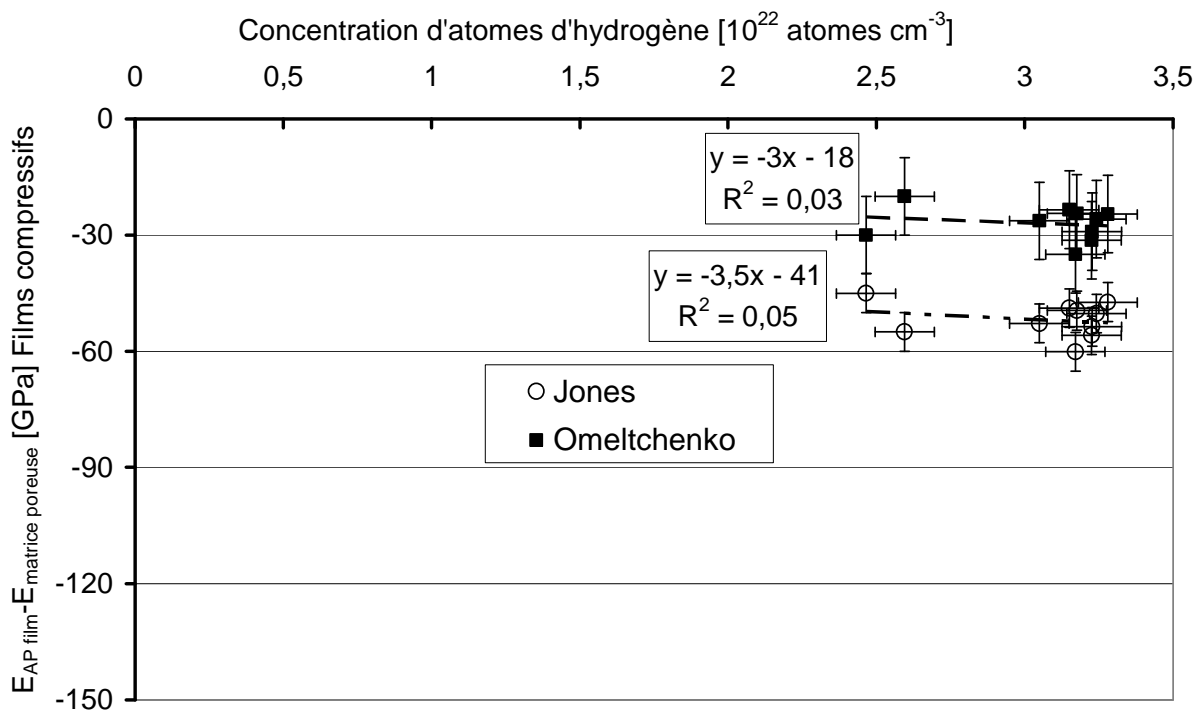


Figure III. 17 : Ecart entre le module de Young de la matrice SiN et les mesures d'acoustique picoseconde en fonction de la concentration en hydrogène pour les films en compression.

Dans le cas des films en compression on a également un écart entre les modèles et les mesures d'acoustique picoseconde. Cependant cet écart est plus faible que dans le cas des films en tension même si la concentration en atomes d'hydrogène est supérieure. En effet, les films en compression sont très denses et ne contiennent pratiquement pas de pores, cela conduit à un écart réduit entre le module de Young du film et celui de la matrice poreuse. De plus, la variation de la concentration d'atomes d'hydrogène n'est pas assez importante pour observer un effet notable. On suppose alors que dans le cas des films en compression, la contribution mécanique est négligeable, aucune correction des modèles n'est donc apportée.

3.6.2.3 Module de Young du film avec prise en compte de l'hydrogène

Finalement, l'introduction de l'effet de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques telle que présentée aux paragraphes précédents (§3.6.2.1) rend bien compte de la forte corrélation entre module de Young et densité dans le cas de films en tension SiN amorphes (Figure III. 18). On note que les modèles basés sur les trois approches, Mackenzie, Jones et Omeltchenko, conduisent à une description équivalente de cette évolution pour les films en tension (les films en compression ne recevant pas de corrections).

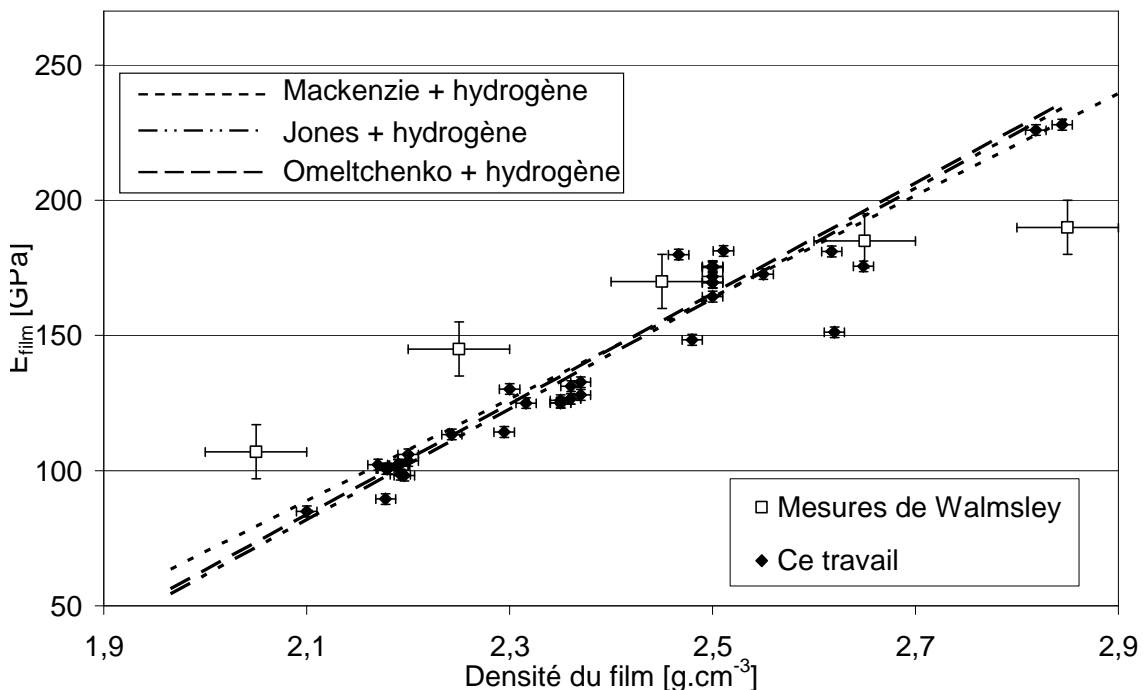


Figure III. 18 : Evolution du module de Young des films en fonction de leur densité : comparaison de données expérimentales avec les modèles proposés tenant compte de la concentration en hydrogène pour les films en tension.

3.6.3 Résumé de la démarche

On comprend mieux l'apport de cette correction pour les films en tension et en compression en comparant les différents résultats que l'on peut obtenir en visualisant un seul modèle (celui de Jones, Figure III. 19) pour le calcul du module de Young, en prenant :

- soit la densité de la matrice poreuse (c'est à dire en excluant tout effet de l'hydrogène) ;
- soit la densité du film (pour prendre en compte l'hydrogène à travers sa contribution à la densité) ;
- soit la densité de la matrice poreuse en y ajoutant l'effet de l'hydrogène suivant l'Equation III.21 pour prendre en compte l'effet sur les propriétés mécaniques en tant qu'atome lié au réseau.

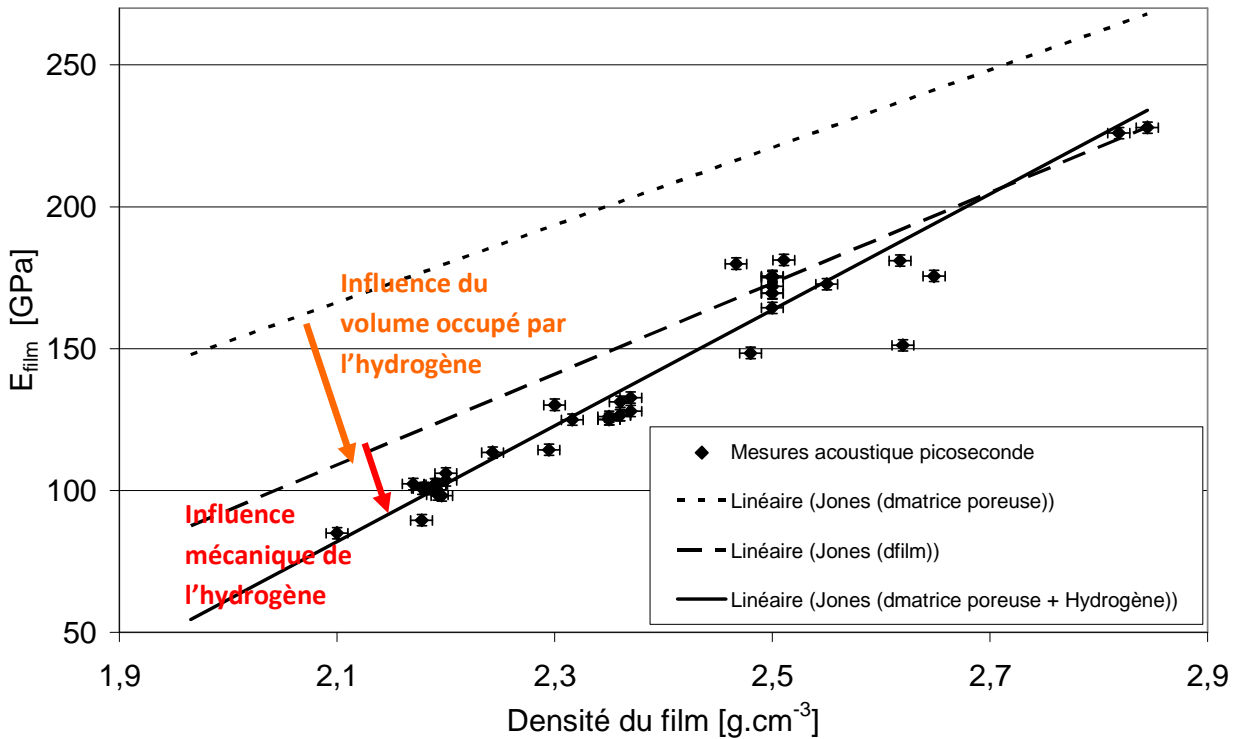


Figure III. 19 : Module de Young du film calculé à partir du modèle de Jones pour différentes valeurs de densité pour les films en tension et en compression.

La Figure III. 19 montre que même si le modèle de Jones utilisé avec la densité du film est très proche des mesures réalisées en acoustique picoseconde, la correction indépendante de l'influence de l'hydrogène est plus précise. La présence d'hydrogène a donc un effet notable sur le comportement élastique des films correspondant à la somme d'effets dus d'une part au volume libre qu'il crée dans le

réseau SiN, s'additionnant à la porosité, et d'autre part à sa liaison avec ce réseau d'atomes Si et N et aux interactions mécaniques avec celui-ci. On constate par ailleurs que lorsque le modèle de Jones est utilisé avec la densité du film (c'est-à-dire en considérant que l'hydrogène ne contribue qu'à travers la densité) il se rapproche des mesures expérimentales plus la densité est élevée car alors les films contiennent moins d'hydrogène qui influe sur le module de Young.

3.7 Conclusion : Chapitre 3

Cette étude a permis de montrer l'importance de l'effet de l'hydrogène sur le module de Young des films SiN PECVD fortement contraints. On observe également une différence de cette influence dans le cas des films en compression et dans le cas des films en tension. Les films en compression contiennent peu de porosité et l'encombrement des atomes d'hydrogène y est moins important.

En modélisant nos films comme constitués d'une matrice poreuse contenant des inclusions d'hydrogène, nous avons pu calculer leur fraction volumique de pores : celle-ci varie de 10 à 20 %. Malheureusement cette porosité n'est pas assez élevée pour être détectée par spectroscopie porosimétrique, il aurait donc été plus judicieux de les appeler "nano-pores" puisque aucune percolation n'a pu être identifiée lors des expérimentations. De plus, à partir des mesures expérimentales le rayon d'encombrement des atomes d'hydrogène a été évalué dans notre cas, 120 pm pour les films en tension et 100 pm pour ceux en compression.

Ensuite, grâce à la possibilité de calculer la densité de la matrice poreuse, on peut appliquer différents modèles de la littérature permettant de déterminer un module de Young des films de SiN. Cependant, le module de Young donné par ces modèles n'est pas assez précis du fait de la présence de l'hydrogène contenu dans les films modifiant considérablement celui-ci. En effet l'hydrogène a une influence mécanique sur le module de Young principalement lié à son encombrement mais aussi dû à sa liaison et ses interactions avec le réseau. Une correction de cette influence mécanique en fonction de la concentration en hydrogène a donc été établie et donne des modèles corrigés proches des mesures réalisées en acoustique picoseconde. Ces modèles sont purement empiriques : ils donnent une bonne description du comportement des films étudiés ici mais ne peuvent être directement appliqués à tout genre de films SiN.

4 Chapitre 4 : Etude physico-chimique du traitement plasma des films multicouches en tension

4.1 Introduction : Chapitre 4

L'effet de l'hydrogène a été identifié dans le chapitre précédent et nous avons démontré son effet sur le module de Young global du film CESL. La contrainte étant relié au module de Young et donc aux performances du transistor (Chapitre 1), nous cherchons alors à augmenter celle-ci. Afin d'augmenter la contrainte dans les films en tension, différents traitements additionnels ont été étudiés : traitement par UV après le dépôt de films monocouches, mais également traitement par plasma après le dépôt de films multicouches obtenus par dépôts successifs de couches élémentaires de quelques dizaines de nanomètres [Got04]. Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à des films multicouches traités par plasma. Le film est en fait obtenu par une succession de séquences comprenant le dépôt d'une couche élémentaire suivi du traitement par plasma d'azote de celle-ci. Le nombre de séquences choisi pour réaliser la couche totale dépend de l'épaisseur finale de film désirée et de l'épaisseur de la couche élémentaire. Dans ce type de procédé on peut jouer sur deux paramètres : l'épaisseur de la couche élémentaire (temps de dépôt) et la durée du traitement plasma. Mais à travers ces deux paramètres, la grandeur qu'il faut peut-être retenir c'est la durée cumulée de traitement plasma sur un film entier. En effet, pour une épaisseur totale de film fixée, augmenter la durée de traitement de chaque couche élémentaire ou diminuer son épaisseur (et donc augmenter le nombre de séquences dépôt / traitement) conduira dans les deux cas à une augmentation de la durée cumulée de traitement à l'échelle du film. Dans ce chapitre, nous étudions ces deux voies possibles en deux étapes : la première partie traite de l'effet de la variation de l'épaisseur des couches élémentaires avec une durée de traitement plasma de ces couches fixée, alors que la deuxième partie est consacrée à l'étude de l'effet de la durée du traitement plasma, l'épaisseur des couches élémentaires étant fixée. Dans les deux cas, les films obtenus sont soumis à des caractérisations chimiques, physiques et mécaniques afin de mieux comprendre l'effet de la combinaison multicouche / traitement plasma sur les propriétés des films SiN. Dans les dernières parties du chapitre sont développés des modèles prenant en compte la profondeur de pénétration et l'effet cinétique du plasma afin de prévoir notamment le gain en contrainte positive dans le film en fonction de l'épaisseur des couches élémentaires et du temps de traitement plasma.

4.2 Etude physico-chimique du traitement plasma des films multicouches en tension

Cette partie présente les résultats des caractérisations menées sur les films multicouches en tension. Dans une première section, la modification de l'épaisseur des couches élémentaires est étudiée. Ensuite, la seconde section illustre l'effet de la modification du temps de traitement plasma sur les propriétés des films.

4.2.1 Modification de l'épaisseur des couches élémentaires

Le but de cette partie est d'évaluer l'effet du traitement plasma sur les propriétés des films multicouches en tension en fonction de l'épaisseur de la couche élémentaire. Pour chaque film d'épaisseur de couche élémentaire différente, un échantillon traité est comparé à un autre non-traité. Les différents films étudiés sont décrits dans le Tableau IV. 1 :

Echantillon	Nombre de couches élémentaires	Temps de traitement [s]	Epaisseur de couche élémentaire [Å]	Epaisseur de film [Å]
20_18	200	20	18	3542
<i>0_18</i>	200	0	18	3568
20_36	100	20	36	3583
<i>0_36</i>	100	0	36	3586
20_47	75	20	47	3525
<i>0_47</i>	75	0	48	3592
20_71	50	20	71	3559
<i>0_71</i>	50	0	72	3590
20_140	25	20	140	3502
<i>0_140</i>	25	0	142	3538
20_mono	1	20	3598	3598
<i>0_mono</i>	1	0	3609	3609

Tableau IV. 1 : Caractéristiques des films ayant une épaisseur de couche élémentaire différente.

Chapitre 4 : Etude physico-chimique du traitement plasma des films multicouches en tension

Les films représentés ici sont composés d'une à 200 couches élémentaires pour une épaisseur totale du matériau de l'ordre de 3550 Å et une épaisseur de couche comprise entre 18 et 3609 Å. Pour chaque empilement deux échantillons ont été réalisés :

- un avec traitement plasma de 20 secondes (après chaque couche élémentaire déposée) ;
- un sans traitement plasma, pour comparaison.

L'épaisseur minimale de couche élémentaire déposée est 18 Å. Il n'est pas possible de déposer des couches élémentaires plus fines car la durée de l'établissement du plasma n'est pas assez courte par rapport au temps de dépôt requis. L'accroissement de l'épaisseur des couches élémentaires est obtenu par une simple prolongation du temps de dépôt. Les films 20_mono et 0_mono sont des films monocouches. Il faut noter que la structure multicouche des films conduit à un temps cumulé de traitement plasma différent selon l'épaisseur de la couche élémentaire. Ce comportement est illustré sur la Figure IV. 1. Le nombre total de couches élémentaires du film et le temps cumulé de traitement plasma sont tracés en fonction de l'inverse de l'épaisseur de la couche élémentaire pour un film de 3550 Å d'épaisseur.

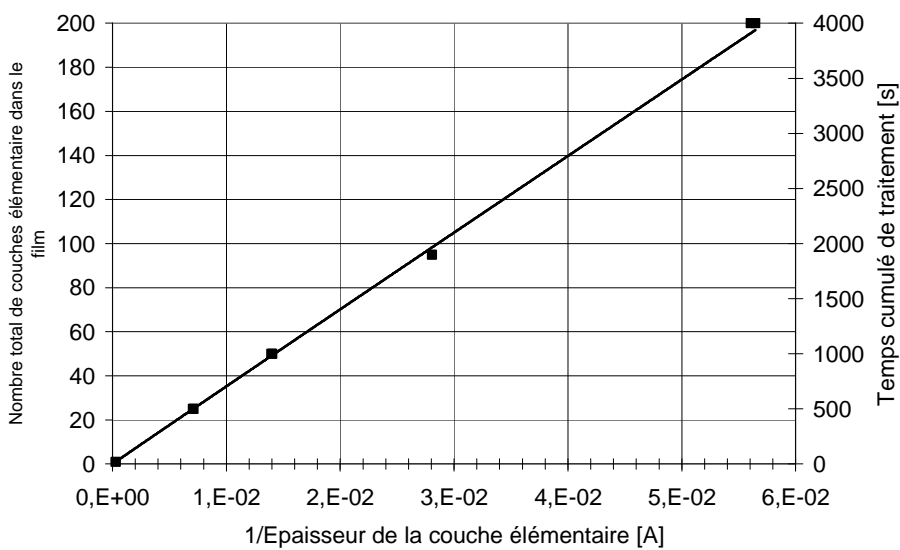


Figure IV. 1 : Nombre total de couche élémentaire du film et temps cumulé de traitement plasma en fonction de l'inverse de l'épaisseur de la couche élémentaire pour un film de 3550 Å d'épaisseur.

Pour les films ayant une épaisseur totale équivalente, plus l'épaisseur des couches élémentaires est fine, plus celle-ci sont nombreuses, ce qui présente un enchaînement de séquences dépôt/traitement plasma

Chapitre 4 : Etude physico-chimique du traitement plasma des films multicouches en tension

plus élevé et une durée de traitement plasma cumulée plus longue. Ainsi, les films composés de couches élémentaires de 18 Å d'épaisseur ont subi une durée de traitement plasma cumulée de 4 000 secondes, à comparer avec les 500 secondes de durée de traitement plasma cumulée des films avec des couches élémentaires de 140 Å. Il est donc probable que ces films n'auront pas les mêmes propriétés physico-chimiques.

Les films présentés dans le Tableau IV. 1 ont été caractérisés selon les méthodes présentées au Chapitre 2 :

- contrainte par rayon de courbure
- densité par micro-balance
- liaisons Si-N et concentration d'hydrogène par FTIR

Ces observations sont reportées dans les graphiques suivants en fonction de l'épaisseur des couches élémentaires.

4.2.1.1 Contrainte

Les films multicouches traités par plasma ont été introduit dans les technologies récentes afin d'augmenter la contrainte transmise dans le canal des transistors, la contrainte est donc une propriété importante des films étudiés. La Figure IV. 2 illustre ce phénomène d'augmentation de la contrainte du film en fonction de l'épaisseur des couches élémentaires, c'est-à-dire du nombre d'étapes dépôt/traitement. Remarque : les noms des échantillons sont indiqués sur cette figure, jouxtant les points expérimentaux, pour les identifier précisément. Pour plus de clarté ils ne seront pas présentés sur les figures suivantes.

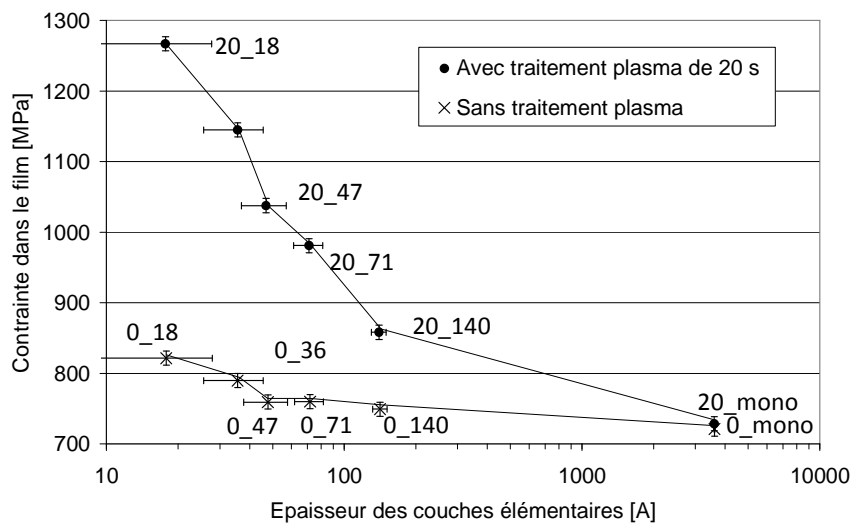


Figure IV. 2 : Contrainte dans le film en fonction de l'épaisseur des couches élémentaires.

Dans un premier temps on remarque que les films ne recevant pas de traitement (0_X) affichent une contrainte qui augmente faiblement (de 720 à 820 MPa) lorsque l'épaisseur des couches élémentaires diminue. Dans le cas des films traités pendant 20 secondes, l'augmentation de la contrainte (de 720 à 1270 MPa) avec la diminution de l'épaisseur des couches élémentaires est cependant bien plus importante.

4.2.1.2 Densité

La variation de la densité des films traités et non traités en fonction de l'épaisseur des couches élémentaires est tracée sur la Figure IV. 3. On remarque ici que la densité des films non-traités ne dépend pas de l'épaisseur des couches élémentaires, elle reste égale à environ $2,2 \text{ g.cm}^{-3}$ quelle que soit l'épaisseur. En revanche, dans le cas des films traités, la densité augmente lorsque l'épaisseur des couches élémentaires diminue, variant de $2,2 \text{ g.cm}^{-3}$ pour le film traité monocouche (valeur identique à celle de couche non-traitée) à $2,48 \text{ g.cm}^{-3}$ dans le cas des films traités constitués des couches élémentaires les plus fines. Dans le cas du film monocouche, on note de plus que le traitement plasma n'a pas d'effet sur la densité.

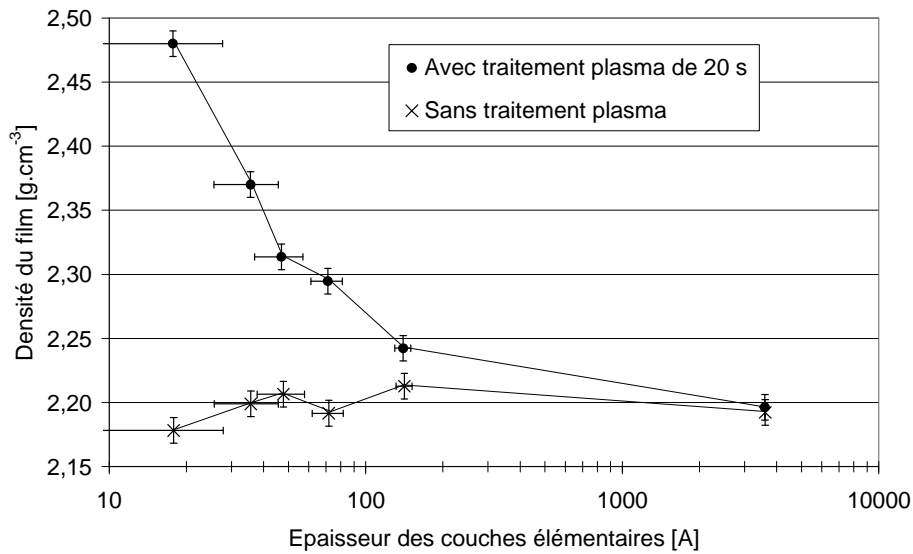


Figure IV. 3 : Densité des films en fonction de l'épaisseur des couches élémentaires.

4.2.1.3 Composition chimique

Les mesures de FTIR réalisées sur ces films permettent de déterminer la concentration d'atomes d'hydrogène par la mesure des concentrations des liaisons N-H et Si-H (Chapitre 2). Les Figure IV. 4 et Figure IV. 5 correspondent respectivement à la réponse FTIR sur toute la gamme spectrale et aux pics N-H et Si-H des films post-traités. Une seule courbe correspondant aux films non-traités a été tracée (0_mono, 0_x) car les spectres sont identiques, quelle que soit l'épaisseur de couche élémentaire. Les courbes du spectre FTIR suivant sont comparables car les films ont la même épaisseur, l'intensité du rayon transmis est du même ordre de grandeur.

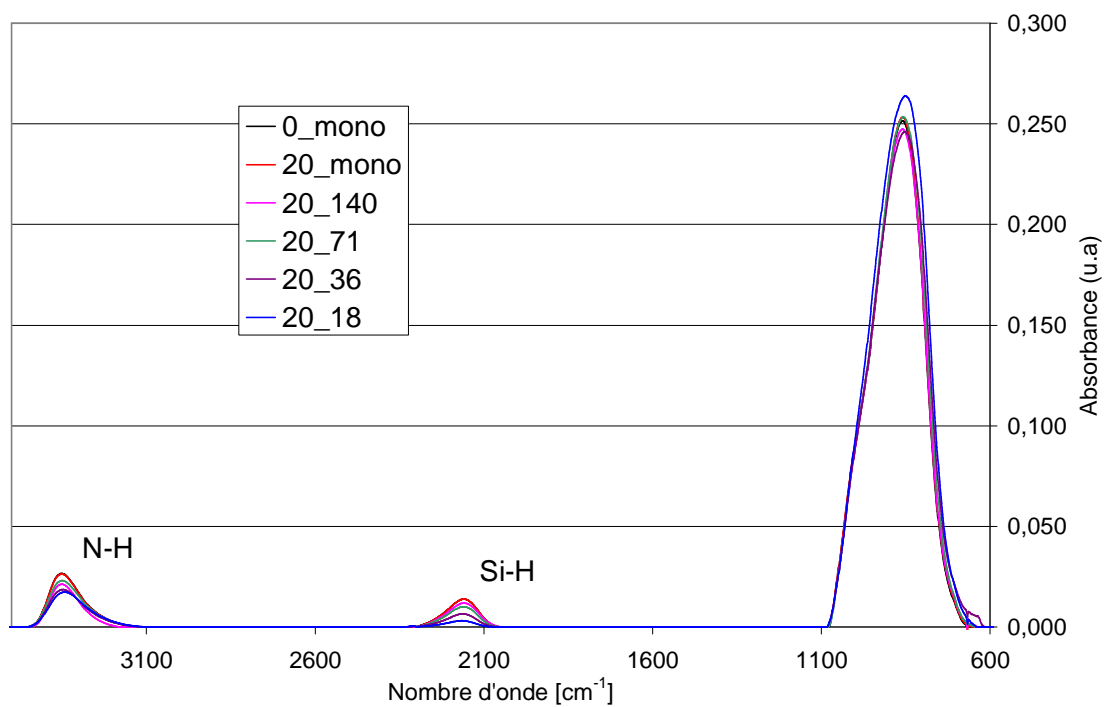


Figure IV. 4 : Spectre complet de l'absorbance des films étudiés.

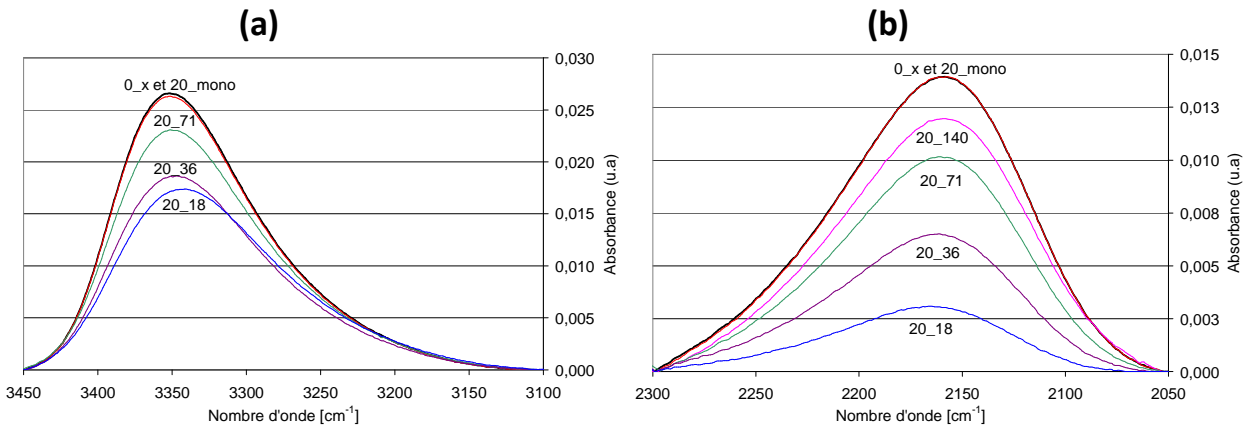


Figure IV. 5 : Absorbance des films étudiés pour le pic N-H (a) et Si-H (b).

Nous pouvons remarquer sur les Figure IV. 4 et Figure IV. 5 que lorsque l'épaisseur des couches élémentaires est fine les pics N-H et Si-H sont de faible intensité. On en déduit que les concentrations des liaisons N-H et Si-H diminuent avec l'augmentation du nombre d'étapes de traitement plasma.

A partir de l'évolution de l'aire des pics FTIR de N-H et de Si-H on détermine la concentration d'atomes d'hydrogène que l'on représente en fonction de l'épaisseur des couches élémentaires sur la Figure IV. 6.

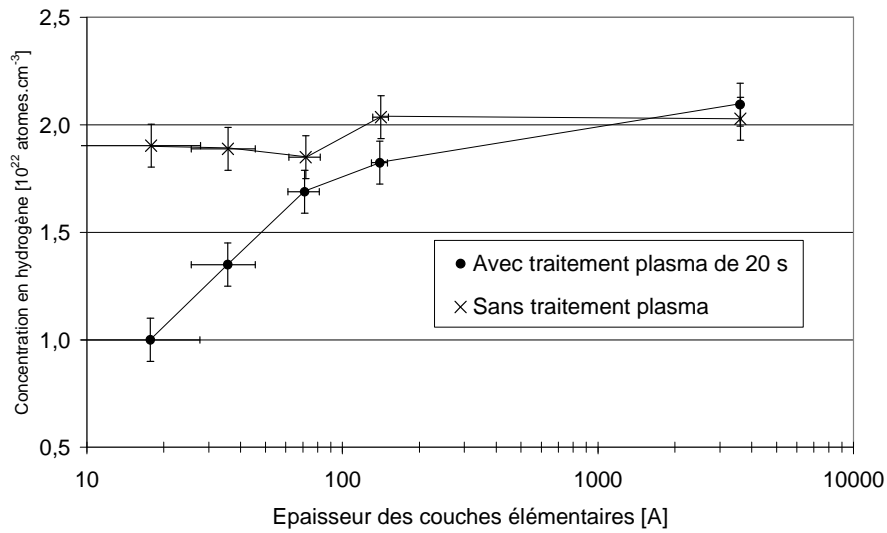


Figure IV. 6 : Concentration d'hydrogène en fonction de l'épaisseur des couches élémentaires.

Ce graphique indique que la concentration d'atomes d'hydrogène dans le film diminue (de $2,1$ à 1.10^{22} atomes.cm⁻³) avec l'épaisseur des couches élémentaires traitées, tandis que les couches non-traitées présentent pratiquement toute la même concentration quelle que soit leur épaisseur.

Connaissant la concentration des liaisons N-H et Si-H ainsi que la densité des films, on détermine la concentration des liaisons Si-N (selon le Chapitre 2) représentée à nouveau en fonction de l'épaisseur des couches élémentaires (Figure IV. 7.).

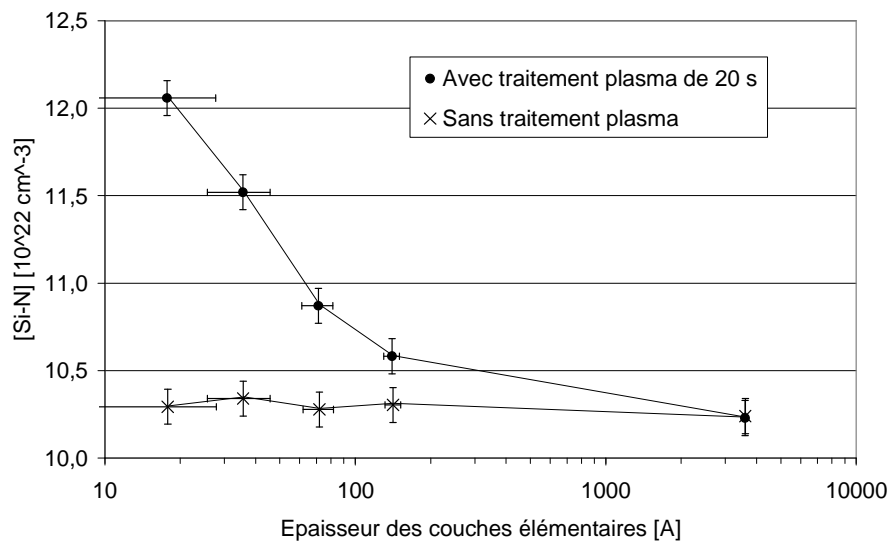


Figure IV. 7 : Concentration des liaisons Si-N dans le film en fonction de l'épaisseur des couches élémentaires.

La concentration des liaisons Si-N pour les films non-traités est similaire ($10,3 \cdot 10^{22}$ liaisons.cm⁻³), cependant lorsque le traitement plasma est appliqué, la concentration des liaisons Si-N augmente de $10,3$ à $12,1 \cdot 10^{22}$ liaisons.cm⁻³ pour l'échantillon exposé au plus grand nombre d'étapes dépôt / traitement soit celui avec l'épaisseur de couches élémentaires la plus fine (18 \AA).

Enfin, on détermine la fraction de pores dans le film selon la méthode exposée dans le Chapitre 3 en fonction de l'épaisseur des couches élémentaires (Figure IV. 8). Elle apparaît quasiment identique pour tous les films non-traités. La fraction de pores des échantillons traités est stable (13%) jusqu'à une épaisseur de couche élémentaire de 35 \AA puis diminue à 10% pour la couche élémentaire la plus fine.

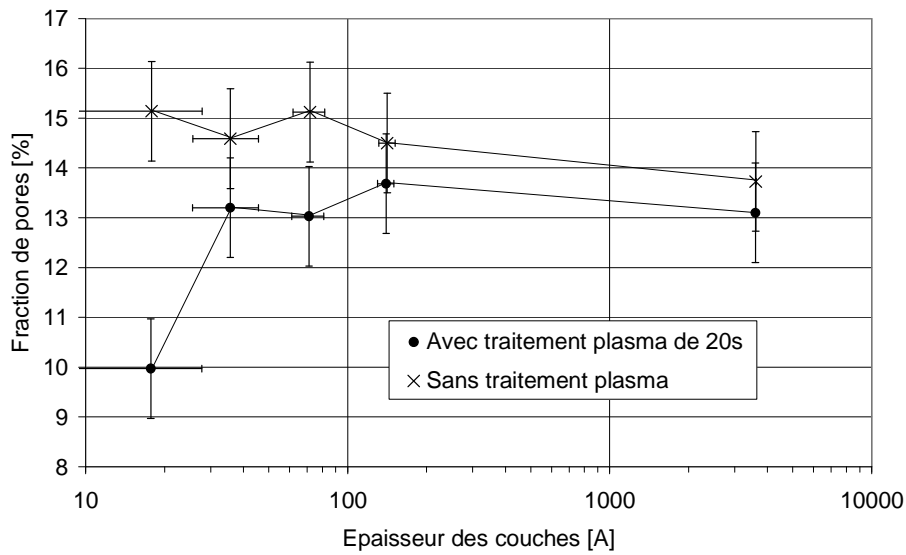


Figure IV. 8 : Fraction de pores en fonction de l'épaisseur des couches élémentaires.

En résumé, à épaisseur totale de film équivalente, et à temps de traitement plasma des couches élémentaires égal, lorsque l'épaisseur des couches élémentaires diminue on observe :

- Une diminution de la concentration en hydrogène (Figure IV. 6) qui s'accompagne d'une augmentation de la concentration en liaisons Si-N (Figure IV. 7).
- Ceci a pour conséquences une augmentation de la densité (Figure IV. 3) ainsi qu'une augmentation de la contrainte interne en traction (Figure IV. 2).

En supposant que le traitement n'est efficace que sur une certaine profondeur, plus que l'augmentation du temps de traitement plasma cumulé, c'est l'augmentation de la part de matériau traitée lorsque l'on diminue l'épaisseur des couches élémentaires qui explique la variation des propriétés des films.

Les expériences précédentes montrent que les films constitués des couches élémentaires les plus fines ne permettent pas d'observer une limite de l'effet du traitement plasma (pour une durée de 20 secondes) sur leurs propriétés. C'est dans cette perspective que la section suivante présente des expériences avec un temps de traitement plasma prolongé afin d'en analyser les limites et d'étudier l'effet de celui-ci sur la physico-chimie des films et la cinétique de ces modifications.

4.2.2 Modification du temps de traitement plasma des couches élémentaires

Cette expérience a pour but d'évaluer l'effet de la durée de l'étape de traitement plasma sur les propriétés du film. Pour cela des temps de traitement de 5 à 80 secondes sont appliqués à deux types de films ayant des épaisseurs de couches élémentaires différentes : 34 et 48 Å (Tableau IV.2). Pour chaque famille de films, un film non-traité sert de référence. Il est à noter que l'effet de densification du traitement conduit à une réduction des épaisseurs des couches élémentaires : par conséquent plus le temps de traitement plasma est long, plus l'épaisseur de la couche élémentaire diminue (Figure IV. 9). Les dénominations 34 et 48 Å correspondent à l'épaisseur des couches élémentaires initialement déposées.

Famille	Echantillon	Nombre de couches élémentaires	Temps de traitement [s]	Epaisseur de couche élémentaire [Å]	Epaisseur de film [Å]
34 Å	80_32	100	80	32	3235
	60_32	100	60	32	3240
	40_32	100	40	32	3243
	20_33	100	20	33	3283
	10_33	100	10	33	3306
	5_34	100	5	34	3355
	0_34	100	0	34	3425
48 Å	60_45	44	60	45	1998
	40_46	44	40	46	2037
	20_47	44	20	47	2064
	10_47	44	10	47	2082
	5_48	44	5	48	2099
	0_48	44	0	48	2100

Tableau IV. 2 : Caractéristiques des films ayant un temps de traitement différent suivant les deux familles d'épaisseur de couches élémentaires.

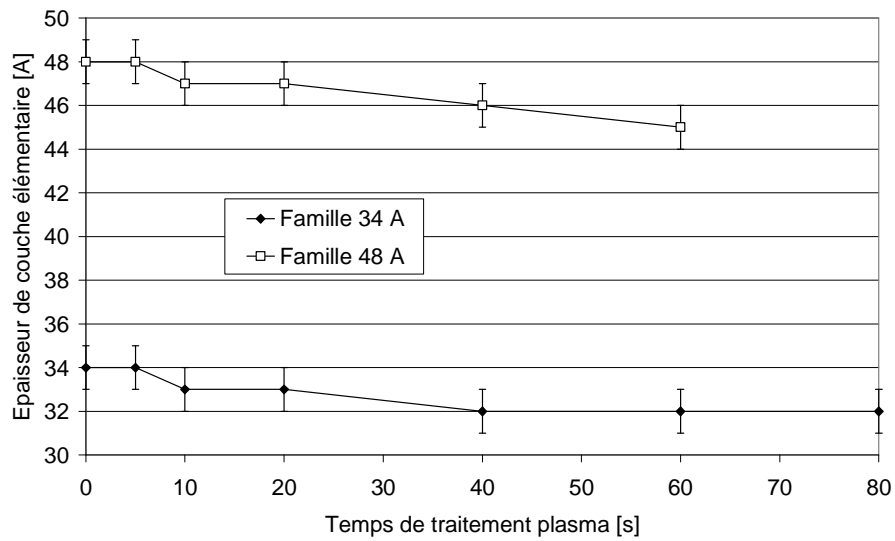


Figure IV. 9 : Epaisseur des couches élémentaires en fonction du temps de traitement plasma pour les deux familles 34 et 48 Å.

Contrainte, densité, concentration en liaisons Si-N et concentration en hydrogène ont été mesurés sur chaque échantillon selon les méthodes décrites au Chapitre 2. La variation de ces propriétés en fonction du temps de traitement plasma est reportée sur les figures suivantes.

4.2.2.1 Contrainte

La Figure IV. 10 compare la variation de la contrainte dans les films des deux familles en fonction du temps de traitement plasma. Les labels des échantillons sont représentés sur cette figure pour les identifier précisément, pour plus de clarté ils ne seront pas présents sur les figures suivantes.

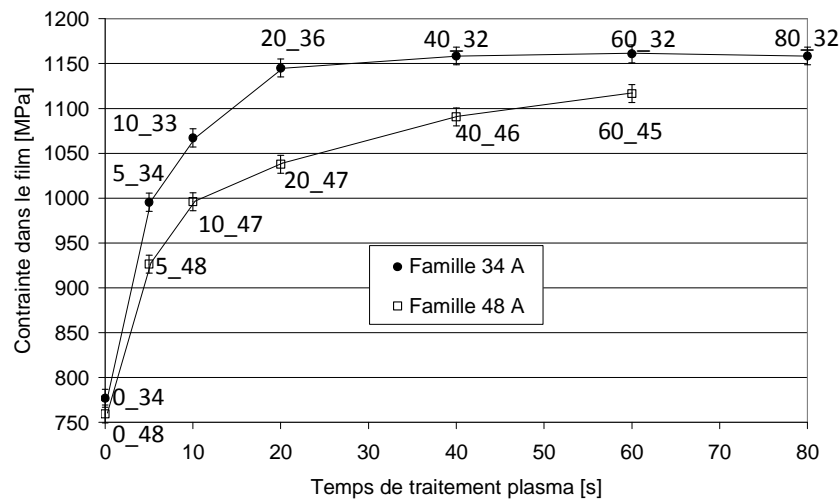


Figure IV. 10 : Contrainte des films en fonction du temps de traitement plasma des couches élémentaires.

Il apparaît que la contrainte du film augmente lorsque le temps de traitement plasma augmente. L'évolution est plus rapide pour la famille 34 Å, la contrainte sature à 1150 MPa pour un temps de traitement plasma de 30 secondes. Au contraire, la saturation n'est toujours pas atteinte pour la famille 48 Å à 60 secondes de traitement plasma même si l'augmentation de la contrainte du film ralentit.

4.2.2.2 Densité

Un comportement similaire est observé lorsque l'on trace la densité des films en fonction du temps de traitement plasma pour les deux familles d'échantillons (Figure IV. 11).

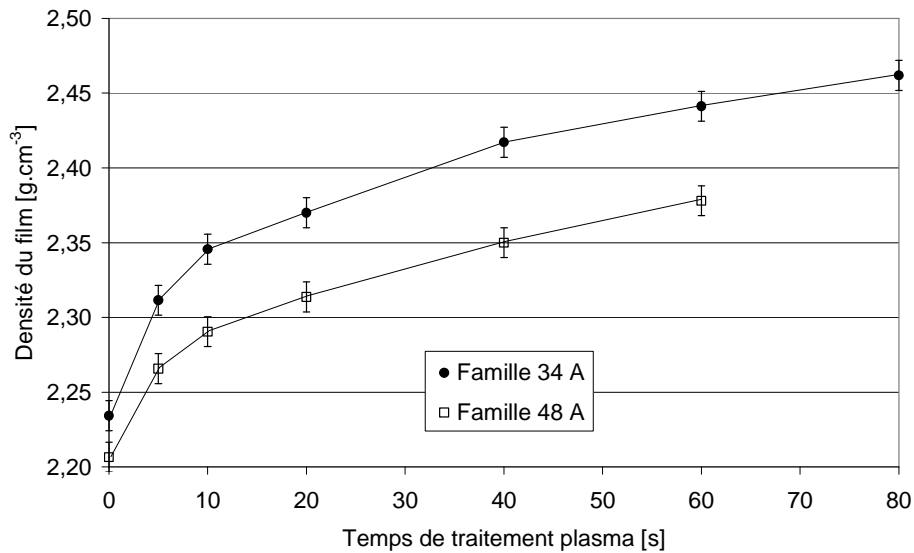


Figure IV. 11 : Densité des films en fonction du temps de traitement plasma des couches élémentaires.

Alors que la contrainte saturait pour la famille 34 Å à partir de 30 secondes (Figure IV. 10), la densité continue d'augmenter sans saturer jusqu'à 2,46 g.cm⁻³ pour 80 secondes de temps de traitement plasma (Figure IV. 11). La densité des films de la famille 48 Å suit le même comportement.

4.2.2.3 Composition chimique

Les spectres de FTIR effectués sur ces échantillons sont exposés sur les Figure IV. 12 et Figure IV. 13 respectivement pour les deux familles d'échantillons. Les courbes du spectre FTIR suivant sont comparables car les films ont la même épaisseur, l'intensité du rayon transmis est du même ordre de grandeur.

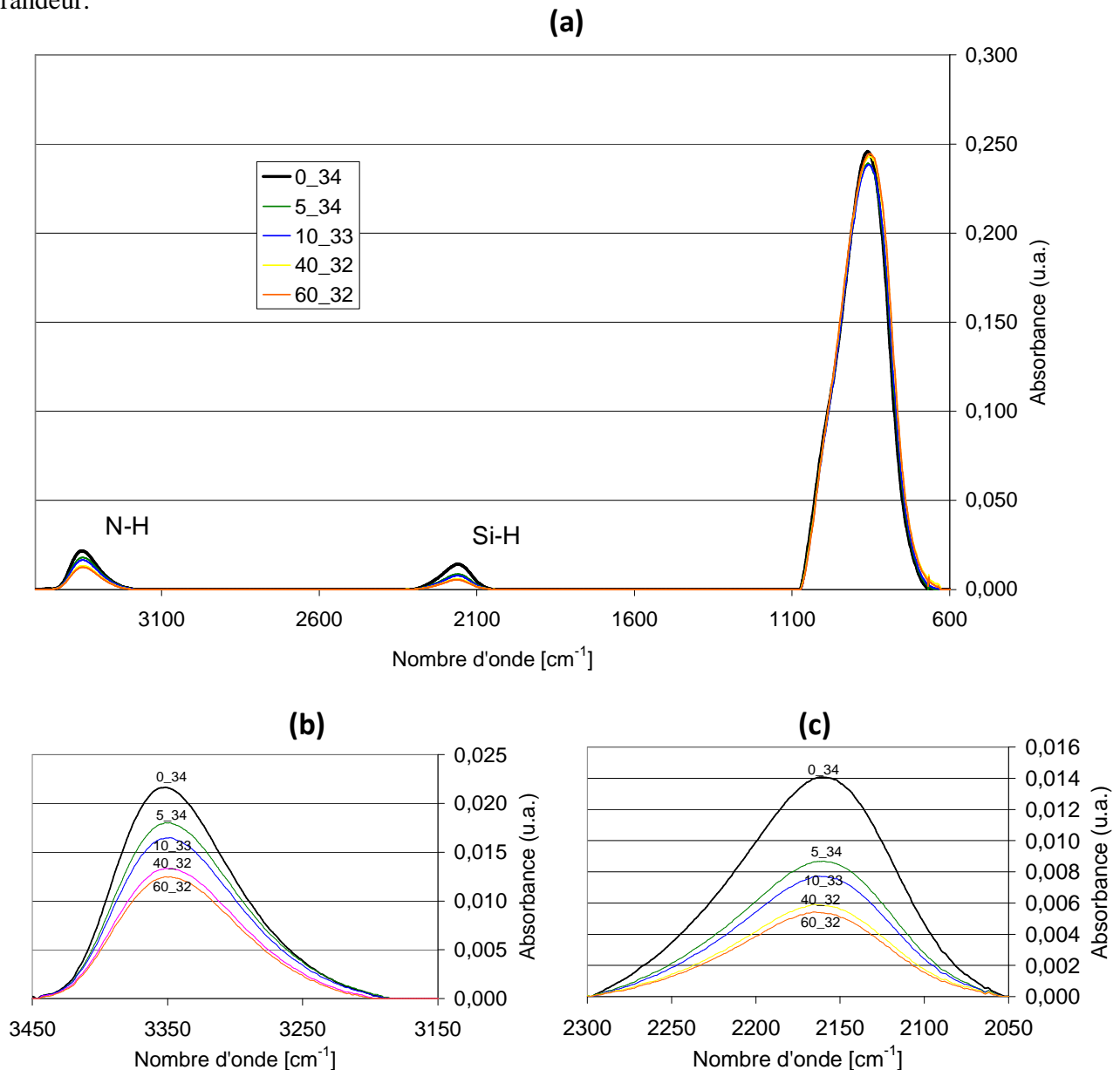


Figure IV. 12 : Absorbance des films de la famille 34 Å en spectre complet (a) et pour les pics N-H (b) et Si-H (c).

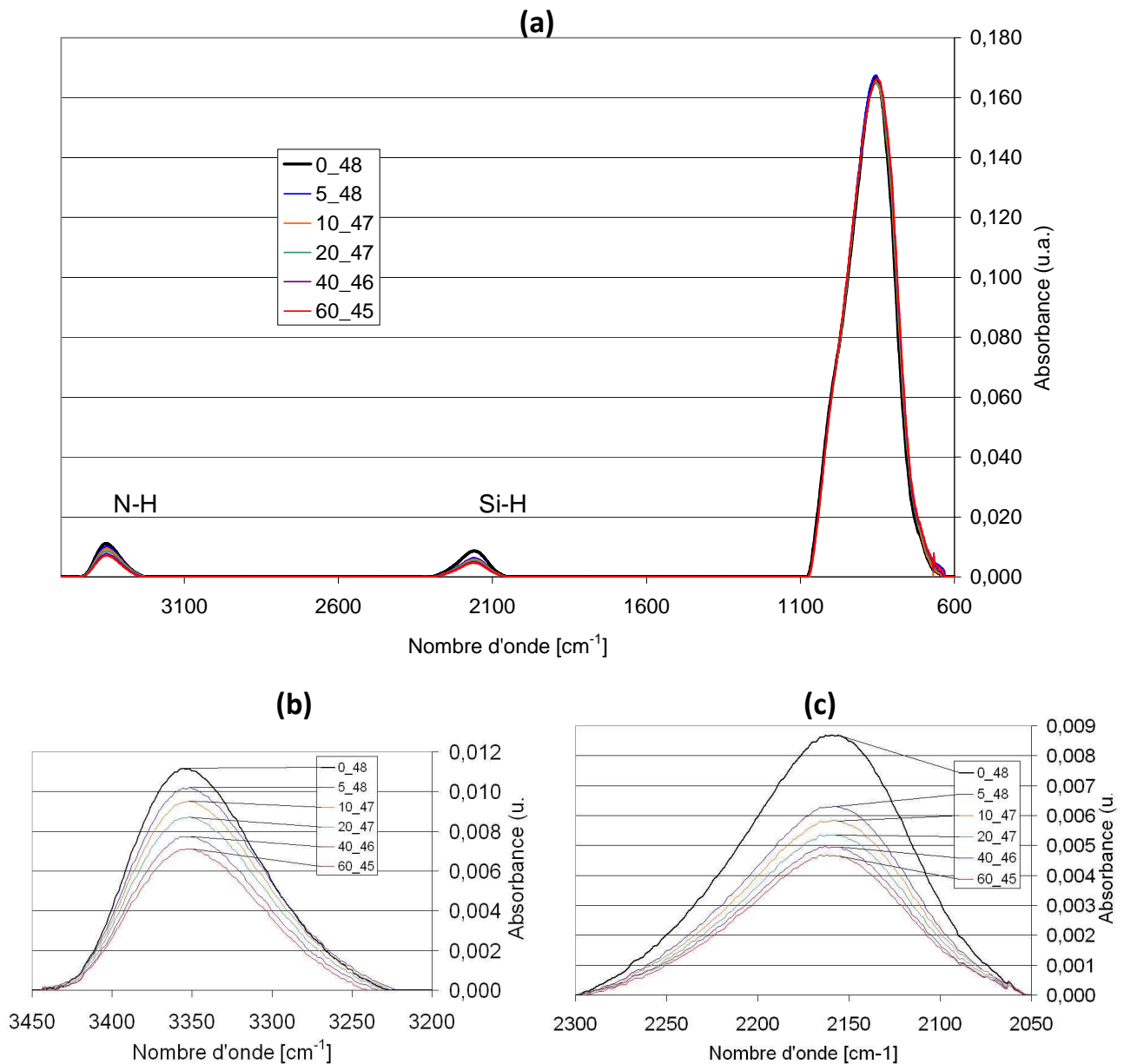


Figure IV. 13 : Absorbance des films de la famille 48 Å en spectre complet (a) et pour les pics N-H (b) et Si-H (c).

Nous pouvons remarquer sur les Figure IV. 12 et Figure IV. 13 que plus le temps de traitement est long, plus l'amplitude des pics, et donc les concentrations en liaisons N-H et Si-H, diminuent. L'évolution de la concentration d'atomes d'hydrogène déduite de ces courbes en fonction du temps de traitement plasma est proposée sur la Figure IV. 14.

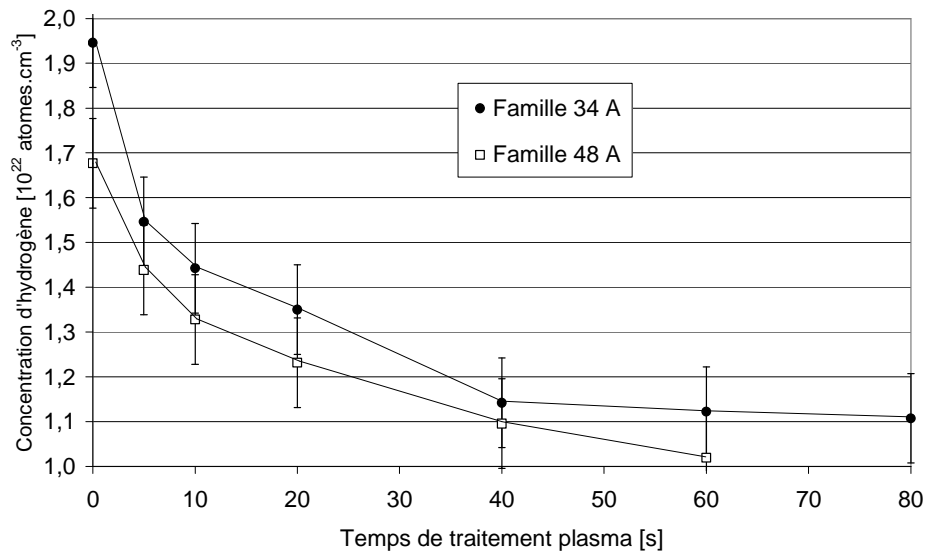


Figure IV. 14 : Concentration d'hydrogène en fonction du temps de traitement plasma des couches élémentaires.

Lorsque le temps de traitement plasma augmente, la concentration diminue pour les deux types de films et sature autour de $1,1 \cdot 10^{22}$ atomes.cm⁻³ à partir de 40 secondes pour la famille 34 Å.

On étudie également sur la Figure IV. 15 la concentration de liaisons Si-N dans le film en fonction du temps de traitement plasma pour les échantillons étudiés.

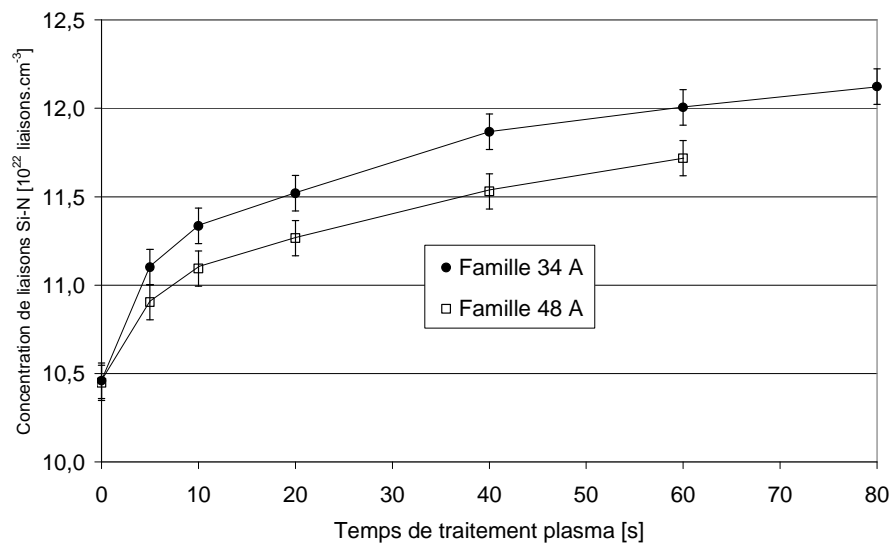


Figure IV. 15 : Concentration des liaisons Si-N dans le film en fonction du temps de traitement plasma.

La concentration des liaisons Si-N dans le film est initialement de $10,5 \cdot 10^{22}$ liaisons.cm⁻³ et augmente avec le traitement pour atteindre $12,1 \cdot 10^{22}$ liaisons.cm⁻³ après 80 secondes de traitement pour la famille

34 Å. Cependant, le temps de traitement plasma le plus long ne permet pas d'obtenir une saturation. Ce phénomène semble lié à l'évolution de la densité (Figure IV. 11) qui ne sature pas non plus après 80 secondes de traitement plasma.

Dans cette perspective, l'étude de l'évolution de la fraction de pores dans le film en fonction du temps de traitement plasma présente un intérêt certain (Figure IV. 16). On constate alors que la porosité semble stable à 13,5 et 16 % respectivement pour les familles 34 et 48 Å jusqu'à 40 secondes de traitement plasma. Concernant la famille 34 Å, au delà de 40 secondes de traitement plasma, la porosité diminue fortement jusqu'à se stabiliser à 10 %. Pour la famille 48 Å, le temps de traitement appliqué n'est pas assez long pour observer le même comportement.

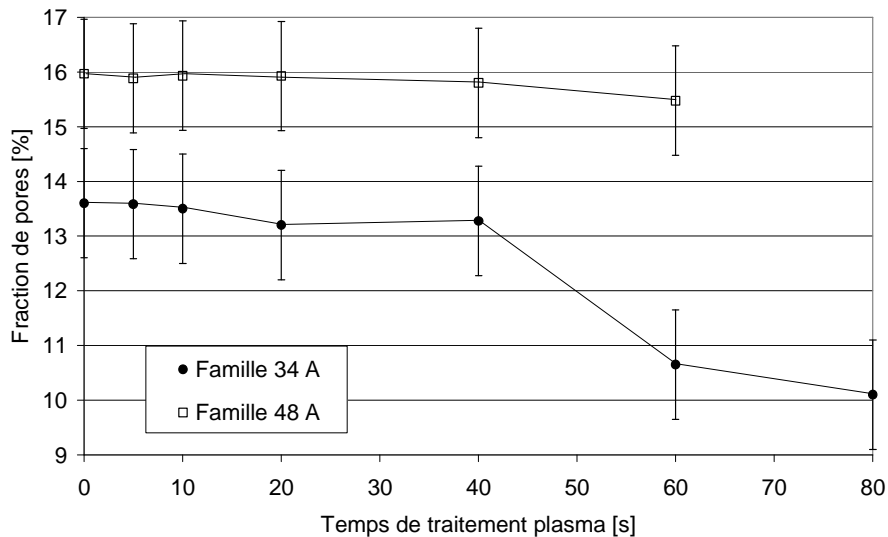


Figure IV. 16 : Fraction volumique de pores en fonction du temps de traitement plasma des couches élémentaires.

En résumé, le temps de traitement plasma des couches élémentaires influe directement sur les propriétés du film. A nombre et épaisseur de couches élémentaires constants, plus le temps de traitement plasma augmente, plus le temps de traitement cumulé est important. On observe les tendances suivantes lorsque l'on augmente le temps de traitement de la couche élémentaire :

- augmentation de la contrainte (Figure IV. 10), de la densité (Figure IV. 11) et de la concentration en liaisons Si-N (Figure IV. 15).
- diminution de la concentration en hydrogène (Figure IV. 14) et de la porosité (Figure IV. 16).

4.3 Modélisation d'une couche élémentaire par un bi-couche

Sans détailler pour le moment les mécanismes mis en jeu dans les étapes séquentielles de dépôt/traitement, on peut à partir des expériences précédentes, faire l'hypothèse que le traitement agit en surface des couches élémentaires. Nous proposons que chaque couche élémentaire soit modélisée après action du plasma par un bi-couche. On se retrouve alors dans le contexte présenté sur la Figure IV. 17 avec une zone traitée homogène pendant le temps t_f située au dessus d'une zone vierge non-traitée. Il faut pour cela postuler que l'effet du traitement plasma dans l'épaisseur est immédiat dans le temps pour éviter un gradient des propriétés dans la zone traitée. Ceci est en accord avec les observations de Belyansky [Bel08] qui, sur les mêmes types de films (SiN PECVD en tension), constate une saturation de la densité sur une zone superficielle de 10 à 30 Å de profondeur (pour un temps de traitement de 1 minute et dépendant de la composition du film), alors que le reste de la couche n'est pas affectée par le traitement.

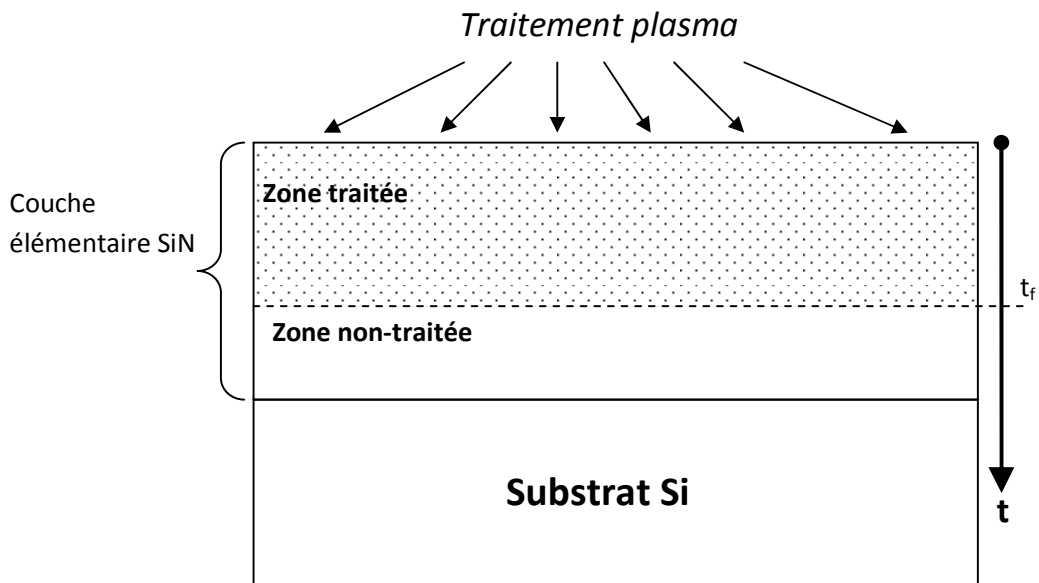


Figure IV. 17 : Modèle bi-couche d'une couche élémentaire ayant reçu un traitement plasma d'une durée t_f .

4.3.1 Composition d'une couche élémentaire

Dans ce qui suit nous cherchons à déterminer les valeurs des propriétés de la zone traitée et de la zone non-traitée et à valider cette analyse. Selon Belyansky [Bel08] la densité de la zone traitée est de $2,63 \text{ g.cm}^{-3}$ ce qui n'est pas très loin de la densité atteinte ($2,48 \text{ g.cm}^{-3}$) pour les films étudiés les plus denses. Dans notre cas on observe seulement une saturation de la contrainte et de la désorption d'hydrogène pour des temps de traitement long. En revanche dans la série avec un temps de traitement plasma de 20 secondes et différentes épaisseurs de couches élémentaires (Tableau IV.1, §2.1), on n'observe pas d'effet de saturation, même aux épaisseurs les plus fines. Cela laisse supposer que pour cette durée de traitement plasma, l'épaisseur de couche élémentaire traitée est inférieure à 35 \AA . En considérant alors que les propriétés des couches élémentaires de 18 \AA obtenues après 20 secondes de traitement plasma sont similaires à celles de 34 \AA d'épaisseur lors de la saturation, on peut supposer que les couches élémentaires de 18 \AA sont entièrement traitées pour un temps supérieur ou égal à 20 secondes. On peut alors assigner les propriétés de ce type de film à la zone traitée de notre modèle bi-couche :

$$\sigma_{\text{zone traitée}} = 1267 \text{ MPa}$$

$$d_{\text{zone traitée}} = 2,48 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$[H]_{\text{zone traitée}} = 1 \cdot 10^{22} \text{ atomes.cm}^{-3}$$

$$[Si-N]_{\text{zone traitée}} = 12,1 \cdot 10^{22} \text{ liaisons.cm}^{-3}$$

Concernant la zone non traitée d'une couche élémentaire, celle-ci doit présenter des propriétés similaires à celles d'un film monocouche sans traitement plasma. Cependant, on note que lorsque l'épaisseur de couche élémentaire non traitée diminue la contrainte augmente légèrement (Figure IV. 2). Belyansky [Bel08] et Goto [Got04] avancent que ce comportement serait dû à un effet purement multicouche. Le dépôt d'une couche élémentaire sur un support contraint (couche élémentaire précédente), de composition et de densité différentes, engendre une couche élémentaire plus contrainte que la couche élémentaire précédente. On prendra alors pour les propriétés suivantes une moyenne effectuée sur tous les films non-traités :

$$\sigma_{\text{zone non-traitée}} = 768 \text{ MPa}$$

$$d_{\text{zone non-traitée}} = 2,2 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$[H]_{\text{zone non-traitée}} = 1,9 \cdot 10^{22} \text{ atomes cm}^{-3}$$

$$[Si-N]_{\text{zone non-traitée}} = 10,3 \cdot 10^{22} \text{ liaisons cm}^{-3}$$

En résumé, d'après l'hypothèse de la modélisation de la couche élémentaire par un bi-couche, chaque couche élémentaire est constituée de la façon suivante (Figure IV. 18) :

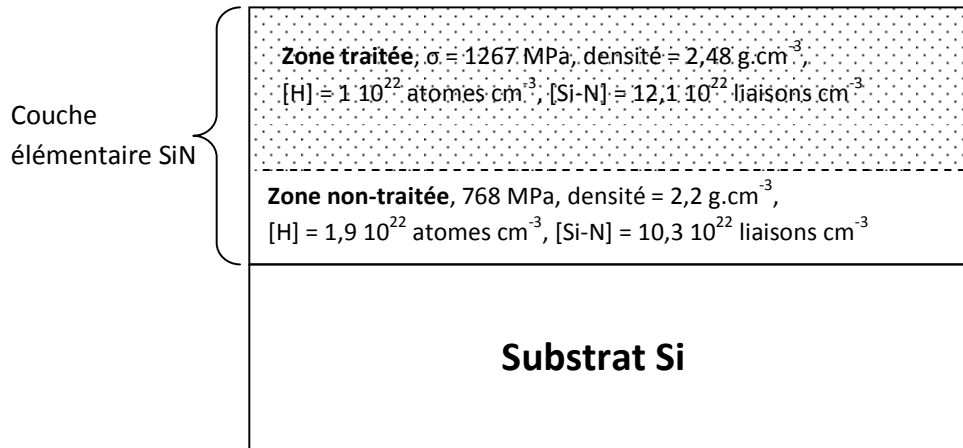


Figure IV. 18 : Composition d'une couche élémentaire de SiN après traitement plasma.

La partie suivante s'intéresse alors à la modélisation des propriétés du film en fonction de l'épaisseur des couches élémentaires.

4.3.2 Modélisation à temps de traitement fixé.

Nous reprenons dans cette partie les données des expériences à temps de traitement fixe (20 secondes), à la lumière du modèle bi-couche. Cela permet d'étudier ainsi les propriétés des films en fonction de l'épaisseur de la couche élémentaire.

En supposant que la cinétique des réactions découlant du traitement plasma est immédiate, c'est la profondeur de pénétration du plasma qui évolue au cours du temps. Dans ce cas, à $t = 20$ s, l'épaisseur de la zone traitée de chaque couche est la même quelle que soit l'épaisseur de la couche élémentaire (avec $e_{couche} > e_{zone\ traitée}$) et est telle que :

$$P_{couche} \times e_{couche} = P_{zone\ traitée} \times e_{zone\ traitée} + P_{zone\ non-traitée} \times (e_{couche} - e_{zone\ traitée}) \quad \text{Equation IV. 1}$$

Tel que e représente une épaisseur et P une propriété (concentration, densité, contrainte...).

Ayant déterminé les propriétés des zones traitée et non-traitée, et connaissant les propriétés de chaque film en fonction de l'épaisseur totale de ses couches élémentaires, la seule inconnue de la série d'Equation IV.1 est l'épaisseur de la zone traitée ($e_{zone\ traitée}$). On peut calculer cette épaisseur pour chaque film et chaque propriété et en moyennant toutes ces valeurs nous obtenons une épaisseur de zone traitée de $23,7 \pm 5,3$ Å. Cette valeur se situe entre 18 Å, épaisseur des couches élémentaires les plus fines, et l'épaisseur suivante testée, 35 Å, ce qui ne va pas à l'encontre de notre hypothèse sur le fait que les couches à 18 Å sont totalement traitées (§3.1).

A présent, nous avons déterminé tous les paramètres pour la modélisation de nos films. Nous pouvons vérifier que l'évolution de grandeurs comme la concentration en atomes d'hydrogène, la concentration en liaisons Si-N, la densité et la contrainte interne en tension des films suivent un modèle bi-couche avec une loi de mélange entre les propriétés de la zone traitée et celles de la zone non-traitée.

4.3.2.1 Modélisation de la concentration d'atomes d'hydrogène

Dans un premier temps on s'intéresse à la variation de la concentration d'hydrogène en fonction de l'épaisseur de couche élémentaire. La concentration en hydrogène d'une couche élémentaire et donc du film, dépend de l'épaisseur de la couche élémentaire (Figure IV. 6) comme proposé ci-dessous :

$$[H]_{couche} = \frac{23,7 \cdot 10^{22} + 1,9 \cdot 10^{22} \times (e_{couche} - 23,7)}{e_{couche}} \quad \text{Equation IV. 2}$$

Avec la concentration d'atomes d'hydrogène en 10^{22} atomes cm^{-3} et une épaisseur de couche élémentaire en Å. Ce modèle reliant la concentration d'atomes d'hydrogène en fonction de l'épaisseur des couches élémentaires de l'Equation IV.2 est en bon accord avec les mesures expérimentales (Figure IV. 19).

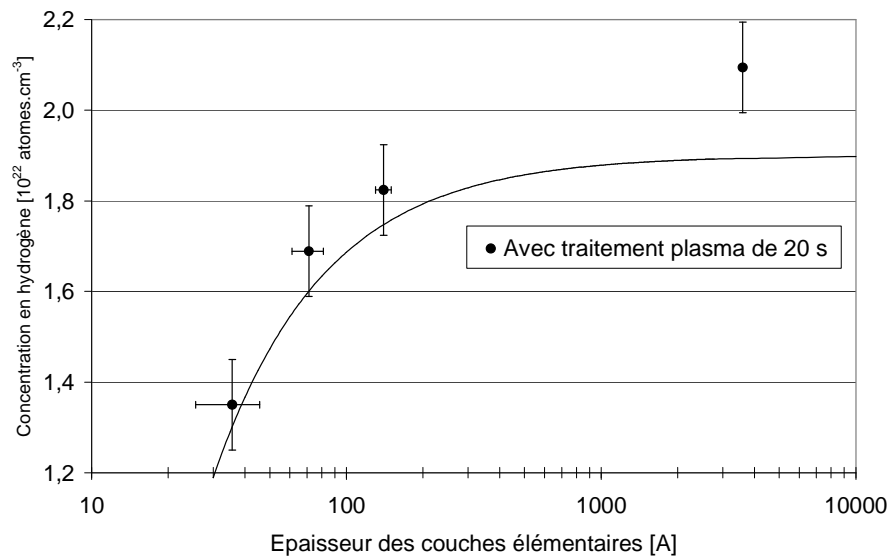


Figure IV. 19 : Concentration en hydrogène du film en fonction de l'épaisseur des couches élémentaires. Le trait plein correspond à la modélisation bi-couche de l'Equation IV.2.

4.3.2.2 Modélisation de la concentration des liaisons Si-N

On propose ensuite de mener le même raisonnement de loi de mélange de type bi-couche avec la concentration de liaisons Si-N. La concentration de liaisons Si-N d'une couche élémentaire et donc du film, varie également selon l'épaisseur de la couche élémentaire (Figure IV. 7). Pour modéliser la concentration de liaisons Si-N de la couche élémentaire on utilise alors l'Equation IV.3 suivante :

$$[Si - N]_{couche} = \frac{285,8 \cdot 10^{22} + 10,3 \cdot 10^{22} \times (e_{couche} - 23,7)}{e_{couche}} \quad \text{Equation IV. 3}$$

Pour une concentration en liaisons Si-N en 10^{22} atomes cm^{-3} et une épaisseur de couche élémentaire en Å. Sur la Figure IV. 20 on note un bon accord de ce modèle avec les points expérimentaux.

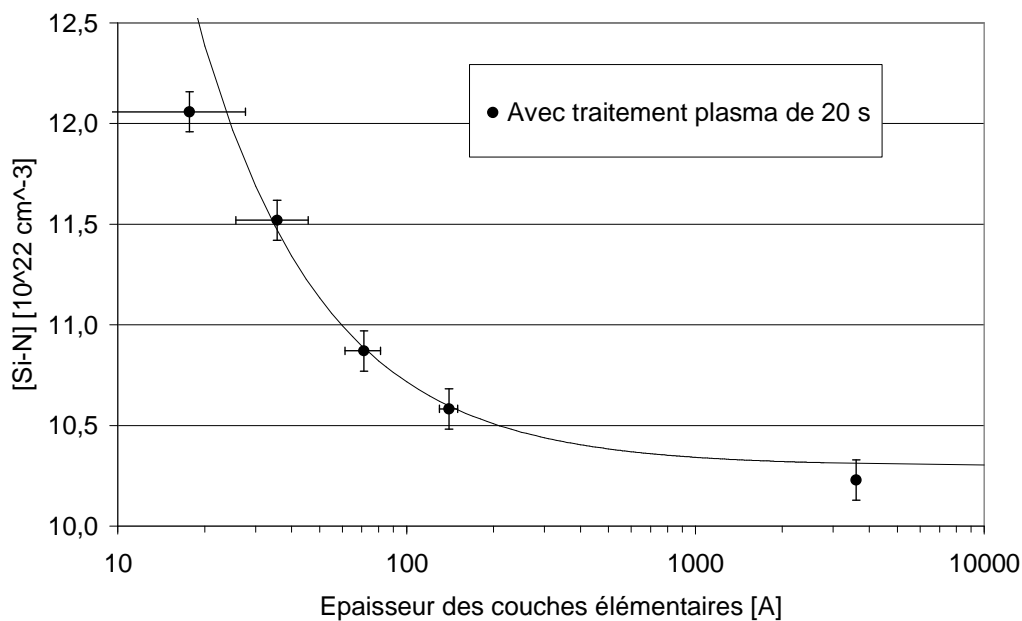


Figure IV. 20 : Concentration en liaisons Si-N du film en fonction de l'épaisseur des couches élémentaires. Le trait plein correspond à la modélisation bi-couche de l'Equation IV.3.

4.3.2.3 Modélisation de la densité

Egalement, pour modéliser la densité du bi-couche élémentaire on applique le même raisonnement, ce qui donne :

$$d_{couche} = \frac{58,8 + 2,2 \times (e_{couche} - 23,7)}{e_{couche}} \quad \text{Equation IV. 4}$$

Pour une densité en g.cm^{-3} et une épaisseur de couche élémentaire en Å . La modélisation d'après l'Equation IV.4 permet de décrire l'évolution de la densité en fonction de l'épaisseur de couche élémentaire (Figure IV. 21) avec une très bonne précision, validant une fois de plus les hypothèses du bicouche élémentaire.

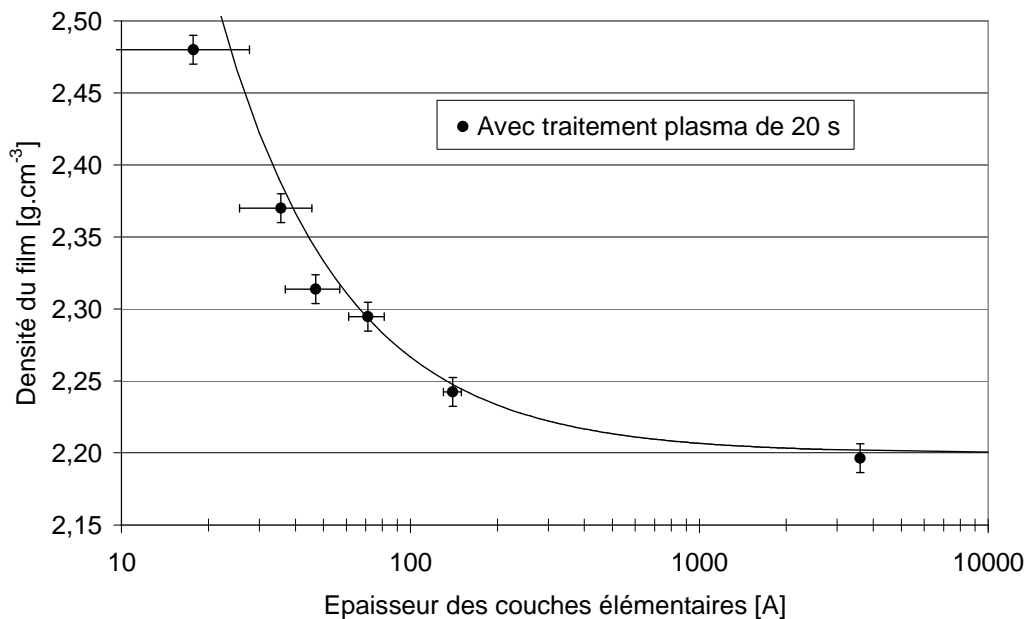


Figure IV. 21 : Densité du film en fonction de l'épaisseur des couches élémentaires avec la modélisation de l'Equation IV.4.

4.3.2.4 Modélisation de la contrainte

Dans le cas de la contrainte, on peut souligner le fait que la loi des mélanges servant à calculer la contrainte moyenne dans la couche correspond à un modèle dit "parallèle" (par rapport à la direction de la contrainte interne) comme schématisé sur la Figure IV. 22 :

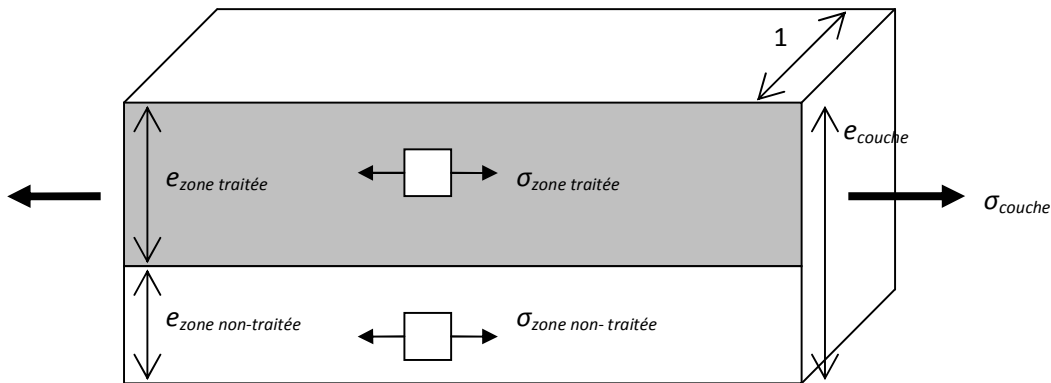


Figure IV. 22 : Modèle parallèle de la contrainte dans un bi-couche.

Sur une largeur unité de film, la résultante des forces $e_{couche} \cdot \sigma_{couche}$ est égale à la somme des forces sur chaque zone, soit $e_{couche} \cdot \sigma_{couche} = e_{zone traitée} \cdot \sigma_{zone traitée} + e_{zone non-traitée} \cdot \sigma_{zone non-traitée}$

La modélisation de la contrainte du bi-couche est donc la suivante :

$$\sigma_{couche} = \frac{30028 + 768 \times (e_{couche} - 23,7)}{e_{couche}} \quad \text{Equation IV. 5}$$

Pour une contrainte en MPa et une épaisseur de couche élémentaire en Å.

Cette approche conduit à une bonne corrélation avec les points expérimentaux comme illustré sur la Figure IV. 23.

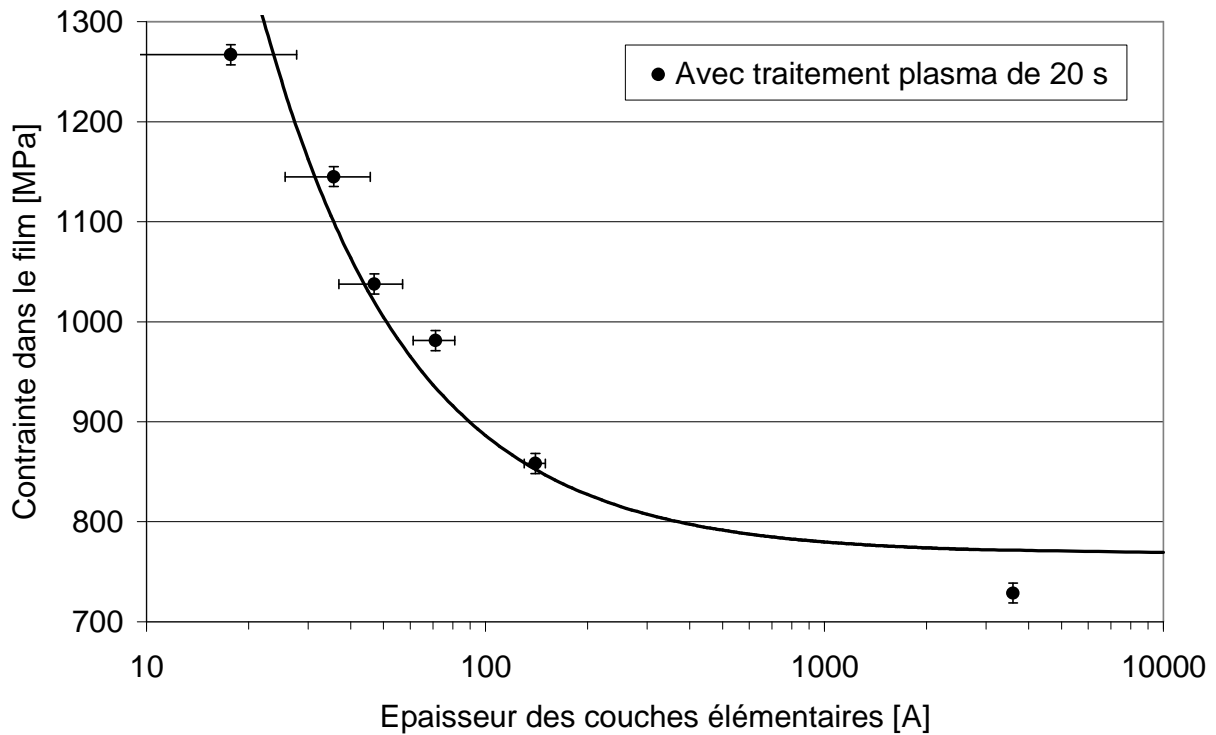


Figure IV. 23 : Contraite du film en fonction de l'épaisseur des couches élémentaires avec la modélisation de l'Equation IV.5.

L'approche linéaire, type loi de mélange bi-couche semble suffisante pour décrire l'évolution des propriétés étudiées. Ceci tend à confirmer l'hypothèse d'une profondeur de traitement plasma inférieure à l'épaisseur des couches élémentaires. Pour 20 secondes cette profondeur serait d'environ 24 Å.

4.4 Modélisations cinétiques du traitement plasma

Dans la partie précédente, un modèle de type bicouche a été proposé pour rendre compte de la profondeur de pénétration d'un traitement plasma de 20 secondes, estimée égale à 24 Å. Nous allons à présent aborder l'effet cinétique de ce traitement en considérant les expériences de traitement plasma à durée variable. En effet, d'après les observations de la section 4.2.2, différentes propriétés du film évoluent lorsque la durée cumulée de traitement plasma augmente (temps de traitement plus long ou épaisseur de couches élémentaires plus fines) : la densité augmente (Figure IV. 3 et Figure IV. 11) ainsi que la contrainte en traction dans le film (Figure IV. 2 et Figure IV. 10). Ceci est à corrélérer avec des modifications de la structure chimique et physique du film lors du traitement : diminution de la concentration en atome d'hydrogène (Figure IV. 6 et Figure IV. 14) et diminution de la porosité (Figure IV. 8 et Figure IV. 16) correspondant à l'augmentation de la concentration en liaisons Si-N (Figure IV. 7 et Figure IV. 15) dans le film [Bel08, Mas07, Yan08, Che03].

4.4.1 Rappel des résultats

Nous rappelons dans cette partie les résultats de l'évolution de la contrainte en fonction de la durée du traitement plasma (Figure IV. 24). Notons que la contrainte de la série 34 Å (ronds noirs) est supérieure à celle de la famille 48 Å (carrés blancs). En effet, la partie non traitée, présentant une contrainte de l'ordre de 760 MPa est plus épaisse dans ce cas, ce qui contribue à diminuer la contrainte globale de la couche. Si la tendance est la même pour les deux familles, augmentation jusqu'à une certaine saturation, il est intéressant d'effectuer une comparaison quantitative, en utilisant de nouveau un modèle bicouche. En supposant que la partie traitée est inférieure à 34 Å, il est possible de calculer une contrainte corrigée pour la couche 48 Å, appelée σ_{48}^* , équivalente à une couche de 34 Å que l'on pourra comparer aisément à la contrainte σ_{34} . Pour ce faire, il faut tenir compte des 10 Å de zone non-traitée à la famille 48 Å par rapport à la famille 34 Å et appliquer le calcul suivant :

$$\sigma_{48}^* \cdot 34 = \sigma_{48} \cdot 48 - \sigma_{\text{zone non-traitée}} \cdot 14 \quad \text{Equation IV. 6}$$

Avec σ_{48} , la contrainte pour les films de couche élémentaire de 48 Å et $\sigma_{non-traitée}=760$ MPa. La correction de la contrainte σ_{48}^* en fonction du temps de traitement est affichée sur la Figure IV. 24 (carrés noirs).

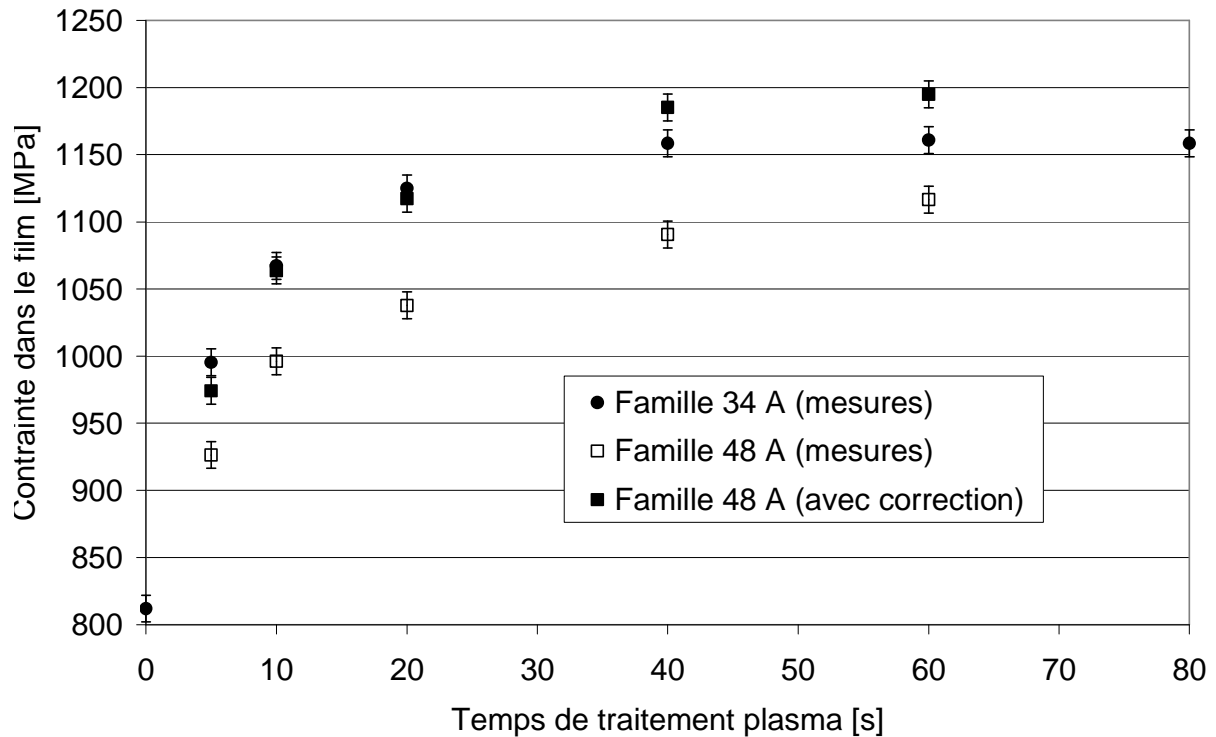


Figure IV. 24 : Contrainte du film pour les familles 34 et 48 Å en fonction du temps de traitement plasma.

On observe une très bonne adéquation des valeurs de contrainte mesurées pour la famille 34 Å avec celles estimées après correction pour la famille 48 Å jusqu'à 40 secondes de déshydrogénation. Au delà, σ_{48}^* atteint des valeurs supérieures à σ_{34} , ce qui tend à prouver que la profondeur du traitement dépasse 34 Å au delà de 40 secondes d'application du traitement plasma. Ceci est également en accord avec le fait que dans le cas des couches élémentaires les plus épaisses, la saturation de la contrainte est atteinte pour des temps plus long.

4.4.2 Modèle physico-chimique qualitatif

Dans cette section nous proposons un modèle physico-chimique qualitatif du mécanisme de traitement plasma en accord avec les différentes observations présentées précédemment. Il apparaît que la baisse de la porosité du film (Figure IV. 16) coïncide avec la saturation de la concentration d'hydrogène (Figure IV. 14) lorsque le temps de traitement plasma augmente. Une comparaison plus précise de la concentration d'hydrogène et de la fraction de pores est représentée sur la Figure IV. 25 en fonction du temps de traitement plasma pour la famille 34 Å.

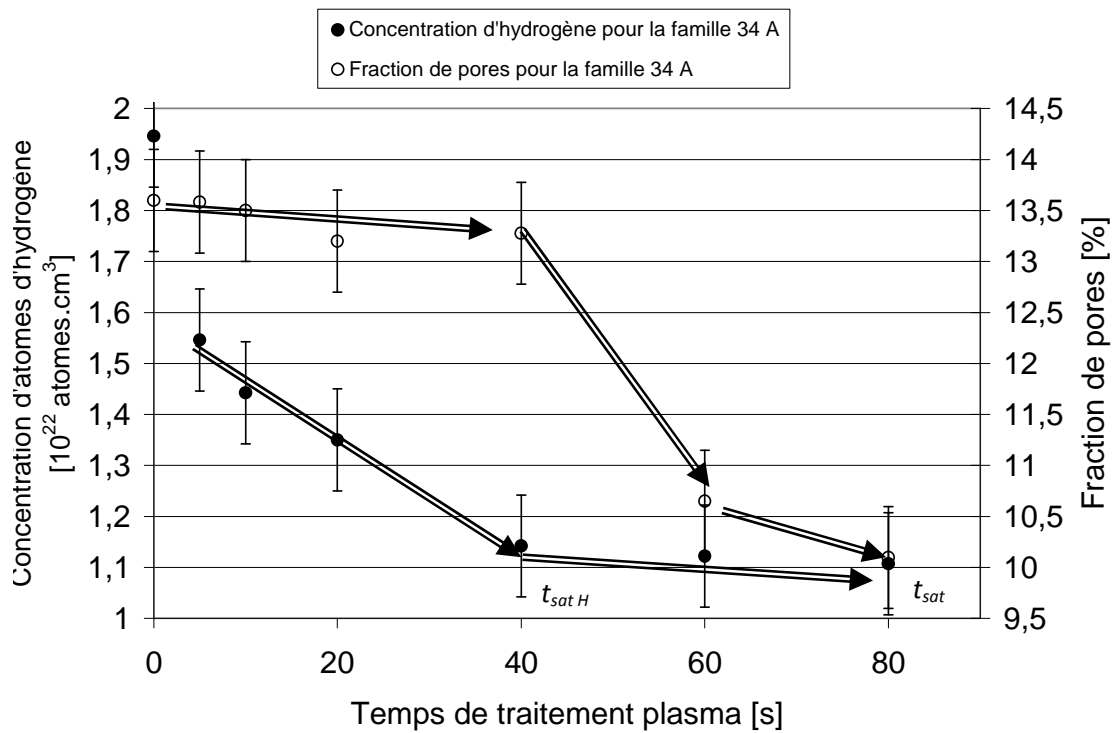


Figure IV. 25 : Corrélation entre la concentration d'hydrogène et la fraction de pores en fonction du temps de traitement plasma pour la famille 34 Å.

C'est lorsque la concentration d'hydrogène atteint son minimum, à partir de 40 secondes de traitement plasma, que la porosité commence à diminuer. La densité ne sature pas en même temps que la concentration d'hydrogène (Figure IV. 11), puisqu'elle continue d'augmenter en parallèle de la

diminution de la porosité. On peut alors penser que le traitement plasma agit en deux temps : dans une première phase jusqu'à $t_{sat H}$ (40 secondes pour les films de la famille 34 Å et environ 50 secondes pour la famille 48 Å) c'est la désorption d'hydrogène permettant la recombinaison de liaisons Si-N provenant de la rupture des liaisons Si-H et N-H qui domine. Cette première phase de déshydrogénation est corrélée à une réduction significative de l'épaisseur du film. Dans une seconde phase, après la saturation de la désorption d'hydrogène à $t_{sat H}$, le traitement se poursuit par une densification sans réaction chimique. La porosité diminue et la concentration volumique des liaisons Si-N augmente par simple effet de contraction de la couche jusqu'à ce que le traitement n'ait plus d'influence sur la couche à t_{sat} . Le déroulement supposé du traitement plasma est schématisé par la Figure IV. 26 :

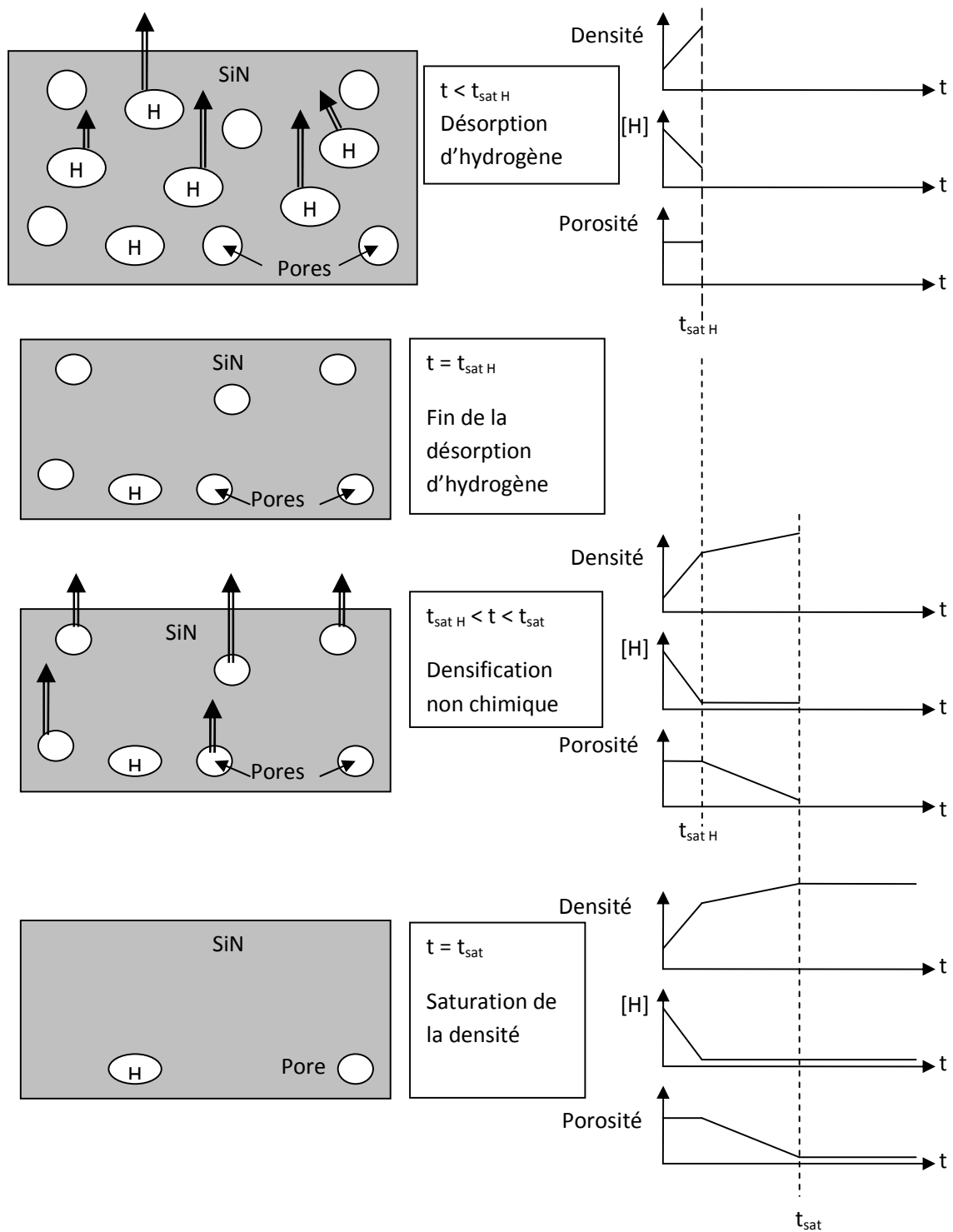


Figure IV. 26 : Déroulement du traitement plasma.

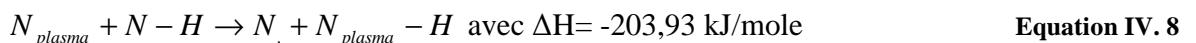
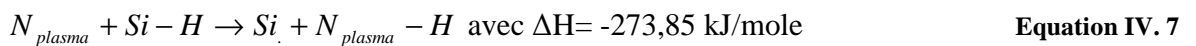
En résumé, le traitement plasma des films étudiés se décompose en deux phases. La désorption d'hydrogène a lieu au début créant ainsi une forte densification du film qui est liée à la réorganisation chimique (1^{ère} phase). Après saturation de la déshydrogénation, le traitement diminue la porosité engendrant aussi une densification physique du film (2^{ème} phase). Enfin, lorsque le traitement n'a plus d'influence sur l'hydrogène et les pores, la densité se stabilise.

Ces constatations amènent à considérer à la fois la densification et la désorption d'hydrogène dans le cadre d'une modélisation quantitative du mécanisme de traitement plasma. La section suivante s'attache à cette modélisation en proposant un modèle physico-chimique cinétique de l'effet du traitement plasma sur l'évolution de la contrainte.

4.4.3 Modèle physico-chimique cinétique

Nous avons vu précédemment que l'on pouvait assimiler les couches élémentaires post-traitées par un bi-couche comprenant une couche vierge recouverte d'une couche traitée (Figure IV. 18). Ensuite, on a proposé un modèle qualitatif impliquant l'hydrogène et les pores (Figure IV. 26). Dans cette section, nous raffinons l'analyse en proposant un modèle de l'effet du traitement plasma sur la couche élémentaire de nitrure, modèle basé sur des réactions de déshydrogénation conduite par le plasma.

Ce film est donc soumis aux deux réactions chimiques suivantes (données Applied Materials[®]) sous l'effet du plasma d'azote, N_{plasma} .



Ces deux réactions sont favorisées thermodynamiquement, puisque leurs enthalpies sont négatives. Comme nous l'avons vu précédemment, la réaction s'accompagne d'une augmentation des liaisons Si-N (Figure IV. 15) et d'une diminution des liaisons Si-H et N-H (Figure IV. 13 : Absorbance des films de la famille 48 Å en spectre complet (a) et pour les pics N-H (b) et Si-H (c).

), les deux réactions peuvent donc se combiner sous la forme :



La présence du plasma d'azote nous amène donc à poser la question de son effet sur la composition chimique du matériau qui contient déjà de l'azote. L'évolution de la densité surfacique d'azote et de silicium (mesuré par FTIR) au cours du traitement est représentée sur la Figure IV. 27.

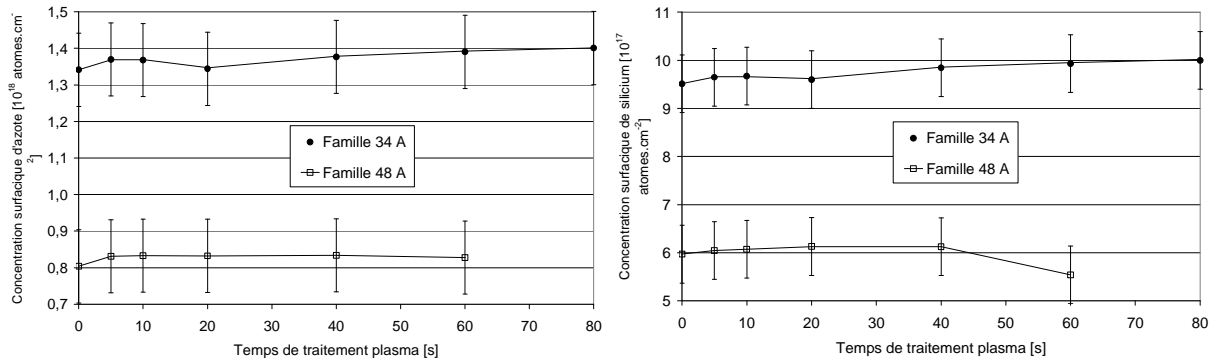


Figure IV. 27 : Densité surfacique d'azote et de silicium (mesures FTIR) en fonction du temps de traitement plasma pour les films des deux familles.

Il apparaît que ces densités surfaciques restent stables même pour des temps de traitement plasma plus longs. Aucun apport ni perte d'azote ou de silicium n'est donc détecté au cours du traitement plasma. Cela signifie que l'azote du plasma n'intervient pas directement dans le bilan de génération de nouvelles liaisons Si-N. On suppose par ailleurs que la diffusion de l'azote du plasma (N_{plasma}) de la surface vers l'intérieur ainsi que l'exo diffusion de $N_{plasma}-H$ sont instantanées, ce qui semble raisonnable, au regard de la faible épaisseur de couche élémentaire. L'Equation IV.9 est alors simplifiée par en :



Réaction proposée par Boehme & Lucovsky pour expliquer la perte d'hydrogène d'un matériau SiN soumis à un recuit après le dépôt [Boe01]. On s'intéresse dans ce qui suit à la cinétique de cette réaction d'ordre 2 en étudiant les effets du traitement plasma sur la composition des films étudiés. Le traitement plasma induit une désorption d'hydrogène (Figure IV. 14) réalisée par la rupture des liaisons N-H et Si-H entraînant ainsi la création de liaisons Si-N (Figure IV. 15), phénomène schématisé sur la Figure IV. 28 :

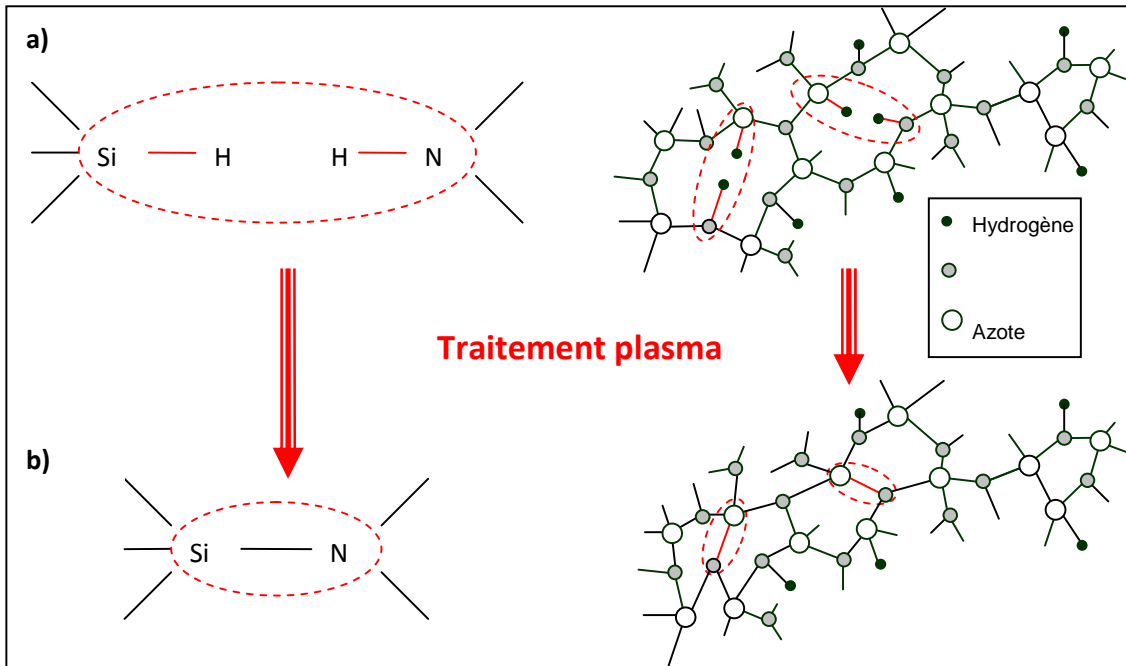


Figure IV. 28 : Reaction chimique de déshydrogénation conduite par le traitement plasma, a) avant et b) après traitement.

D'après l'Equation IV.10 il vient en simplifiant l'origine de l'hydrogène :

$$\frac{d[Si-N]_z}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[H]_z}{dt} = k [H]_z^2 [N_{plasma}]_z^2$$

Equation IV. 11

Avec $[H]$, la concentration en hydrogène obtenue en additionnant les concentrations des liaisons $[Si-H]$ et $[N-H]$, et z la distance dans l'épaisseur de la couche élémentaire par rapport à la surface. Les expériences menées lors de notre étude ne nous permettent pas de déterminer la profondeur exacte de cette zone en fonction du temps de traitement plasma. On s'intéresse dans ce qui suit uniquement à la création absolue des liaisons Si-N due à la désorption d'hydrogène, en s'affranchissant de l'effet d'augmentation de la concentration volumique liée à la diminution de l'épaisseur. Les densités surfaciques de concentrations de liaison chimique ne faisant pas intervenir l'effet physique de densification du film lors du traitement sont utilisées par la suite car elles permettent de comparer les créations et disparitions nettes de liaison, sans préjuger de l'épaisseur de couche traitée. De plus, comme nous étudions deux familles de film d'épaisseur de couche élémentaire égale à 34 ou 48 Å, nous avons ramené les grandeurs à la couche élémentaire, ce qui permet les comparaisons quantitatives. Le gain de

liaisons Si-N en fonction de la perte d'atomes d'hydrogène lors du traitement plasma pour les deux familles est alors représenté sur la Figure IV. 29.

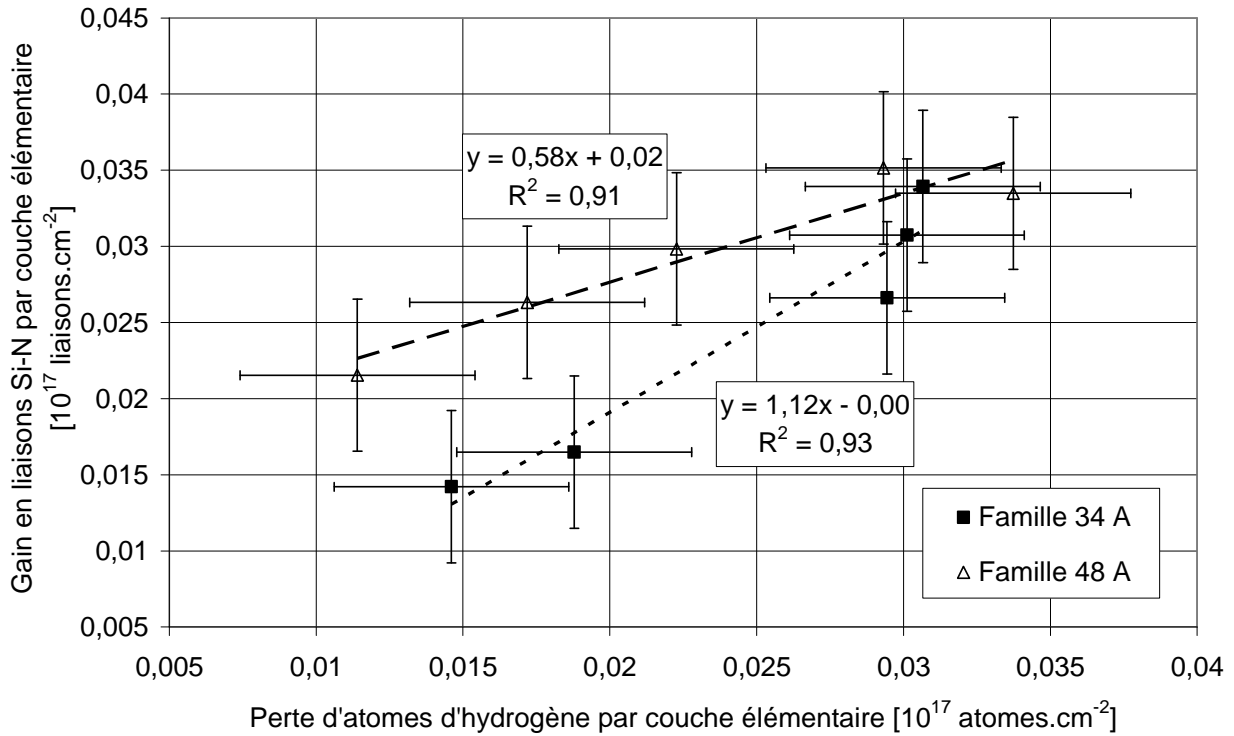


Figure IV. 29 : Gain en liaisons Si-N en fonction de la perte d'atomes d'hydrogène pour les deux familles.

La pente de ces droites représente la tendance à créer une liaison Si-N à partir de la rupture de liaisons hydrogène, au cours du traitement plasma, dans la zone traitée. Il faut donc au moins deux atomes d'hydrogène ($1/0,58=1,72$) pour créer une liaison Si-N pour les films de la famille 48 Å. Cela concorde avec l'Equation IV.11 qui prévoyait deux atomes d'hydrogène pour la création d'une liaison Si-N. Par contre pour les films d'épaisseur de la famille 34 Å, la tendance est différente puisque la pente est de coefficient 1,12 soit une création de liaison Si-N pour la perte d'un atome d'hydrogène. Ces différences sont probablement à attribuer à la grande simplicité du modèle chimique choisi. On pourrait par exemple imaginer que pour les temps de traitement plasma les plus longs, dans le cas des couches totalement traitées les plus fines, de nouvelles réactions chimiques deviennent prépondérantes par rapport à la réaction IV.10 [Boe00]. Cela pourrait se traduire par un bilan gain Si-N/perde H différent.

Chapitre 4 : Etude physico-chimique du traitement plasma des films multicouches en tension

On suppose maintenant que c'est la création de nouvelles liaisons Si-N qui génère une réorganisation du réseau engendrant une variation de la contrainte du film dans le plan, comme postulé dans les références bibliographiques suivantes [Sai03, Hug03, Hug04a, Hug04b, Thu04] (Equation IV.11). Dans ce cas il vient :

$$\frac{d\sigma}{dt} \propto \frac{d[Si-N]}{dt} \quad \text{Equation IV. 12}$$

On peut alors étudier l'effet chimique de la concentration de liaisons Si-N sur la contrainte, en intégrant l'équation ci dessus.

$$\sigma = a [Si-N] + b \quad \text{Equation IV. 13}$$

Comme observé dans la 4.4.1, il faut considérer que la profondeur de traitement plasma augmente au cours du temps. Par conséquent, pour pouvoir vérifier la relation IV.12 sur les deux familles tout en les comparant quantitativement, il est intéressant de tracer les contraintes σ_{34} et σ_{48}^* en fonction du gain en liaison Si-N par couche élémentaire (Figure IV. 30). Cela évite de faire une supposition sur la valeur de l'épaisseur de traitement plasma qu'il n'est pas possible de déterminer avec un modèle aussi simple que le notre.

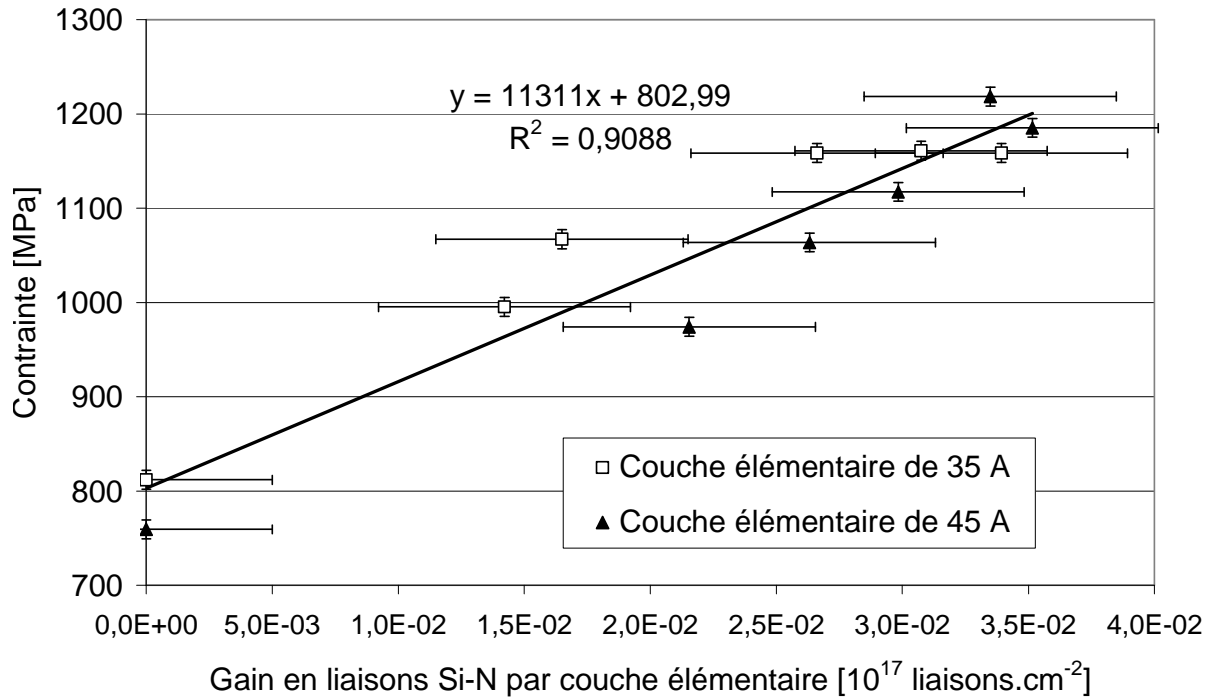


Figure IV. 30 : Augmentation de la contrainte en fonction de la concentration de liaisons Si-N pour les familles 34 Å (σ_{34}) et 48 Å (σ_{48}^*).

Il apparaît sur cette figure une corrélation positive linéaire de la contrainte en fonction du gain en liaison Si-N. Cette dépendance affine confirme quantitativement l'hypothèse de l'origine chimique de l'augmentation de la contrainte des films traités par un plasma d'azote. C'est donc le renforcement du réseau de liaisons Si-N par déshydrogénation induite par le plasma d'azote qui est à l'origine de l'augmentation de la contrainte résiduelle de ces films. La diminution de la distance entre les atomes de Si et de N par création d'une liaison chimique est en accord avec le signe de l'augmentation de la contrainte, vers des valeurs plus en tension. En supposant que les couches élémentaires de 34 Å sont finalement complètement traitées, on peut estimer que la création d'une liaison Si-N engendre une augmentation de la contrainte engendrée de 0,1 μ Pa (d'après l'équation de la Figure IV. 30).

Comme l'apparition de nouvelles liaisons Si-N est liée à la déshydrogénation, on en déduit donc que la contrainte augmente lorsque la concentration d'atome d'hydrogène diminue. Cela nous permet

d'extrapoler une valeur de contrainte maximale égale à 1560 MPa² que l'on pourrait obtenir en arrivant à retirer entièrement l'hydrogène des films par le traitement plasma. Notons cependant qu'il reste toujours une certaine concentration d'hydrogène présente dans le matériau traité (autour de 1.10²² atomes cm⁻³), ce qui limite la contrainte à 1270 MPa. On suppose qu'à ce stade et à 400°C de température de dépôt, les atomes d'hydrogène sont trop éloignés les uns des autres pour venir interagir chimiquement. La distance moyenne entre deux atomes d'hydrogène peut être calculée de la sorte :

$$\langle d \rangle = \frac{1}{\sqrt[3]{[H]}} \quad \text{Equation IV. 14}$$

La concentration d'atomes d'hydrogène de 1.10²² atomes cm⁻³ (concentration de la zone traitée) correspond ainsi à une distance entre deux atomes d'hydrogène de 4,6 Å, distance en accord avec nos hypothèses. En effet, cette distance est d'une part supérieure à la longueur de la liaison Si-N de 1,7 Å, donc permet d'obtenir une augmentation de la contrainte lors de la déshydrogénation par renforcement et contraction du réseau chimique. Mais d'autre part, elle est raisonnablement en accord avec le fait qu'au-delà de cette distance, les liaisons Si-H et N-H sont alors trop éloignées pour permettre la réaction chimique. Notre analyse permet donc de déterminer la fenêtre dimensionnelle, à cette température, de la réaction chimique en phase solide. Il est probable qu'un traitement à plus haute température permettrait d'atteindre des contraintes plus élevées, en favorisant, par l'agitation thermique, la probabilité de contact et donc de réaction chimique entre les liaisons hydrogènes³.

En supposant que la diffusion de N_{plasma} est instantanée, l'Equation.IV.11 conduit à la description de la réaction cinétique :

$$\frac{d[Si - N]}{dt} = k' [H]^2 \quad \text{Equation IV. 15}$$

² Il est intéressant de constater que cette valeur théorique est proche des contraintes obtenues sur des couches de nitrure par post traitement UV, c'est-à-dire 1,6 GPa. Notons que ce dernier procédé, plus efficace que le traitement plasma a finalement été choisi pour la technologie CMOS 45/40 nm de ST.

³ Malheureusement, une température supérieure à 400°C est incompatible avec les technologies CMOS actuelle qui utilisent des siliciures de Ni.

Si l'exo diffusion de $N_{plasma}-H$ est instantanée, la solution de cette équation différentielle s'exprime comme suit :

$$[Si - N](t) = -\frac{1}{k't + a} + b \quad \text{Equation IV. 16}$$

Tel que :

$$b = [Si - N](\infty)$$

$$-\frac{1}{a} + b = [Si - N](0) \Rightarrow a = \frac{1}{[Si - N](\infty) - [Si - N](0)}$$

$$\left. \frac{d[Si - N]}{dt} \right|_{t=0} = \frac{k'}{a^2} \Rightarrow k' = \left. \frac{d[Si - N]}{dt} \right|_{t=0} \times \left(\frac{1}{[Si - N](\infty) - [Si - N](0)} \right)^2$$

Si on définit le gain surfacique de liaisons Si-N comme : $G_{\langle Si-N \rangle}(t) = [Si - N](t) - [Si - N](0)$, en appliquant le modèle à la famille 34 Å on obtient :

$$\boxed{G_{\langle Si-N \rangle \text{ Famille } 34A}(t) = -\frac{1}{0,025 t + 0,3} + 3,4} \quad \text{Equation IV. 17}$$

Avec les paramètres suivants obtenus à partir des expériences :

$$G_{\langle Si-N \rangle \text{ Famille } 34A}(0) = 0 \text{ liaisons.cm}^{-2}$$

$$G_{\langle Si-N \rangle \text{ Famille } 34A}(\infty) = 3,4 \cdot 10^{12} \text{ liaisons.cm}^{-2}$$

$$\left. \frac{dG_{\langle Si-N \rangle \text{ Famille } 34A}(t)}{dt} \right|_{t=0} = 0,028$$

Ce modèle est utilisé pour décrire le gain de liaisons Si-N d'une couche élémentaire en fonction du temps de traitement plasma sur la Figure IV. 31.

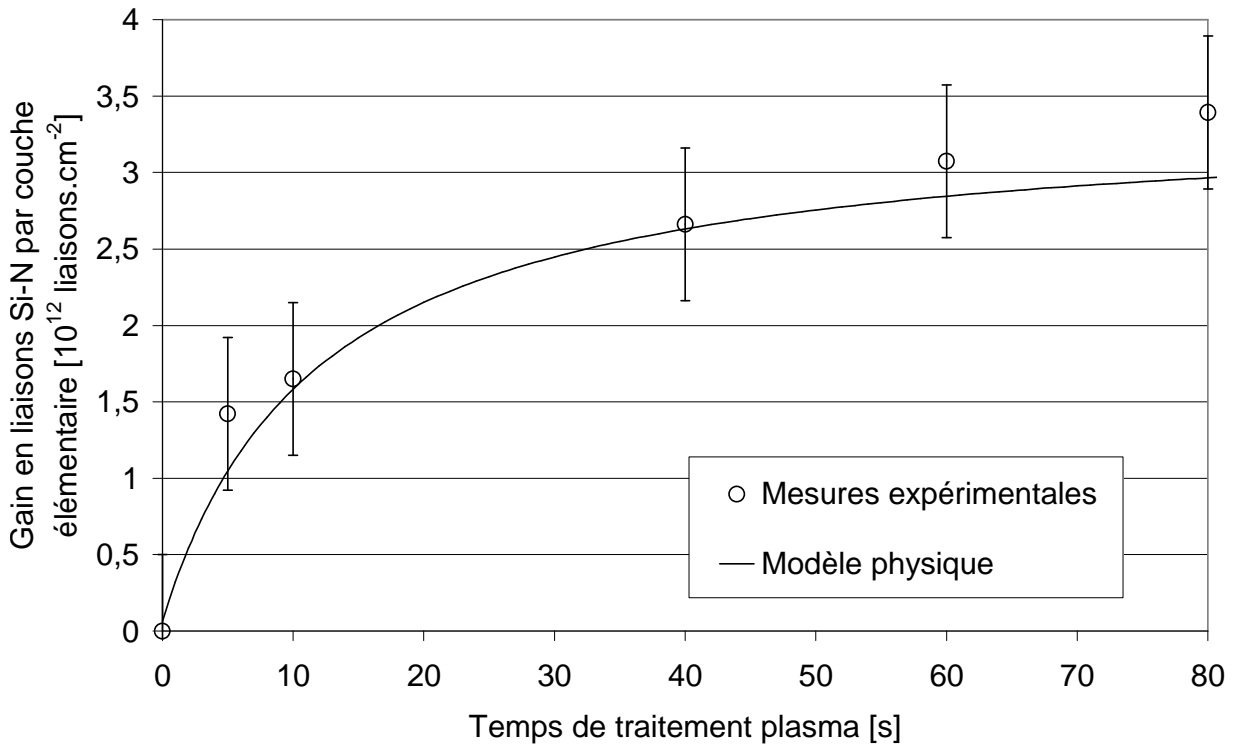


Figure IV. 31 : Gain en liaisons Si-N pour une couche élémentaire en fonction du temps de traitement plasma modélisé par l'Equation IV.17 pour les échantillons de la famille 34 Å.

Le modèle physique appliqué aux films de la famille 34 Å d'épaisseur est assez proche des mesures expérimentales. Cependant, pour un temps supérieur à 40 secondes, le modèle physique a tendance à sous-estimer le gain en liaisons Si-N. En effet, c'est à partir de ce moment que l'on observe une diminution de la porosité, ce phénomène est mécanique donc il n'est pas pris en compte dans le modèle physico-chimique. La diminution de la porosité semble ainsi engendrer la création de nouvelles liaisons Si-N.

De la même manière le modèle appliqué aux films de la famille 48 Å donne l'équation suivante :

$$G_{\langle Si-N \rangle \text{ Famille } 48A}(t) = -\frac{1}{0,035 t + 0,29} + 3,5 \quad \text{Equation IV. 18}$$

Avec les paramètres suivants obtenus à partir des expériences :

$$G_{\langle Si-N \rangle \text{ Famille } 48A}(0) = 0 \text{ liaisons.cm}^{-2}$$

$$G_{\langle Si-N \rangle_{\text{Famille 48A}}}(\infty) = 3,5 \cdot 10^{12} \text{ liaisons.cm}^{-2}$$

$$\left. \frac{dG_{\langle Si-N \rangle_{\text{Famille 48A}}}(t)}{dt} \right|_{t=0} = 0,035$$

Ce modèle est représenté avec le gain de liaisons Si-N pour une couche élémentaire en fonction du temps de traitement plasma sur la Figure IV. 32.

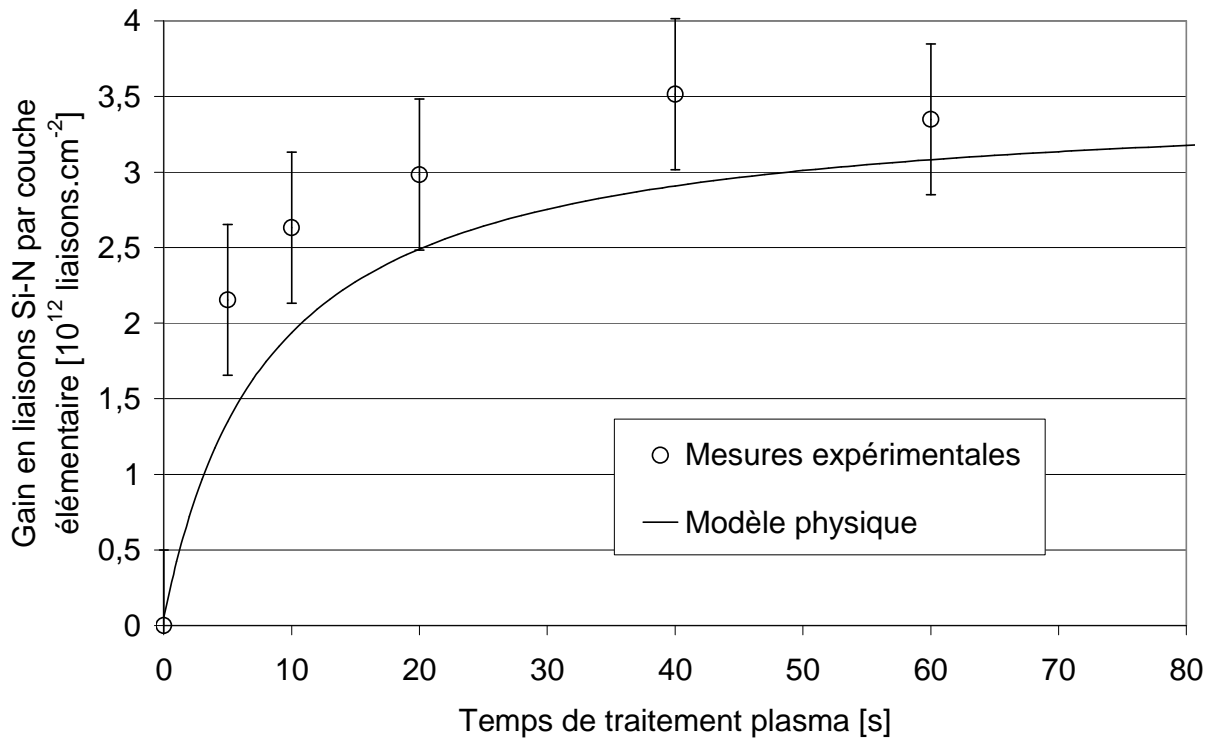


Figure IV. 32 : Gain en liaisons Si-N pour une couche élémentaire en fonction du temps de traitement plasma modélisé physiquement pour les films de la famille 48 Å.

Nous avons vu précédemment (Equation IV.13) qu'il existe une relation linéaire entre la contrainte et la concentration en liaisons Si-N. Par conséquent, la contrainte suit une loi similaire à celle de $[Si-N](t)$ en fonction du temps de traitement plasma $\sigma(t) = -\frac{1}{\alpha t + \beta} + \gamma$. Par optimisation des constantes α , β et γ en fonction des mesures expérimentales on obtient l'équation suivante :

$$\sigma_{\text{Famille 34A}}(t) = -\frac{1}{0,0007 t + 0,003} + 1160$$

Equation IV. 19

Avec les paramètres suivants obtenus à partir des expériences :

$$\sigma_{\langle Si-N \rangle \text{ Famille 34A}}(0) = 812 \text{ MPa}$$

$$\sigma_{\langle Si-N \rangle \text{ Famille 34A}}(\infty) = 1160 \text{ MPa}$$

$$\left. \frac{d\sigma_{\langle Si-N \rangle \text{ Famille 34A}}(t)}{dt} \right|_{t=0} = 36,6$$

Ce modèle est représenté sur la Figure IV. 33. La contrainte du film est correctement modélisée en fonction du temps de traitement plasma ce qui confirme à nouveau la validité de notre modèle mécano-chimique.

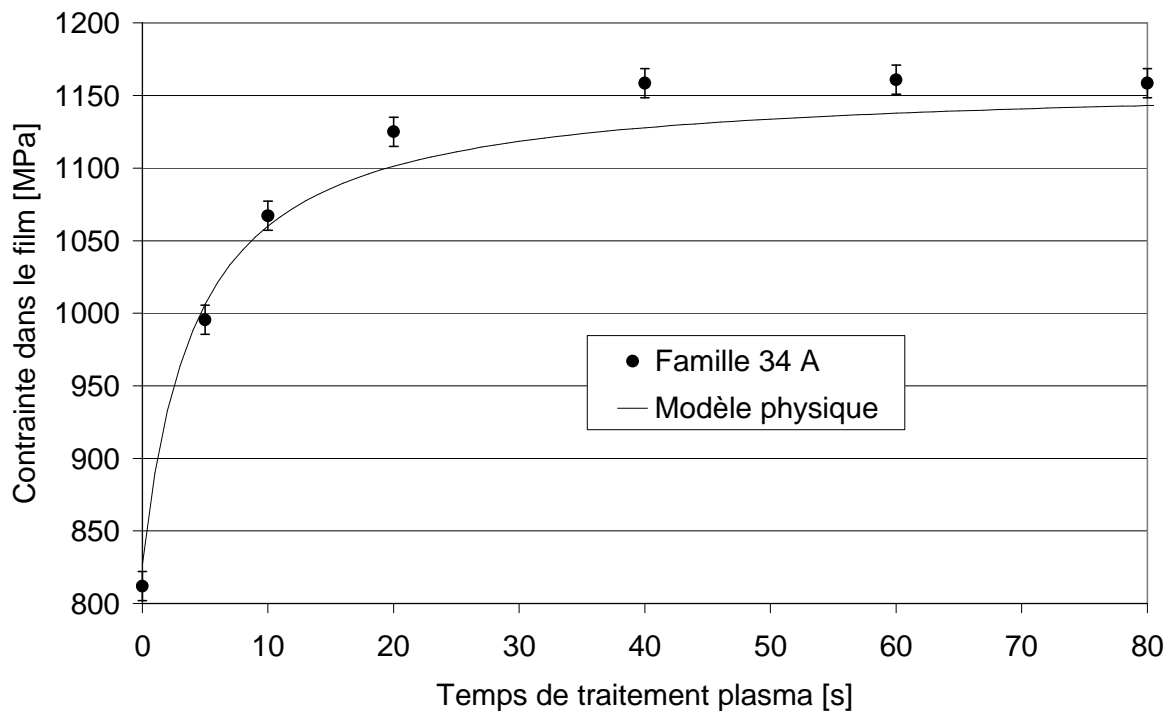


Figure IV. 33 : Contrainte des films pour les films de la famille 34 Å avec la modélisation physique associée.

4.5 Conclusion : Chapitre 4

La caractérisation complète des films étudiés pour différentes épaisseurs de couches élémentaires et pour différents temps de traitement a permis de mieux comprendre l'effet de ce traitement plasma et de le modéliser. Il est apparu que le traitement plasma des couches agit en deux étapes : dans un premier temps, le plasma provoque une désorption de l'hydrogène contenu dans la couche jusqu'à saturation de cet effet ; à partir de ce point, le plasma conduit à une diminution de la porosité. Ces deux effets ont pour conséquence une densification du réseau de liaisons Si-N dans le film, conduisant à une augmentation de sa densité bien sûr, mais également à une augmentation de sa contrainte interne en traction.

L'effet de ce traitement plasma sur les couches élémentaires a été modélisé en supposant une profondeur de pénétration du plasma inférieure à l'épaisseur de la couche. On se retrouve alors avec un modèle bi-couche, zone traitée et zone non-traitée, et une loi de mélange qui présente une bonne corrélation avec les points expérimentaux. Nous avons également tenté de modéliser la cinétique des réactions chimiques engendrées par le traitement plasma à travers une approche simple. Celle-ci apparaît cependant comme suffisante dans le cadre de notre étude et montre la corrélation entre la désorption d'hydrogène et la création de liaisons Si-N, ainsi qu'avec la variation de contrainte dans le film.

En conclusion ce chapitre démontre que les propriétés des films multicouches en tension sont dépendantes de deux facteurs, l'épaisseur des couches élémentaires et le temps de traitement plasma. Ces deux facteurs peuvent être combinés afin de contrôler les propriétés des films telles que leur contrainte, leur densité et leur composition chimique.

5 Chapitre 5 : Etude mécano-chimique du traitement plasma des films multicouches en tension

5.1 Introduction

Dans le chapitre précédent nous avons étudié l'effet du traitement plasma des films multicouches en tension sur certaines de leurs propriétés physiques et chimiques sans aborder les propriétés élastiques. Le présent chapitre traite de ce point particulier, présentant les résultats obtenus des mesures de module élastique réalisées par deux méthodes : la nanoindentation qui présente l'avantage d'être rapide à mettre en œuvre, et l'acoustique picoseconde, qui donne des résultats précis mais qui nécessite une instrumentation complexe (techniques de caractérisations décrites dans le Chapitre 2). Comme illustré sur la Figure V. 1, on observe un écart entre les modules mesurés par ces deux techniques : cet écart se retrouve sur tous les films, il augmente même lorsque le module élastique augmente, et il est supérieur aux imprécisions de mesures des deux techniques (10 GPa en nanoindentation et 2 GPa en acoustique picoseconde). On pourrait penser à un écart entre les techniques de mesure due à une calibration différente mais l'évolution de cet écart au cours des traitements plasma conduit à penser que ces films sont anisotropes. En effet, l'acoustique picoseconde mesure une propriété suivant une direction unique, la direction hors plan du film (z) qui correspond à la direction de propagation de la composante longitudinale de l'onde acoustique ; la nanoindentation quant à elle engendre un chargement plus complexe de la matière et conduit à la mesure d'un module apparent, découlant des propriétés hors plan (z) et dans le plan (p) du film.

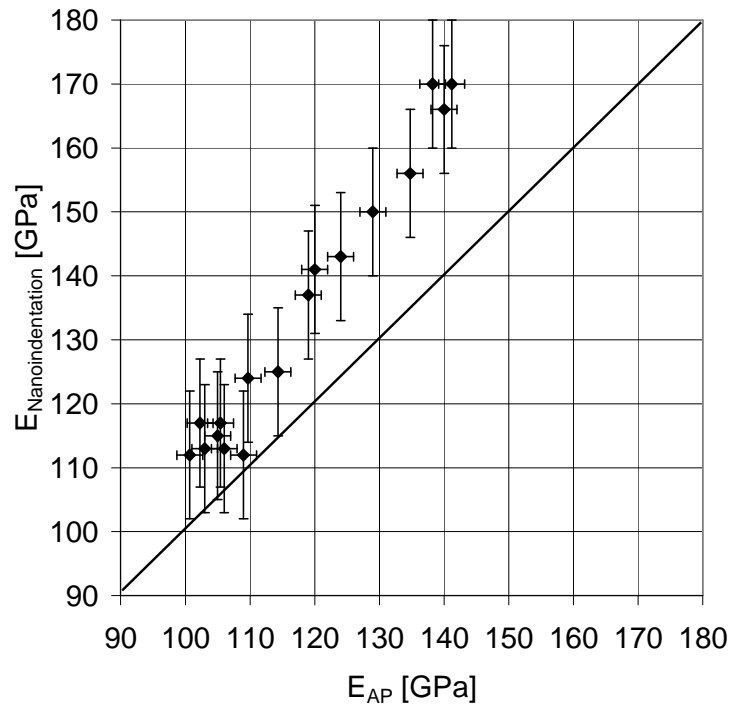


Figure V. 1 : Comparaison entre les mesures de module élastique en acoustique picoseconde (AP) et en nanoindentation.

Le substrat est libre selon z car le procédé de dépôt du film présente une symétrie cylindrique, nous supposons alors que cette anisotropie se présente sous la forme d'une isotropie transverse.

De plus, différents paramètres peuvent être en faveur d'une telle anisotropie. En premier lieu, la structure multicouche des films crée une différence de comportement élastique dans le plan et selon z . Des simulations Monte Carlo de dépôts similaires à ceux effectués dans cette étude montre également la formation de pores orientés suivant l'angle de dépôt [Ohr01]. Cette orientation des pores peut être à l'origine d'une anisotropie de comportement. Enfin, comme nous l'avons vu au chapitre précédent, le traitement plasma a pour effet d'augmenter le nombre de liaisons Si-N. En considérant que le film est fortement contraint en traction on peut supposer que la création de telles liaisons est moins favorable dans le plan (où la contrainte en traction étire le réseau) que selon z , direction dans laquelle le film est libre de se contracter. Le traitement aurait donc un effet renforçant plus marqué selon z que dans le plan. Ce chapitre conduira à confirmer ou infirmer ces hypothèses à travers le calcul des modules élastiques du film et de leur évolution au cours des traitements.

Ainsi, dans la forme d'anisotropie supposée des films, la direction hors plan est l'axe de symétrie et est alors définie comme l'axe z d'un repère orthonormé relatif au film. En s'inspirant des travaux antérieurs sur la mesure de module élastique par nanoindentation des matériaux isotropes transverses [Del04] nous allons montrer que dans ce cas, les mesures de nanoindentation et d'acoustique picoseconde sont complémentaires et permettent de déterminer les deux modules élastiques décrivant le film : le module hors plan E_z et le module dans le plan E_p . Par la suite nous étudierons l'effet du traitement plasma sur ces modules et finirons ce chapitre par une corrélation entre ces propriétés élastiques et les autres propriétés des films étudiées au chapitre précédent, ce qui nous permettra de finaliser la modélisation de l'effet du traitement plasma sur les films multicouches en tension.

5.2 Indentation d'un matériau isotrope transverse

Les techniques de mesure des propriétés mécaniques par nanoindentation sont basées sur le principe d'un contact élastique entre le nanoindenteur et le matériau [Oli04]. Tandis que ce principe est depuis longtemps connu pour les matériaux isotropes, ce chapitre se focalise sur le contact élastique anisotrope moins classique.

Afin de confirmer les hypothèses de l'anisotropie des films, nous proposons de déterminer avec précision dans la suite les modules d'élasticité dans le plan et selon l'axe z . En appliquant la technique de transformée de Fourier, Willis [Wil66] avait déterminé en 1966 la solution élastique pour l'indentation de demi-espace anisotrope par une parabole de révolution. Cette solution exploite un système de six équations non-linéaires qui sont difficiles à gérer en pratique parce qu'elles doivent être résolues simultanément. Avec la fonction de surface de Green pour un demi-espace anisotrope [Bar75], Vlassak [Vla94] a établi des expressions simplifiées pour le cas d'indentation par une parabole de révolution pour des symétries de matériaux qui produisent un contact circulaire. Il est donc compréhensible que le lien entre le module d'indentation et les constantes élastiques d'un matériau anisotrope soit bien plus complexe que dans le cas isotrope. Une solution a été proposée par Hanson [Han92] pour une indentation conique d'un matériau transverse isotrope. Pour obtenir cette solution il emploie les fonctions de potentiel dans le cas d'une isotropie transverse et grâce aux fonctions de Green, en intégrant la force en un point situé sous l'indenteur, il détermine la distribution de charge. En

appliquant ce principe à la surface d'un indenteur conique il détermine le champ élastique sous celui-ci. C'est à partir de cette solution que Delafargue [Del04], en se basant sur les travaux de Vlassak [Vla94] et de Willis [Wil66], propose une solution explicite du module d'indentation d'un matériau isotrope transverse pour une indentation rigide conique dans les trois directions symétriques principales du matériau. C'est cette solution que nous appliquons dans la suite.

Considérons un matériau isotrope transverse dans l'épaisseur selon la configuration et les notations suivantes (Figure V. 2) :

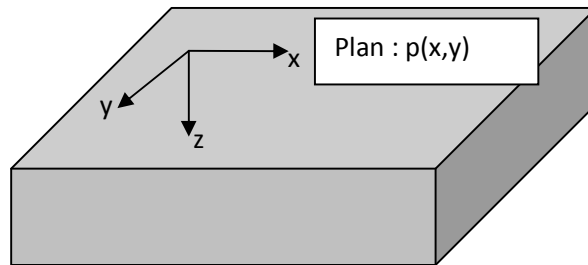


Figure V. 2 : Définition des axes.

$E_x=E_y= E_p$ est le module élastique dans le plan et $\nu_x=\nu_y=\nu_p$ le coefficient de Poisson dans le plan. E_z, ν_{zp} et ν_{pz} correspondent respectivement au module d'élasticité suivant z et aux coefficients de Poisson hors plan. On notera que $\nu_{zp} = \frac{\nu_{pz} E_z}{E_p}$.

La matrice réduite de rigidité [Dra08] [eFu08] d'un tel matériau peut s'écrire en utilisant la notation de Voigt (Equation V.1).

$$C_{ijkl} = \begin{bmatrix} \frac{1 - \nu_{pz}^2 E_z}{E_p} & \nu_p + \frac{\nu_{pz}^2 E_z}{E_p} & \frac{\nu_{pz} E_z}{E_p} + \frac{\nu_p \nu_{pz} E_z}{E_p} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{E_p E_z \Delta}{E_p E_z \Delta} & \frac{E_p E_z \Delta}{E_p E_z \Delta} & \frac{E_p E_z \Delta}{E_p E_z \Delta} & 0 & 0 & 0 \\ \nu_p + \frac{\nu_{pz}^2 E_z}{E_p} & 1 - \frac{\nu_{pz}^2 E_z}{E_p} & \frac{\nu_{pz} E_z}{E_p} + \frac{\nu_p \nu_{pz} E_z}{E_p} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{E_p E_z \Delta}{E_p E_z \Delta} & \frac{E_p E_z \Delta}{E_p E_z \Delta} & \frac{E_p E_z \Delta}{E_p E_z \Delta} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\nu_{pz} + \nu_p \nu_{pz}}{E_p^2 \Delta} & \frac{\nu_{pz} + \nu_p \nu_{pz}}{E_p^2 \Delta} & \frac{1 - \nu_p^2}{E_p^2 \Delta} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{E_p}{2(1 + \nu_{pz})} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{E_p}{2(1 + \nu_{pz})} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{E_p}{(1 + \nu_p)} \end{bmatrix}$$

Equation V. 1

Avec

$$\Delta = \frac{(1 + \nu_p) \left(1 - \nu_p - 2 \frac{\nu_{pz}^2 E_z}{E_p} \right)}{E_p^2 E_z} \quad \text{Equation V. 2}$$

Delafargue [Del04] propose une expression du module d'indentation suivant z pour un indenteur conique en fonction des constantes de la matrice de rigidité dans le cas d'un matériau isotrope transverse (Equation V.3). La détermination de cette expression est basée sur les travaux de Swadener et Pharr [Swa01] et Hanson [Han92].

$$E_{nanoindentation} = 2 \sqrt{\frac{C_{11} C_{33} - C_{13}^2}{C_{11} \left(\frac{1}{C_{44}} + \frac{2}{\sqrt{C_{11} C_{33} + C_{13}}} \right)}} \quad \text{Equation V. 3}$$

En remplaçant les constantes C_{ij} par leur expression en fonction de E_p , E_z , ν_z et ν_{pz} on obtient le module d'indentation [Del04] (Equation V.4) :

$$E_{\text{nanoindentation}} = 2 \sqrt{\frac{E_z (1-\nu_p^2)(E_p - \nu_{pz}^2 E_z) - (\nu_{pz} E_z + \nu_p \nu_{pz} E_z)^2}{(E_p - \nu_{pz}^2 E_z)(1+\nu_p) \left(1 - \nu_p - 2 \frac{\nu_{pz}^2 E_z}{E_p}\right) \left[\frac{2(1+\nu_p)}{E_p} + \frac{2}{\sqrt{\frac{(E_p - \nu_{pz}^2 E_z)E_z(1-\nu_p^2)}{(1+\nu_p) \left(1 - \nu_p - 2 \frac{\nu_{pz}^2 E_z}{E_p}\right)} + \frac{\nu_{pz} E_z + \nu_p \nu_{pz} E_z}{(1+\nu_p) \left(1 - \nu_p - 2 \frac{\nu_{pz}^2 E_z}{E_p}\right)}}}\right]}}$$

Equation V. 4

Dans le cadre de la présente étude, on connaît dans cette expression : $E_{\text{nanoindentation}}$ le module de nanoindentation, E_z mesuré par acoustique picoseconde et $\nu_p=0,23$ donné par la littérature pour le SiN PECVD. Il reste alors à déterminer ν_{pz} pour calculer E_p . Pour cela on propose de calculer E_p pour différentes valeurs de ν_{pz} comprises entre 0,18 et 0,28 à l'aide du logiciel Mathematica©.

Ces calculs conduisent à l'estimation du module élastique dans le plan, E_p . Sur la Figure V. 3 on observe E_p en fonction de ν_{pz} pour un film multicouche en tension avec et sans traitement plasma, montrant que E_p varie peu avec ν_{pz} .

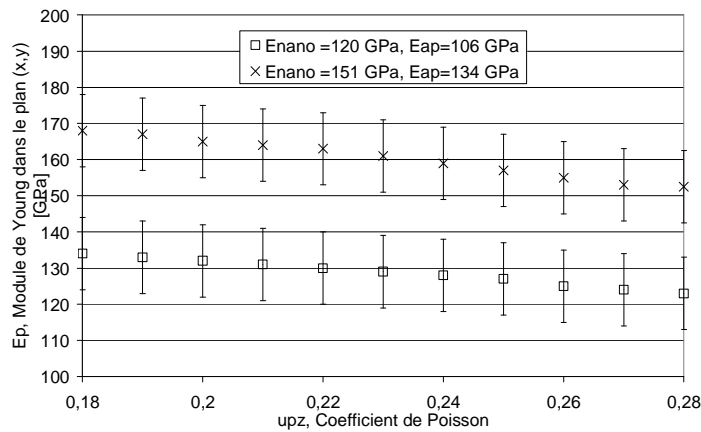


Figure V. 3 : Variation du module élastique dans le plan calculé selon la formule de Delafargue en fonction du coefficient de Poisson ν_{pz} .

E_p est faiblement influencé par le coefficient de Poisson ν_{pz} quel que soit le type de film car les deux films utilisés pour ces calculs sont représentatifs de la totalité des films étudiés. A l'incertitude sur E_p

due aux choix de ν_{pz} , s'ajoute une erreur de 10 GPa lié à la précision des mesures expérimentales. Dans la suite de notre étude, ν_{pz} est fixé à 0,2 ce qui nous permet d'évaluer E_p à partir des mesures de nanoindentation ($E_{nanoindentation}$) et d'acoustique picoseconde (E_z) comme illustré sur la Figure V. 4.

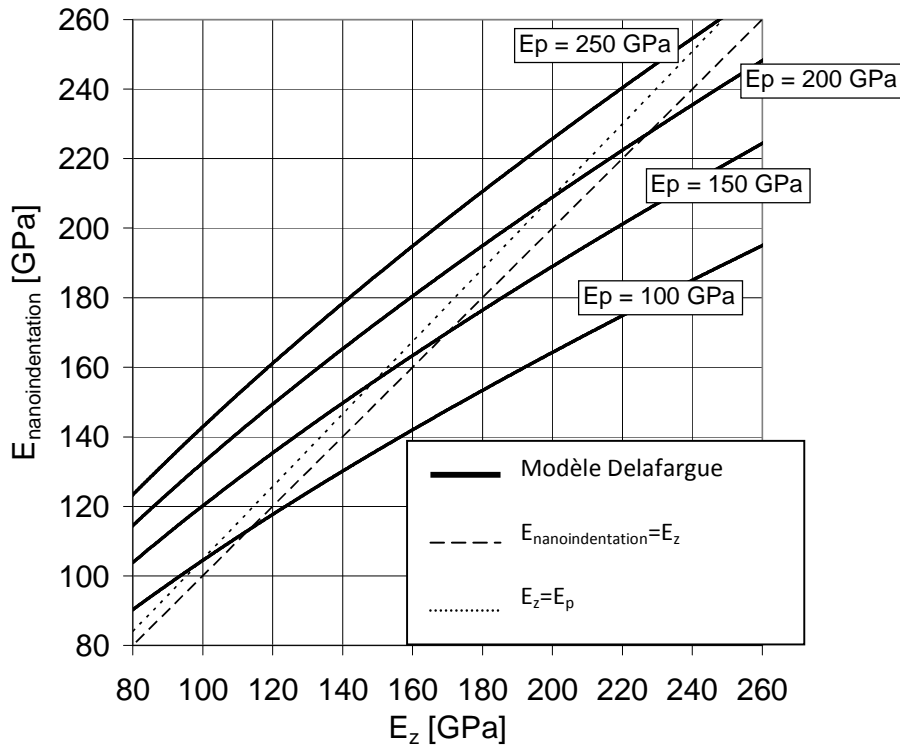


Figure V. 4 : Module de nanoindentation en fonction de E_z pour différentes valeurs de E_p , les grands tirets correspondent à $E_{nanoindentation} = E_z$ et la ligne en pointillés correspond à $E_z = E_p$

Il est à noter que les droites correspondant à $E_{nanoindentation} = E_z$ et à $E_z = E_p$ ne sont pas identiques parce que $\nu_{pz} \neq \nu_p$. Cependant, dans l'absolu, dans le cas d'un matériau isotrope elles doivent être confondues. Dans la suite, compte tenu des imprécisions de mesure, en particulier en nanoindentation (± 10 GPa), lorsque la différence entre $E_{nanoindentation}$ et E_z est inférieure à 5 GPa, le film est considéré comme isotrope.

5.3 Résultats et discussion

La détermination du module élastique dans le plan a été réalisée sur plusieurs films multicouches en tension avec ou sans traitement plasma identiques à ceux étudiés dans le Chapitre 4, leurs propriétés sont illustrées dans le Tableau V. 1. Ceux-ci se différencient par leur épaisseur de couche élémentaire et par le temps de traitement plasma qu'ils ont reçu.

Echantillon	Épaisseur de couche élémentaire [Å]	Épaisseur totale du film [Å]	Temps de traitement plasma [s]	E nanoindentation [Gpa]	Ez [Gpa]	Ep [Gpa]	Ez/Ep
Série 1							
20_mono	3598	3598	20	112	109	128	0,85
<i>0_mono</i>	3609	3609	0	113	106	127	0,83
20_140	140	3502	20	124	110	130	0,84
<i>0_142</i>	142	3538	0	117	105	126	0,84
20_71	71	3559	20	125	114	139	0,82
<i>0_72</i>	72	3590	0	113	103	121	0,85
20_36	36	3200	20	141	120	149	0,81
<i>0_36</i>	36	3386	0	117	102	120	0,85
20_18	18	3542	20	166	140	205	0,68
<i>0_18</i>	18	3568	0	112	101	120	0,84
Série 2							
80_32	32	3235	80	170	141	213	0,66
60_32	32	3240	60	170	138	207	0,67
40_32	32	3243	40	156	135	155	0,87
20_33	33	3250	20	150	129	151	0,85
10_33	33	3306	10	143	124	146	0,85
5_34	34	3355	5	137	119	139	0,86
<i>0_34</i>	34	3425	0	115	105	128	0,82

Tableau V. 1 : Propriétés des films multicouches en tension étudiés.

On distingue deux séries de films, la première est celle des films d'épaisseurs de couches élémentaires différentes, de 18 à 140 Å jusqu'au film monocouche, chacun de ces films étant étudiés avec et sans traitement plasma de 20 s. La deuxième série est constituée de films d'épaisseur de couches élémentaires identique (≈ 34 Å) qui ont subi un temps de traitement différent de 0 à 80 secondes. La colonne E_z/E_p représente le degré d'isotropie du film : ce rapport est égal à 1 pour les films isotropes. Nous avons choisi ce rapport car on peut le constater sur le tableau V.I il reste compris entre 0 et 1 dans le cas des films de notre étude.

5.3.1 Modules élastique dans le plan pour des films multicouches en tension.

Dans un premier temps on réalise une résolution graphique en exploitant les courbes provenant du modèle de Delafargue présentés auparavant (Figure V. 4). On reporte alors sur cet abaque les valeurs de module élastique de nanoindentation et d'acoustique picoseconde pour chaque film, ce qui permet d'obtenir une approximation pour E_p (Figure V. 5).

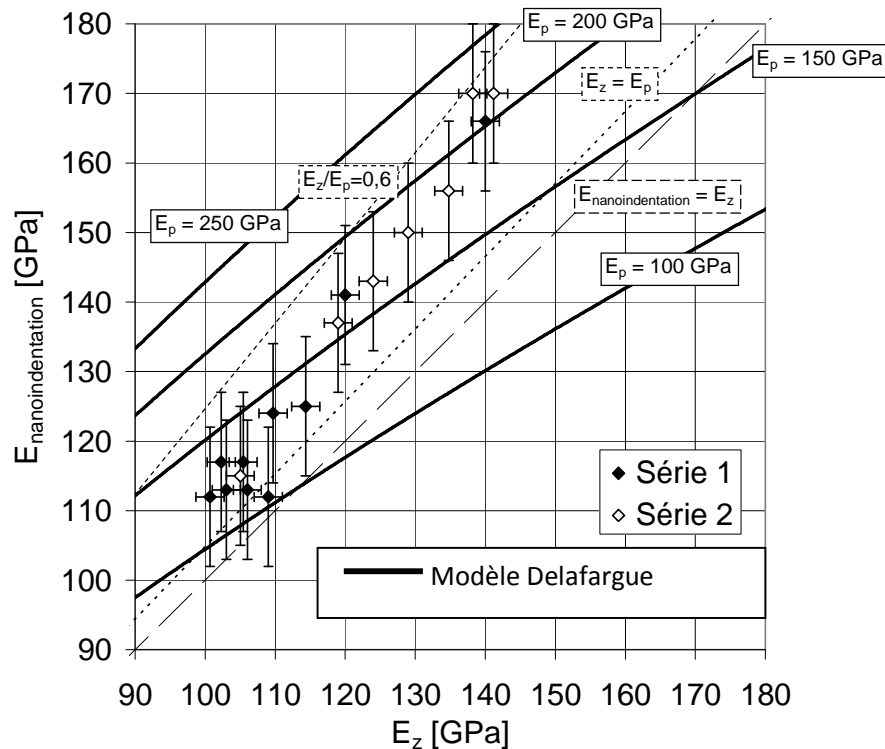


Figure V. 5 : $E_{\text{nanoindentation}}$ en fonction de E_z avec les valeurs mesurées des différents films étudiés.

Les valeurs de E_p se situent entre 100 et 250 GPa. On remarque aussi que les films présentant un module d'élasticité élevé sont les plus anisotropes ($E_z/E_p=0,66$), E_p est de plus toujours supérieur à E_z pour les deux séries d'échantillons. En appliquant le calcul basé sur la méthode de Delafargue pour chaque film on obtient une valeur précise de E_p pour chacun d'entre eux (Tableau V. 1). Les courbes d'équi-isotropie représentées sur la Figure V. 5 permettent de juger du degré d'isotropie des différents échantillons. Cela permet de noter que les échantillons de la série 2 (losanges blancs) présentant les valeurs de module élastique les plus élevées et correspondant aux traitements les plus longs (80 s), affichent des isotropies de 0,66 plus faibles que la moyenne (0,85). Nous détaillons dans la section suivante l'influence de l'épaisseur des couches élémentaires et de la durée du traitement plasma sur le degré d'isotropie des films étudiés.

5.3.2 Comportement mécanique des films multicouches en tension

Dans cette section, les deux séries de films vont être étudiés, la première permettant d'observer l'effet de l'épaisseur des couches élémentaires et la seconde l'effet du temps de traitement plasma sur les propriétés mécaniques des films multicouches en tension.

5.3.2.1 Modification de l'épaisseur des couches élémentaires

La première série étudie l'anisotropie des films étudiés en fonction de l'épaisseur des couches élémentaires. La Figure V. 6 (a) représente la variation du module d'élasticité selon z en fonction de l'épaisseur des couches élémentaires pour les films avec et sans traitement plasma.

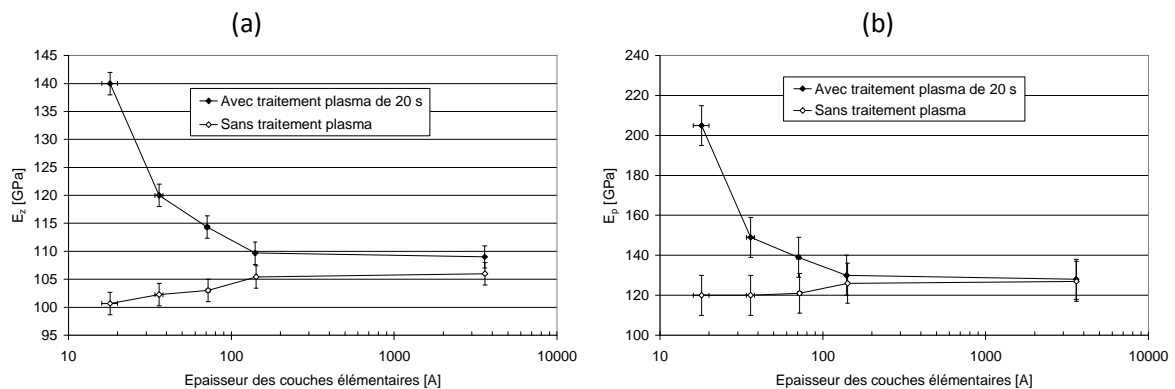


Figure V. 6 : Module d'élasticité selon z (a) et dans le plan (b) en fonction de l'épaisseur des couches élémentaires

Dans un premier temps on remarque que les films ne recevant pas de traitement affichent un module élastique selon z qui semble diminuer légèrement (de 106 à 101 GPa, à priori significatif, compte tenu de la précision de la méthode acoustique) lorsque l'épaisseur des couches élémentaires diminue. Cette tendance est vraisemblablement due à l'effet mécanique de la construction multicouche du film, un matériau constitué d'un nombre de couches plus important possède un comportement plus souple. En effet, les liaisons entre deux couches élémentaires peuvent être plus faibles que dans le cœur de la couche elle-même. Dans le cas des films traités pendant 20 secondes, l'augmentation du module élastique selon z (de 109 à 140 GPa) lorsque l'épaisseur des couches élémentaires diminue est bien plus sensible, + 40 % de gain pour le film constitué de couches élémentaires de 18 Å.

La variation du module d'élasticité dans le plan en fonction de l'épaisseur des couches élémentaires est tracée sur la Figure V. 6 (b). Il apparaît que pour les films ayant reçu le traitement plasma de 20 secondes, le module élastique dans le plan augmente faiblement pour des épaisseurs de couches élémentaires supérieures à 36 Å. Lorsque l'épaisseur des couches élémentaires diminue en deçà, E_p augmente de façon significative (de 120 à 205 GPa, + 70 %). Au contraire, compte tenu de l'incertitude de mesure de la nanoindentation, les films non-traités ne semblent pas affectés par l'épaisseur des couches élémentaires. En effet, la structure multicouche étant orientée selon z, la modification de l'épaisseur des couches n'engendre pas d'évolution sur le module élastique dans le plan.

Dans le cas des films avec traitement plasma on note que E_z et E_p suivent le même comportement, à savoir une augmentation lorsque l'épaisseur des couches diminue, cet effet étant plus marqué dans le cas de E_p .

Ces mesures nous amènent à l'étude de l'anisotropie des films de la série 1. La Figure V. 7 illustre la dépendance du degré d'isotropie (E_z/E_p) en fonction de l'épaisseur des couches élémentaires avec traitement plasma de 20 secondes. Lorsque l'épaisseur des couches élémentaires diminue, E_z et E_p augmentent dans les mêmes proportions. Excepté entre 36 Å et 18 Å, où E_p augmente de façon beaucoup plus importante que E_z (respectivement + 70 % et +40 %).

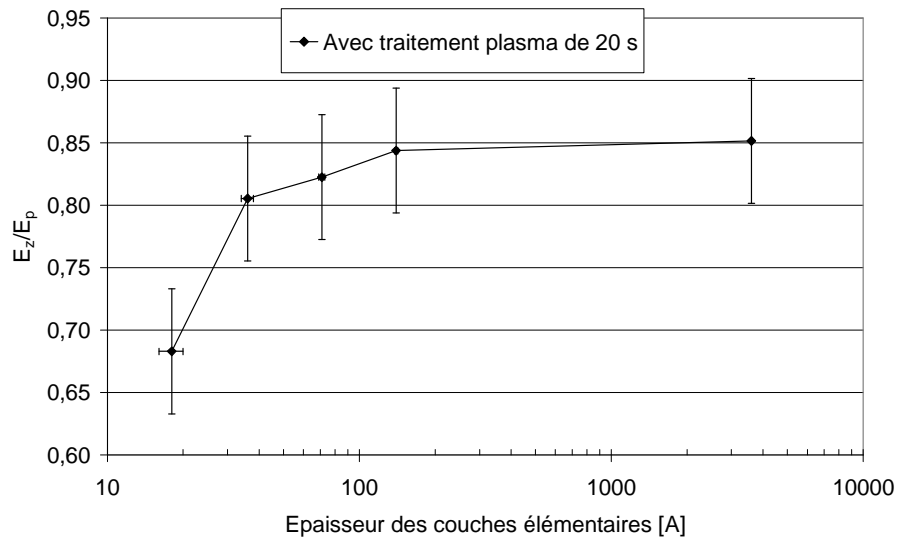


Figure V. 7 : Degré d'isotropie en fonction de l'épaisseur des couches élémentaires ayant reçu un traitement plasma de 20 s.

5.3.2.2 Modification du temps de traitement plasma des couches élémentaires

La deuxième série apporte des indications sur le comportement anisotrope des films d'épaisseur de couches élémentaire de 34 Å en fonction du temps de traitement plasma. La Figure V. 8 représente la variation du module élastique selon z en fonction du temps de traitement plasma. Le module élastique selon z (initialement à 105 GPa sans traitement) augmente avec le temps de traitement plasma jusqu'à 40 secondes où il semble se stabiliser à 141 GPa pour 80 secondes de traitement.

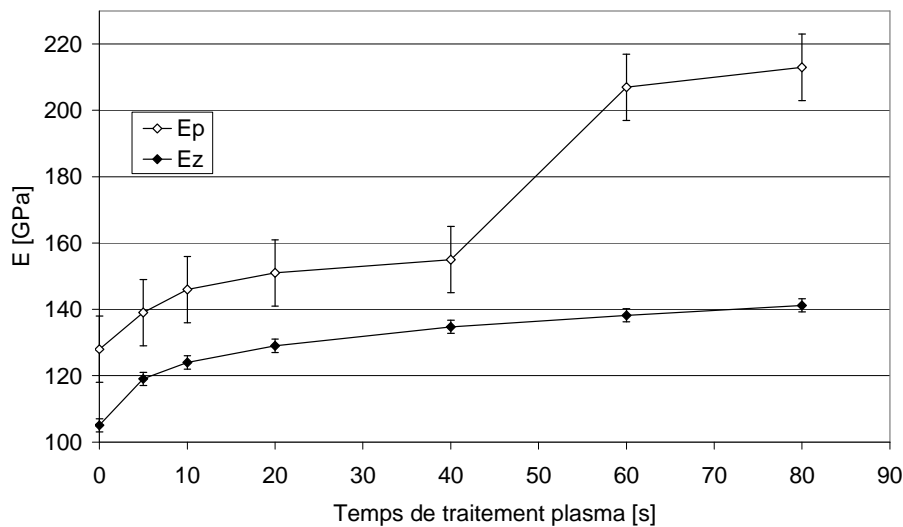


Figure V. 8 : Module élastique selon z et dans le plan en fonction du temps de traitement plasma du film.

Le comportement du module élastique dans le plan est similaire à celui selon z jusqu'à 40 secondes de traitement plasma. Au-delà de 40 secondes de traitement plasma, E_p augmente fortement en passant de 155 GPa à 213 GPa, soit une augmentation de + 15 %.

Ces mesures nous amènent à l'étude de l'anisotropie des films de la série 2. La Figure V. 9 illustre le degré d'isotropie (E_z/E_p) en fonction du temps de traitement plasma pour des couches élémentaires de 34 Å. Le degré d'isotropie est constant, égal à environ 0,85, jusqu'à 40 secondes de traitement plasma. Au-

delà, ce degré diminue, indiquant une anisotropie du film plus élevée, et se stabilise à 0,66 pour un temps de traitement supérieur à 60 secondes.

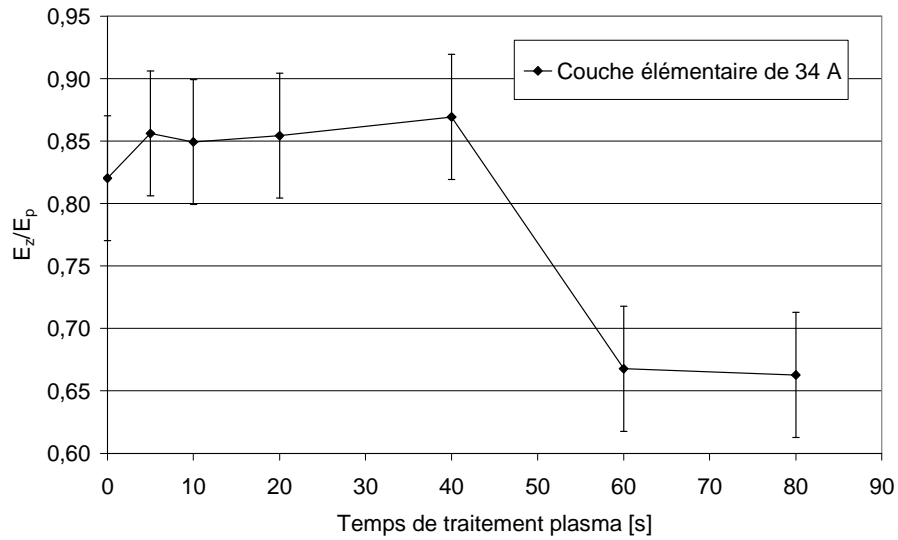


Figure V. 9 : Degré d'isotropie en fonction du temps de traitement plasma du film constitué de couches élémentaires de 34 Å.

5.4 Influence des paramètres physico-chimiques sur l'anisotropie.

Dans cette section nous étudions le mécanisme du traitement plasma en accord avec les différentes observations présentées dans la section précédente et lors du Chapitre 4 (§2.1 et §2.2). Il apparaît que l'augmentation du module élastique selon z (Figure V. 8 et Figure V. 6 (a)) coïncide avec l'augmentation de la concentration des liaisons Si-N (Figure V. 10) lorsque l'épaisseur des couches élémentaires diminue (a) et lorsque le temps de traitement plasma augmente (b).

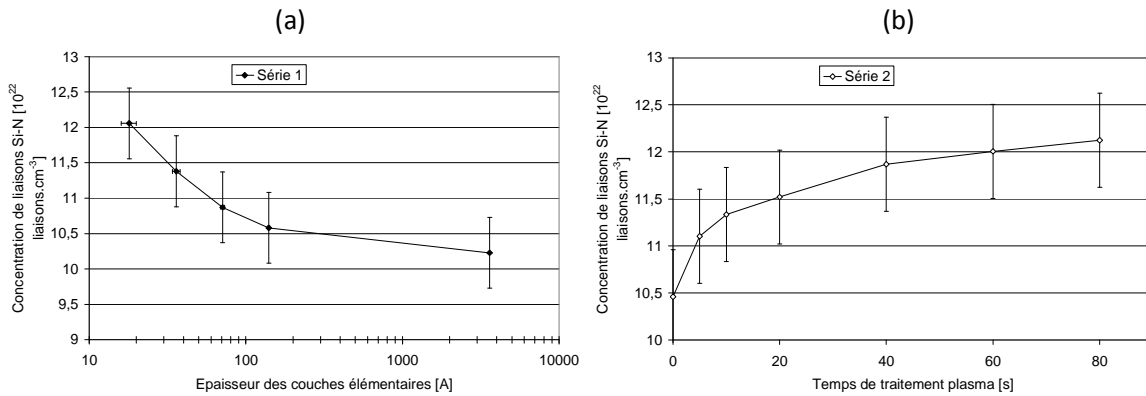


Figure V. 10 : Concentration de liaisons Si-N en fonction de l'épaisseur des couches élémentaires (a) et du temps de traitement plasma des couches élémentaires (b).

Une comparaison plus précise des modules élastiques selon z en fonction de la concentration de liaisons Si-N est représentée sur la Figure V. 11 pour les deux séries, selon z (a) et dans le plan (b). Les modules élastiques (E_z et E_p) et la concentration de liaisons Si-N sont fortement corrélés (respectivement $R^2=0,97$ et $0,94$), cela amène donc à supposer que les liaisons Si-N sont responsables du comportement mécanique des films étudiés. Dans le plan, comme selon z, la corrélation entre module élastique et concentration en liaisons Si-N présente la même forme linéaire avec des pentes égales, d'environ $20 \text{ GPa}/10^{22} \text{ atomes.cm}^{-3}$. Ceci conforte l'idée d'une relation globale entre ces deux paramètres dans le cas de ces films Si-N amorphes. De plus, l'évolution des deux modules E_z et E_p , est en adéquation avec les hypothèses de la modélisation cinétique du Chapitre 4 suivant laquelle les liaisons Si-N se créent aussi

bien selon z, créant ainsi une diminution de l'épaisseur du film, que dans le plan, où cela engendre une augmentation de la contrainte en traction.

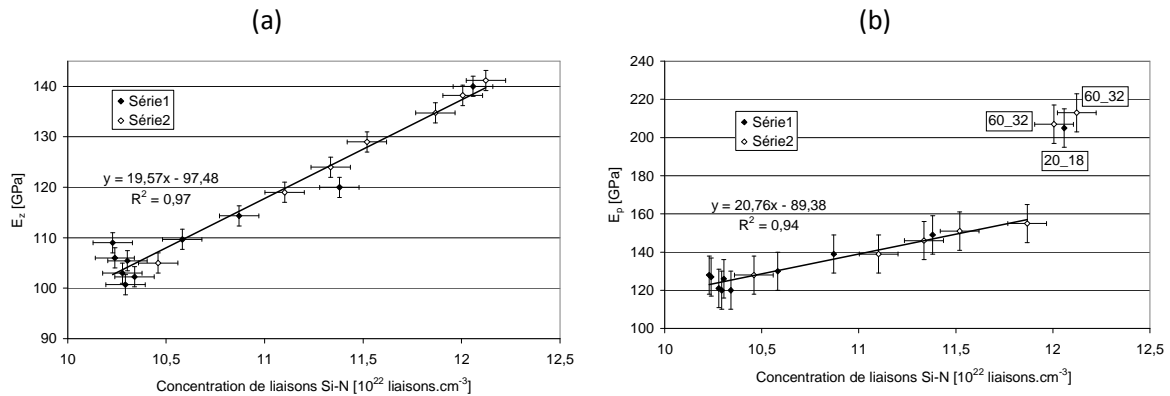


Figure V. 11 : Module élastique selon z (a) et dans le plan (b) en fonction de la concentration de liaisons Si-N pour les deux séries.

Cependant, trois échantillons (20_18, 60_32 et 80_32) ne suivent pas la tendance de l'évolution de E_p en fonction de la concentration de liaisons Si-N (Figure V. 11 (b)). Ceux-ci ont un module élastique dans le plan autour de 210 GPa (+ 30 % par rapport à la tendance) pour une concentration moyenne de liaisons Si-N de $12,07 \cdot 10^{22} \text{ liaisons.cm}^{-3}$. Ils correspondent précisément aux échantillons qui ont reçu le plus de traitement plasma, soit parce que le temps de traitement plasma est très long (60_32 et 80_32) par rapport à l'épaisseur des couches élémentaires, soit parce que leur couche élémentaire est très fine (20_18) par rapport au temps de traitement plasma.

Dans le Chapitre 4 (§4.1) nous avons observé que ces films présentent une porosité inférieure aux autres échantillons (Figure IV.8, Figure IV.16), ce qui pourrait expliquer cette augmentation soudaine de E_p . La porosité des films est présentée une nouvelle fois ici sur la Figure V. 12 en fonction de l'épaisseur des couches élémentaires (a) et du temps de traitement plasma (b).

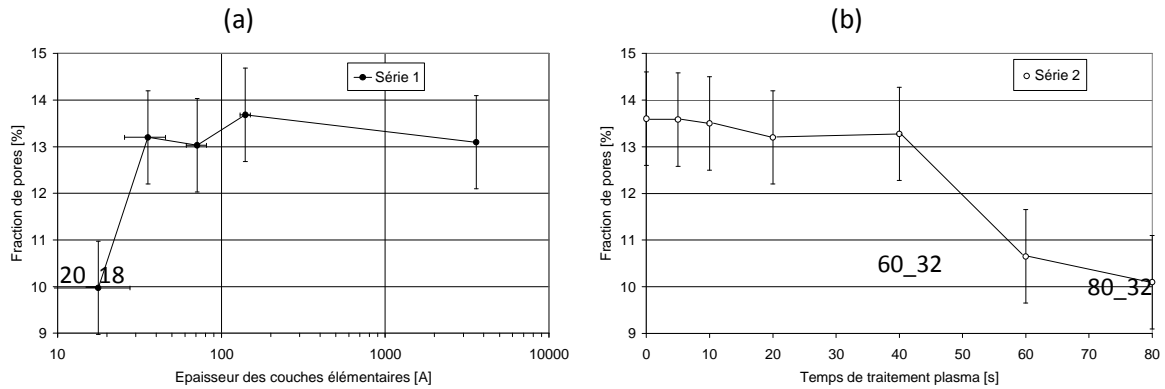


Figure V. 12 : Fraction de pores en fonction de l'épaisseur des couches élémentaires pour la série 1 (a) et en fonction du temps de traitement plasma pour la série 2 (b).

Sur la Figure V. 12 (a) on observe que la fraction de pores en fonction de l'épaisseur des couches élémentaires est stable à environ 13,2 % pour des épaisseurs supérieures ou égales à 36 Å. Cependant le film d'épaisseur de couche élémentaire 18 Å présente une porosité beaucoup plus faible (10 %). Dans le cas de la Série 2 (b), la porosité est stable à 13,5 % jusqu'à 40 secondes de traitement plasma puis descend subitement à environ 10,5 % pour des temps de traitement plasma supérieurs.

E_p présente le même comportement (Figure V. 8, respectivement Figure V. 6) de stabilité jusqu'à 40 secondes (respectivement après 36 Å) puis une forte décroissance pour des temps de traitement plasma supérieurs (respectivement pour des épaisseurs de couches élémentaires inférieures). Cela nous conduit à supposer l'existence d'une corrélation entre E_p et la porosité du film. Une comparaison plus précise du module élastique dans le plan en fonction de la porosité est représentée sur la Figure V. 13 pour les deux séries. L'écart distinct entre les trois échantillons et les autres est alors supposé comme provenant de leur différence de porosité. Les échantillons qui reçoivent un traitement plasma très long par rapport à leur épaisseur de couche élémentaire ont donc une porosité faible engendrant un module élastique dans le plan élevé.

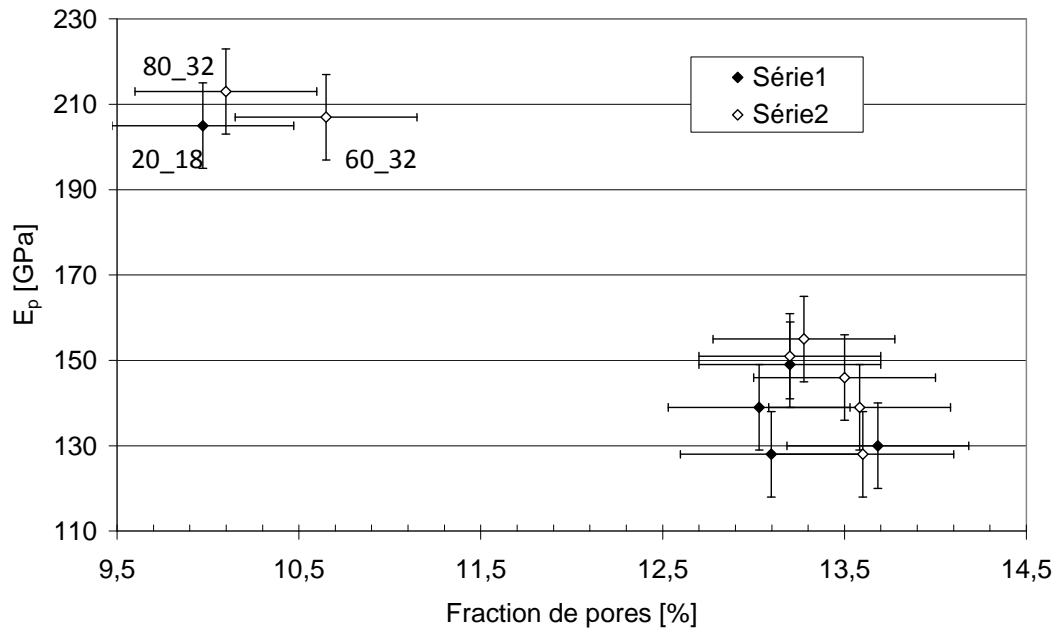


Figure V. 13 : Module élastique dans le plan en fonction de la fraction de pores pour les deux séries.

Précédemment nous avons remarqué que E_z et E_p suivent la même tendance pour les deux séries (Figure V. 11), mis à part les trois échantillons étudiés auparavant. Il est donc logique que les degrés d'isotropie soient constants, et que pour les trois échantillons celui-ci diminue fortement (Figure V. 7 et Figure V. 9). Cette diminution de E_z/E_p est illustrée en fonction de la décroissance de la porosité des films pour les deux séries sur la Figure V. 14.

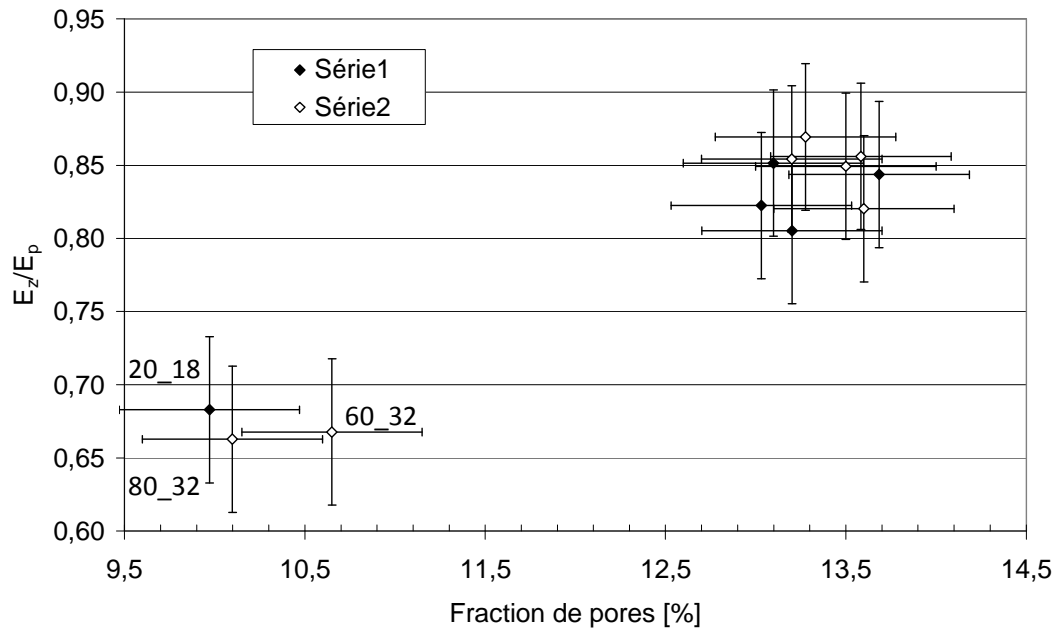


Figure V. 14 : Degré d'isotropie en fonction de la porosité des films pour les deux séries.

Une explication de ce comportement de l'isotropie en fonction de la concentration de pores pourrait venir de la forme de ceux-ci. En effet, le fait que la porosité influe uniquement dans le plan et non selon z laisse supposer que les pores pourraient avoir une structure colonnaire selon z . Une telle structure a été obtenue par simulation Monte-Carlo de procédés de dépôt par pulvérisation [Ohr01] où l'orientation des pores se fait suivant l'angle de dépôt.

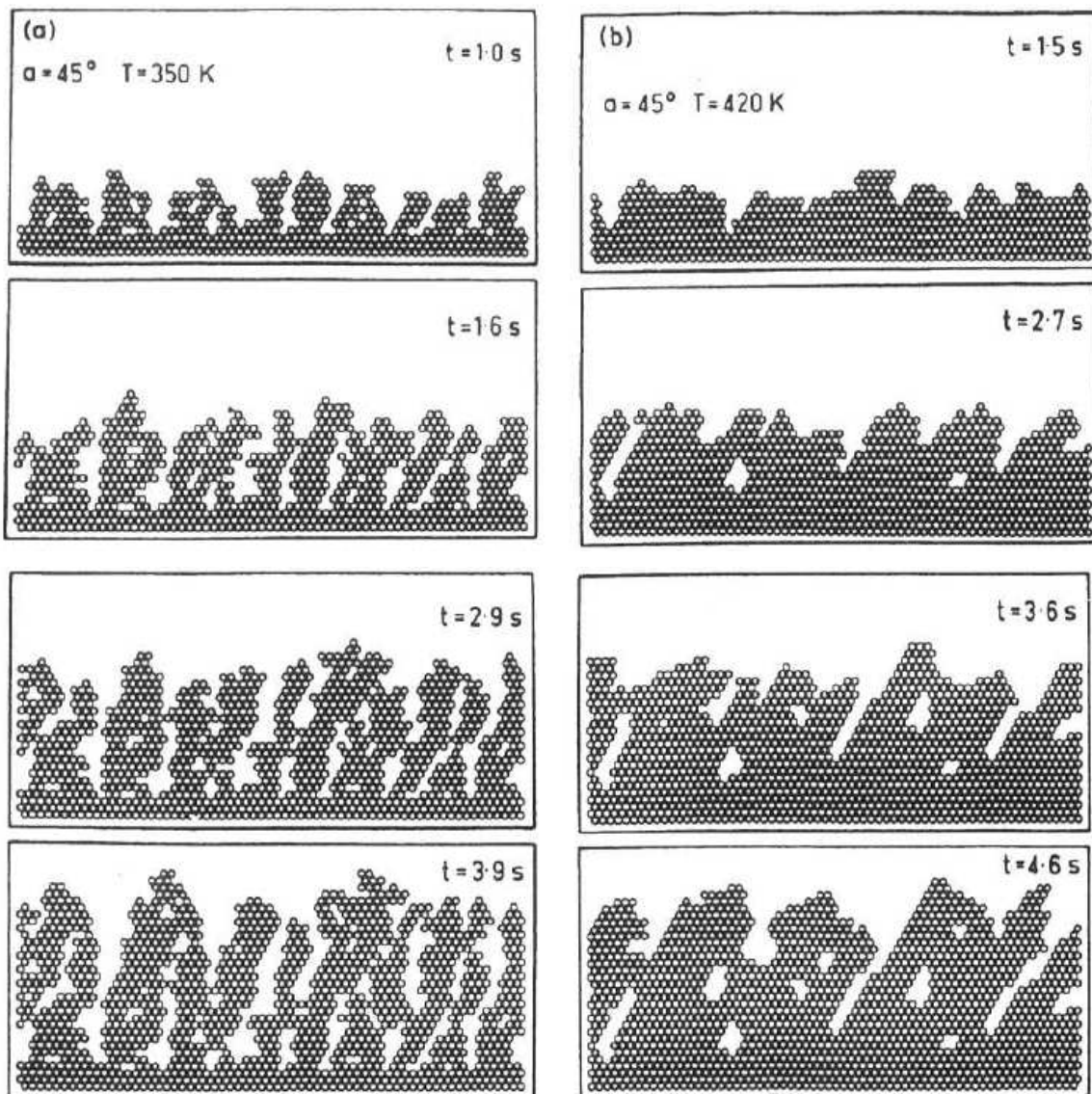


Figure V. 15 : Simulation de la microstructure d'un film Nickel lors du dépôt à 350 K (a) et 420 K (b) avec un angle de dépôt de 45° [Ohr01].

Cette simulation pourrait être réaliste dans notre cas, en effet la faible température de dépôt (400 °C) et l'absence de basse fréquence du plasma sont en faveur de la construction d'un film avec cette structure colonnaire. Dans notre cas on peut alors extrapoler que la structure poreuse est du type de celle illustrée sur la Figure V. 16, composée de nanopores orientés selon z cette structure pourrait alors expliquer le fait que lorsque la porosité diminue, l'effet mécanique dans le plan est beaucoup plus important que selon z.

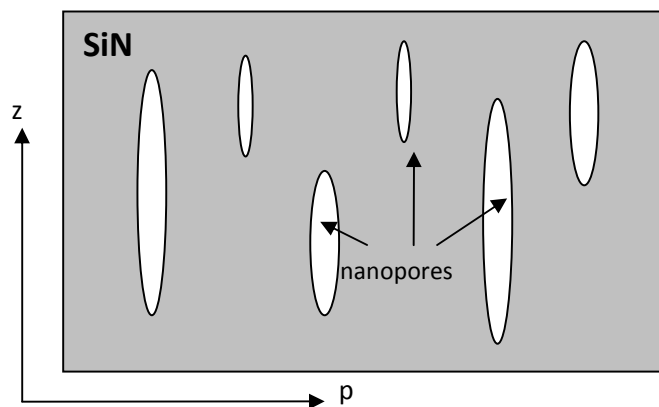


Figure V. 16 : Vue en coupe du matériau supposé composé de nanopores orientés selon z.

En résumé, l'effet du traitement plasma sur le module élastique selon z est principalement relié à l'augmentation de la concentration des liaisons Si-N. Le module élastique dans le plan suit aussi la même tendance mais lorsque le temps de traitement plasma devient important face à l'épaisseur des couches élémentaires, E_p subit une forte augmentation. Ce comportement a été identifié comme provenant de la diminution élevée de la porosité à partir du moment où la désorption d'hydrogène sature. Cet effet étant présent principalement dans le plan, on suppose ainsi que celui-ci est dû à la forme des nanopores qui pourrait être colonnaire selon z. Dans cette section nous avons alors observé que les réactions chimiques ont un effet mécanique isotrope alors que les nanopores, de par leur structure colonnaire, ont un effet mécanique isotrope transverse selon z. Grâce à la compréhension des phénomènes mécaniques liés au traitement plasma, la modélisation mécano-chimique qualitative de celui-ci est alors possible, comme détaillée dans la section suivante.

5.5 Modèle mécano-chimique qualitatif du traitement plasma

Cette section complète le modèle physico-chimique qualitatif du traitement plasma des films multicouches en tension effectué dans le Chapitre 4 (§4.1). Avec les résultats de la section précédente il est alors possible de faire correspondre les effets mécaniques avec les effets physico-chimiques. Le déroulement supposé du traitement plasma est schématisé par la Figure V. 17. Le traitement plasma agit en deux temps : dans une première phase jusqu'à $t_{sat H}$ (40 secondes pour des couches élémentaires de 34 Å), c'est la désorption d'hydrogène permettant la recombinaison de liaisons Si-N qui domine. Cette première phase de déshydrogénation est corrélée à une augmentation conjointe et identique de E_z et E_p (Figure V. 8). Dans une seconde phase, après la saturation de la désorption d'hydrogène à $t_{sat H}$, le traitement se poursuit par une densification mécanique. La porosité diminue et la concentration volumique des liaisons Si-N augmente, provoquant une contraction de la couche, jusqu'à ce que le traitement n'ait plus d'influence sur la couche à t_{sat} . Cette deuxième phase de diminution de la porosité est corrélée à une forte augmentation de E_p (Figure V. 13), E_z restant constant, ce dernier mécanisme étant compatible avec l'hypothèse d'une forme colonnaire des pores.

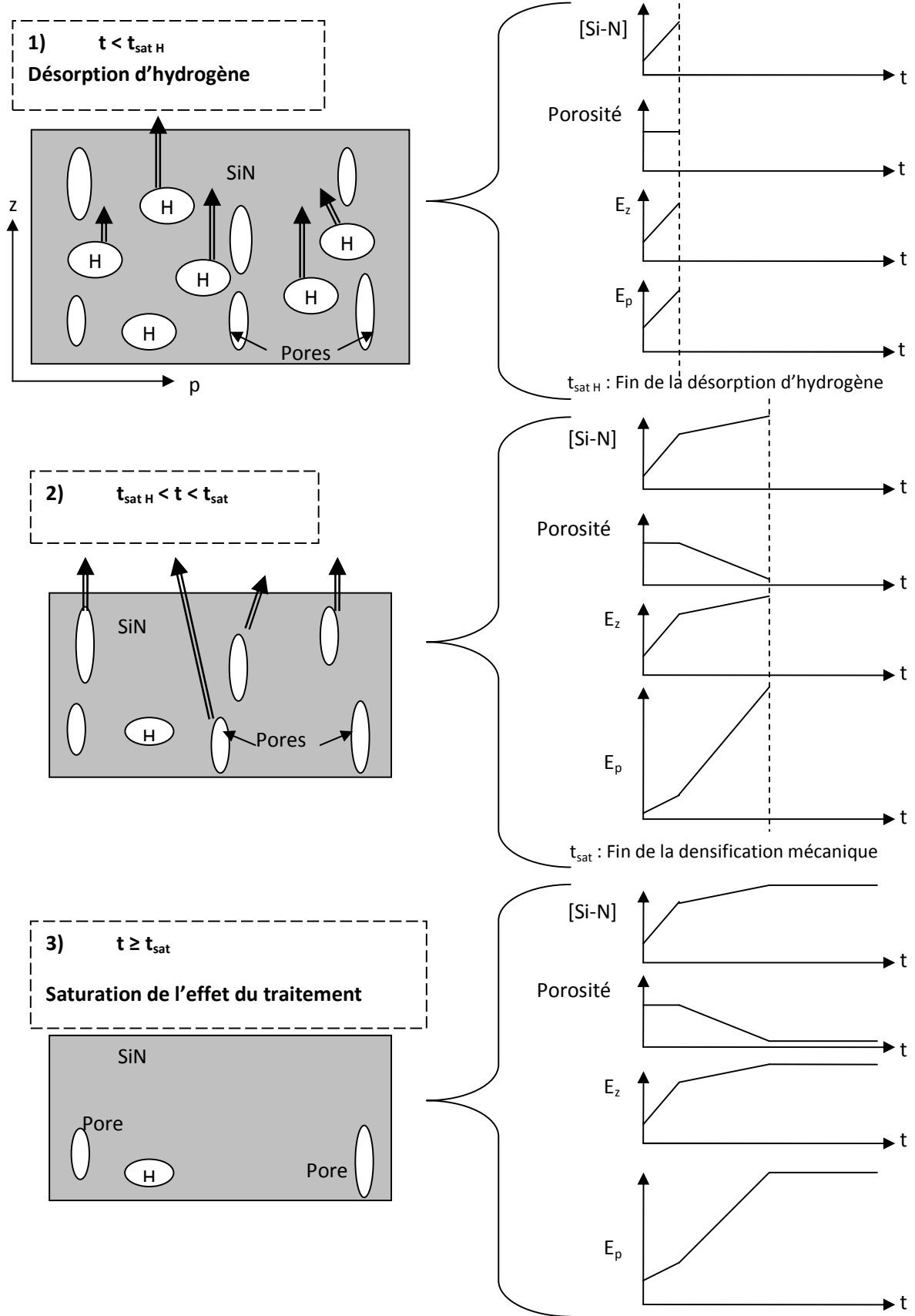


Figure V. 17 : Modèle mécano-chimique qualitatif du traitement plasma.

5.6 Conclusion : Chapitre 5

Ce chapitre a permis de compléter l'étude des films multicouches débutée au chapitre précédent en y ajoutant un aspect plus mécanique concernant les propriétés élastiques. Grâce à la combinaison des mesures par nanoindentation et par acoustique picoseconde il a été observé que ces films présentent un caractère isotrope transverse : le module élastique hors plan E_z est inférieur au module dans le plan E_p du film, le rapport E_z/E_p variant de 0,8 à 0,6 dans le cas des films étudiés ici.

Il semble en effet que la technique de dépôt en elle-même soit à l'origine d'une anisotropie probablement liée à :

- la présence de nano-pores de structure colonnaire ($E_z/E_p=0,83$ pour un film monocouche),
- la structure multicouche des films, présentant des interfaces mécaniquement différentes du matériau massif.

Le traitement plasma conduit par la suite à une augmentation de cette anisotropie mais seulement lors de sa deuxième phase de modification du film. Lors de la première étape du traitement plasma, correspondant à la désorption d'hydrogène, le degré d'isotropie des films ne change pas, infirmant donc l'hypothèse suivant laquelle la création de liaisons Si-N serait plus importante selon z . Il semble au contraire, à travers les évolutions conjointes de E_z et de E_p , que les liaisons se créent de façon équivalente dans les deux directions. Lors de la deuxième phase du traitement par contre, la disparition des pores conduit à une forte augmentation de E_p , E_z n'étant pas affecté par ce changement de structure. Ceci est à relier à une forme colonnaire des nano-pores découlant du procédé de dépôt.

Ce chapitre permet donc de finaliser l'étude des films multicouches en tension et de l'effet du traitement plasma sur ceux-ci à travers les relations entre structures chimiques (hydrogène, liaisons Si-N) et physiques (multicouche, pores) avec les propriétés du film (densité, modules élastiques et contrainte interne).

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette thèse a mis en évidence les effets des propriétés physico-chimiques sur le comportement mécanique des films SiN PECVD utilisés en tant que CESL. A travers l'étude du matériau lui-même et du traitement plasma, les relations entre contrainte dans le film et concentration en liaisons Si-N d'une part et entre teneur en hydrogène combinée à la porosité et module de Young d'autre part ont été mises en évidence.

Dans un premier temps, le Chapitre 3 permet de caractériser la composition du SiN en hydrogène (5 à 20 %) et en pores (10 à 20 %) à l'aide des techniques de caractérisation classiques (FTIR, micro-balance, ellipsométrie spectroscopique) détaillées dans le Chapitre 2. Ces propriétés sont utilisées pour étudier la capacité des modèles de la littérature (pour des matériaux SiN sans hydrogène), reliant le module de Young à la densité du film, à décrire nos observations expérimentales. Nous nous sommes attachés plus particulièrement dans le Chapitre 3 à compléter ces études puisque aucune d'entre elles ne modélise le comportement mécanique d'un matériau SiN comportant de l'hydrogène. L'application de ces modèles de la littérature à nos données permet de montrer que la présence d'hydrogène dans le film induit un comportement mécanique spécifique différent de la présence de pore, non négligeable et uniquement détectable sur le module de Young des films en tension (non visible pour les films en compression). Lorsque la concentration en hydrogène dans le film augmente, son module de Young diminue. Ces observations intégrées ensuite dans les modèles de la littérature ont mené à une modélisation complète du SiN étudié (hydrogène compris) en reliant le module de Young des films à leur densité.

Ensuite, le CESL étant utilisé pour augmenter les performances des transistors, un traitement plasma lui est appliqué séquentiellement, couche après couche (constituant ainsi un film multicouche), pour augmenter sa contrainte mécanique. Ce traitement effectué sur les films multicouches en tension est étudié dans le Chapitre 4 afin d'en comprendre plus précisément les mécanismes physiques et chimiques. Les observations des propriétés des films démontrent que ce traitement agit en deux temps, désorption d'hydrogène jusqu'à saturation puis diminution de la porosité. Ces deux effets ont pour conséquence une densification du réseau de liaisons Si-N dans le film, conduisant à une augmentation de sa densité bien sûr, mais également à une augmentation de sa contrainte interne en tension. L'étude de ce traitement plasma a conduit à la modélisation de la couche élémentaire par un bicouche composé d'une zone traitée et d'une zone non-traitée. Les propriétés de ces deux zones ont alors été déterminées pour chacun des films étudiés. De plus, dans le but de mieux cerner les réactions chimiques engendrées par le traitement plasma, une modélisation cinétique a été proposée. Celle-ci montre la corrélation entre la désorption

Conclusion générale

d'hydrogène et la création de liaisons Si-N, ainsi qu'avec l'augmentation de contrainte dans les films. Le Chapitre 4 démontre ainsi que les propriétés physico-chimiques des films multicouches en tension dépendent de deux facteurs, l'épaisseur des couches élémentaires et le temps de traitement plasma. En effet, si on diminue l'épaisseur de la couche élémentaire ou si on augmente le temps de traitement plasma, la couche sera proportionnellement plus traitée, résultant en une contrainte globale du film plus élevée qu'un film monocouche non traité.

Dans le Chapitre 4 nous avons observé les paramètres permettant une augmentation de la contrainte avec l'application d'un traitement plasma sur les films multicouches en tension. L'augmentation de cette contrainte permet donc d'augmenter les performances des transistors par la déformation de son canal. Cependant, l'efficacité du film dépend également de son module de Young. C'est pourquoi, dans le Chapitre 5, l'étude de ces films multicouches en tension est complétée par une approche mécanique. Lors de cette étude, la combinaison des mesures des propriétés mécaniques par nano indentation et par acoustique picoseconde (décrites dans le Chapitre 2) a permis de mettre en évidence le caractère isotrope transverse des films étudiés. L'application du modèle de Delafargue pour le calcul de module d'indentation combiné à la mesure du module hors plan (E_z) par acoustique picoseconde permet d'évaluer le module de Young dans le plan (E_p). Ceci permet l'observation de l'anisotropie en fonction du temps de traitement plasma et de l'épaisseur des couches élémentaires. Nous avons ensuite tenté de relier ces mesures aux propriétés physico-chimiques obtenues sur ces mêmes matériaux, afin d'appréhender les comportements mécano-chimiques des films multicouches en tension. Ainsi, nous avons constaté que lors du traitement, la création de liaisons Si-N s'effectue librement et uniformément dans toutes les directions. Comme constaté lors du Chapitre 4, l'évolution des propriétés du film lors du traitement plasma se déroule en deux étapes. Il en va de même pour l'anisotropie : dans une première phase, lorsque la désorption d'hydrogène s'effectue, l'anisotropie reste constante. Dans une deuxième étape, corrélée à la diminution de la porosité, E_p augmente fortement par rapport à E_z , résultant en un accroissement sensible de l'anisotropie. On postule alors que cette deuxième phase est due à une forme colonnaire des nanopores.

En résumé, cette thèse a permis de mieux comprendre le comportement physique, chimique et mécanique des films multicouches en tension lié au traitement plasma à travers les relations entre les propriétés physiques (multicouche, densité, porosité), chimiques (hydrogène, liaisons Si-N) et mécaniques (module de Young, contrainte interne).

Perspectives

Cette thèse, qui apporte un caractère nouveau sur l'étude mécanique des films minces de SiN en reliant la mécanique aux propriétés physico-chimiques, permet l'ouverture à différentes études plus poussées dans différents domaines.

Premièrement, les observations et calculs effectués dans le Chapitre 3 postulent la présence de nanopores et l'influence spécifique de l'hydrogène sur le comportement élastique des films SiN PECVD. Ces pores ne sont pas visibles par analyse TEM, ni par ellipsométrie porosimétrique. Pour valider notre hypothèse, il serait intéressant de mesurer avec précision cette nano porosité des films par une technique adaptée.

Nous avons également montré dans le Chapitre 4 que la diminution de la porosité commence au moment où la désorption d'hydrogène s'arrête. Le mécanisme responsable de cet enchaînement reste à étudier. De plus, le manque de temps ne nous a pas permis d'étudier et de modéliser l'évolution de la profondeur du traitement plasma en fonction du temps. Des expériences relativement simples combinées à la résolution couplée des équations chimiques de diffusion mèneraient à un modèle reliant le temps de traitement plasma à l'épaisseur de la zone traitée. Concrètement, il est également possible de raffiner le modèle chimique en considérant plusieurs réactions chimiques.

Les hypothèses sur l'anisotropie des films multicouches en tension nécessiterait quant à elle d'être approfondies, en étudiant notamment le procédé de dépôt et la structure du film en détail. On pourrait alors obtenir une compréhension physico-chimique de l'origine de l'anisotropie des films. Ces hypothèses (ainsi que l'utilisation du modèle de Delafargue) sont sûrement vérifiables par la mesure du module de Young dans le plan par : ondes acoustiques de surface, des micro-dispositifs, acoustique picoseconde transversale, blister test ou autre. Nous avons débuté des analyses de certains de nos films par onde acoustique (en collaboration avec l'IEMN) mais elles n'ont pas pu aboutir au terme de cette thèse.

Finalement, ce travail s'est avéré utile sur le plan industriel, dans le cadre du développement des films contraints des technologies CMOS 45/40nm, en production depuis quelques mois. Même si les couches finalement choisies sont basées sur un post-traitement effectué par traitement UV plutôt que plasma, plus efficace, les techniques de caractérisations mécaniques (nanoindentation de films SiN minces,

Conclusion générale

acoustique picoseconde) et les modèles cinétiques et mécaniques ont pu être transposés aisément à l'étude de cette nouvelle famille de films et participer à l'optimisation du procédé. Plus encore, ce travail constitue une base méthodologique pour l'étude et le développement des films contraints pour les nœuds technologiques 28 et 20nm en cours de développement. Dans cette démarche, notons en particulier que la connaissance précise des propriétés mécaniques des films de nitrure est essentielle à la réalisation de simulations mécaniques de ces effets permettant notamment de mesurer et d'optimiser l'impact de chacun des paramètres mécaniques (E_s , E_p , ν , σ et les propriétés du modèle bicouche) sur l'efficacité de la génération de contraintes dans le canal. Pour finir, ce type de simulation est encore plus essentiel dans le processus de détermination des modèles électriques qui sont utilisés par les designers de produits.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Références bibliographiques

[Alc97] Continuous measurement of load-penetration curves with spherical microindenters and the estimation of mechanical properties. *J. Alcala, A.E. Giannakopoulos, S Suresh, J. Mat. Res., Vol. 13, No. 5, 1997.*

[Bar75] Line force loadings on anisotropic half-spaces and wedges. *D.M. Barnett, J. Lothe, Physica Norvegica, Vol. 8, No. 1, 1975.*

[Bel08] Methods of producing PECVD SiN thin films with high compressive and tensile stress. *M. Belyansky, M. Chance, O. Gluschenkov, J. Kempisty, N. Klymko, A. Madan, A. Mallikarjunan, S. Molis, P. Ronsheim, Y. Wang, D. Yang, Y. Li, J. Vac. Sci. Technol., Vol. A 26(3), 2008.*

[Ben06] Etude des propriétés du nitrure de silicium PECVD et de sa stabilité thermique. Influence sur les dispositifs de la microélectronique. *D. Benoit, Thèse, Ecole polytechnique de Paris, 2006.*

[Bey08] Etude des diélectriques du pré métal et de leurs influences sur les dispositifs actifs *G. Beylier, Thèse, Institut Polytechnique de Grenoble, 2008.*

[Boe00] Hydrogen Loss Mechanism of Ammonia Rich Remote Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposited Silicon Nitride. *C. Boehme, Thèse de l'université de Caroline du Nord – USA, 2000.*

[Boe01] Dislocation reactions of hydrogen in remote PECVD SiN, *C. Boehme, G. Lucovsky, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 19(5), 2001.*

Références bibliographiques

[Bri99] Hydrogen role on the properties of amorphous silicon nitride. *F. de Brito Mota, J. F. Justo, A. Fazio, J. Appl. Phys., Vol. 86, No. 4, p. 1843-1847, 1999.*

[Bus88] Configurational statistics in a-Si_xN_yH_z alloys: a quantitative bonding analysis. *E. Bustarret, M. Bensouda, M. C. Habrard, J-C. Bruyère, S. Poulin, S. C. Gujrathi, Physical Review B, Vol. 38, No. 12, p. 8171-8184, 1988.*

[Cha05] Performance boost of scaled Si PMOS through novel SiGe stressor for HP CMOS, *D. Chanemougame, S. Monfray, F. Boeuf, A. Talbot, N. Loubet, F. Payet, V. Fiori, S. Orain, F. Leverd, D. Delille, B. Duriez, A. Souifi, D. Dutartre, T. Skotnicki, VLSI'05 Tech. Digest., p. 180-181, 2005.*

[Che03] Intrinsic stress generation and relation of plasma-enhanced chemical vapour deposited oxide during deposition and subsequent thermal cycling. *K.-S. Chen, X. Zhang, S.-Y. Lin, Thin Solid Films, Vol. 434, p. 190-202, 2003.*

[Chu00] Determination of mechanical film properties of a bilayer system due to elastic indentation measurement with a spherical indenter. *T. Chudoba, N. Schwarzer, F. Richter, U. Beck, Thin solid films, Vol. 377-378, p. 366-372, 2000.*

[Chu02] Steps towards a mechanical modeling of layered systems. *T. Chudoba, N. Schwarzer, F. Richter, Surface and coating technology, Vol. 154, p. 140-151, 2002.*

Références bibliographiques

[Chu04] Determination of mechanical properties of graded coatings using nanoindentation. *T. Chudoba, N. Schwarzer, V. Linss, F. Rinchter, Thin solid films, Vol. 469-470, p. 239-247, 2004.*

[Cla83] Characterization of thin plasma silicon-nitride layers. *W.A.P. Claassen, W.G.J.N. Valkenburg, A.E.T. Kuiper, Y. Tamminga, Proceedings of the 4th European Conference on Chemical Vapour Deposition, p. 199-205, 1983.*

[Del04] Explicit approximations of the indentation modulus of elastically orthotropic solids for conical indenters. *A. Delafargue, F-J. Ulm, International journal of solids and structures, Vol. 41, p. 7351-7360, 2004.*

[Doe86] A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments. *M.F. Doerner, W.D. Nix, Materials Research, Vol. 1, p. 601-609, 1986.*

[Doe88] Stresses and deformation processes in thin films on substrates, *M. F. Doerner, W. D. Nix, Critical Review in Solid state and Material Science, Vol. 14, 1988.*

[Dra08] SUN - Visual Numerics Wave-Java Server, Material characterization, <http://www.jwave.vt.edu/crcd/batra/lectures/esmmse4984/node6.html> . N. Drakos, Computer Based Learning Unit, University of Leeds, réf. du 03/11/08.

Références bibliographiques

[Dur04] Gate stack optimization for 65 nm CMOS low power and high performance platform, *B. Duriez, B. Tavel, F. Boeuf, M. T. Basso, Y. Laplanche, C. Ortolland, D. Reber, R. Wacquant, P. Morin, D. Lenoble, R. Palla, M. Bidaud, D. Barge, C. Dachs, H. Brut, D. Roy, M. Marin, F. Payet, N. Cagnat, R. Difrenza, K. Rochereau, M. Denais, P. Stolk, M. Woo, F. Arnaud, IEDM'04 Tech. Digest., p. 847-851, 2004.*

[eFu08] engineering Fundamentals, Transversely Isotropic Materials, http://www.efunda.com/formulae/solid_mechanics/mat_mechanics/hooke_iso_transverse.cfm . eFunda, réf. du 03/11/08.

[Fis00] A review of analysis method for sub-micron indentation testing. *A.C. Fisher-Cripps, Vacuum, Vol. 58, p. 569-585, 2000.*

[Fla02] Nondestructive stiffness and density characterization of porous low-k films by surface acoustic wave spectroscopy. *C.M Flannery, M.R. Baklanov, Interconnect Technology Conference, Proceedings of the IEEE 2002 International, p. 233-235, 2002.*

[GDR04] GDR 2449 département STIC et formation permanente du CNRS. *Couches minces de Carbone Amorphe et Nanostructuré : Synthèse, caractérisation et Applications, Ecole thématique, 2004.*

[Gha03] A 90nm high volume manufacturing logic technology featuring novel 45nm gate length strained silicon CMOS transistors, *T. Ghani, M. Armstrong, C. Auth, M. Bost, P. Charvat, G. Glass, T. Hoffmann, K. Johnson, C. Kenyon, J. Klaus, B. McIntyre, K. Mistry, A. Murthy, J. Sandford, M. Silberstein, S. Sivakumar, P. Smith, K. Zawadzki, S. Thompson, M. Bohr, IEDM'03 Tech. Digest., 2003.*

Références bibliographiques

[Got04] Technology booster using strain-enhancing laminated SiN for 65nm node HP MPUs. *K. Goto, S. Satoh, H. Ohta, et al., Tech. Dig. -Int. Electron Device Meet., Vol. 209, 2004.*

[Gra89] Picosecond ultrasonics. *H.T. Grahn, H.J. Maris, J. Tauc, IEEE Journal of quantum physics, Vol. 25, No. 12, 1989.*

[Gui04] Evaluation of strain-induced mobility variation in TiN metal gate SOI n-MOSFETs, *T. Guillaume, M. Mouis, S. Maitrejean, A. Poncet, M. Vinet, S. Deleonibus, ESSDERC'04 Tech. Digest., p. 393-396, 2004.*

[Han06] Determination hardness of thin films in elastically mismatched film-on-substrate systems using nanoindentation. *S. M. Han, R. Saha, W. D. Nix, Acta Materialia, Vol. 54, p. 1571-1581, 2006.*

[Han92] The elastic field for conical indentation including sliding friction for transverse isotropy. *Hanson M.T., J. Appl. Mech., Vol. 59, p. S123-S130, 1992.*

[Her00] Progress in determination of the area function of indenters used for nanoindentation. *K. Hermann, N.M. Jennett, W. Wegener, J. Meneve, K. Hasche, R. Seemann, Thin solid films, Vol. 377-378, p. 394-400, 2000.*

[Hof66] Physics of thin films 3. *R.W. Hoffman, Academic Press, New York, p. 211-273, 1966.*

Références bibliographiques

[Hua06] Effect of deposition conditions on mechanical properties of low-temperature PECVD silicon nitride films. *H. Huanga, K.J. Winchester, A. Suvorova, B.R. Lawne, Y. Liud, X.Z. Hud, J.M. Dell, L. Faraone, Materials Science and Engineering, A, Vol. 435–436, p. 453–459, 2006.*

[Hug03] Stress stability of PECVD silicon nitride during device fabrication, *M.P. Hughey, R.F. Cook, Mat. Res. Soc. Proc., Vol. 766, 2003.*

[Hug04a] Irreversible tensile stress in PECVD silicon nitride films, *M.P. Hughey, R.F. Cook, Mat. Res. Soc. Proc., Vol. 795, 2003.*

[Hug04b] Massive stress changes in plasma-enhanced CVD silicon nitride films on thermal cycling. *M.P. Hughey, R.F. Cook, Thin Solid Film, Vol. 460, Issues 1-2, p. 7-16, 2004.*

[Ito00] Mechanical stress effect of etch-stop nitride and its impact on deep submicron transistor design. *S. Ito et al., Electron Devices Meeting, IEDM Technical Digest, p. 247-250, 2000.*

[Jel96] Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region. *G. E. Jellison, Jr, F. A. Modine, Applied Physics Letters, Vol. 69, No. 3, p. 371-373, 1996.*

[Jon77] The development of strength in reaction sintered silicon nitride. *B.F. Jones, K.C. Pitman, M.W. Lindley, Journal of material science, Vol. 12, p. 563-576, 1977.*

Références bibliographiques

[Jun04] Evaluation of elastic modulus and hardness of thin films by nanoindentation. *Y-G Jung, B.R. Lawn, M. Martyniuk, H. Huang, X.Z. Hu, J. Mater. Res., Vol. 19, No. 10, 2004.*

[Jur99] Study on Enhanced Performance in nMOSFETs on Strained Silicon, *M. Jurczak, T. Skotnicki, G. Ricci, Y. Campidelli, C. Hernandez et D. Bensahel, ESSDERC'99 Tech. Digest., p. 304-307, 1999.*

[Kes06] Semi-ellipse method for accounting for the pile-up contact area during nanoindentation with the Berkovich indenter. *K. Kese, Z.C. Li, Scripta Materialia 55, p. 699-702, 2006.*

[Kie90] Semiconductor International. *A. Kiersmasz, K. Beekman, ed. de juin 1990.*

[Kin87] Elastic analysis of some punches problems for a layered medium. *R.B. King, Int. J. Solids Struct., Vol. 23, N° 12, p. 1657-1664, 1987.*

[Kla02] Supplément au guide pratique du logiciel OLSA. *KLA-TENCOR, 2002.*

[Kna98] Finite element modelling of nanoindentation for evaluating mechanical properties of MEMS. *J.A. Knapp, D.M. Follstaedt, S.M. Myers, J.C. Barbour, T.A. Friedmann, J.W. Ager, O.R. Monteiro, I.G. Brown, Surface & Coatings Technology, Vol. 103-104, p. 268-275, 1998.*

[Lan78] The hydrogen content of plasma-deposited silicon nitride. *W. A. Lanford, M. J. Rand, Journal of Applied Physics, Vol. 49, No. 4, p. 2473-2477, 1978.*

Références bibliographiques

- [LeD99] Etudes des contraintes mécaniques dans les édifices d'interconnexions d'un procédé submicronique. *P. Le Duc, Thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille, 1999.*
- [Mac50] The elastic constants of a solid containing spherical holes. *J.K. Mackenzie, Proceedings of the physical society, section B, Vol. 63, No. 1, p. 2-11, 1950.*
- [Mar01] Study of the mechanical properties of tetrahedral amorphous carbon films by nanoindentation and nanowear measurements. *E. Martinez, J.L. Andujar, M.C. Polo, J. Esteve, J. Robertson, W.I. Milne, Diamond and Related Materials, Vol. 10, p. 145-152, 2001.*
- [Mar05] Determination of mechanical properties of silicon nitride thin films using nanoindentation. *M. Martyniuk, J. Antoszewski, B.A. Walmsley, C.A. Musca, J.M. Dell, Y-G. Jung, B.R. Lawn, H. Huang, L. Faraone, Proc. of SPIE, Vol. 5798, 2005.*
- [Mas07] Process optimization of UV curing for ultra low-k dielectrics and high stress SiN liners. *M. Mastuura, K. Goto, S. Hashii, N. Miura, Y. Miyagawa, T. Murata, Y. Tsunemine, K. Asai, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 990, p. 79-84, 2007.*
- [Maz04] Anisotropic elastic properties of low-k dielectric materials. *A.A. Maznev, A. Mazurenko, G. Alper, C.J.L. Moore, M. Gostein, M.T. Schulberg, R. Humayun, A. Sengupta, J.-N. Sun, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 812, 2004.*
- [Men97] Determination of elastic modulus of thin layers using nanoindentation. *J. Mencik, D. Munz, E. Quandt, and E.R. Weppelmann, J. Mater. Res., Vol. 12, No. 9, p. 2475-2484, 1997.*

Références bibliographiques

[Mog02] Determination of Young's modulus of porous low-k films by ellipsometric porosimetry. K.P. Mogilnikov, M.R. Baklanov, *Electrochemical and solid-state letters*, Vol. 5, No. 12, 2002.

[Moh05] Mobility enhancement. N. Mohta, S.E. Thompson, *IEEE circuits & devices magazine*, Vol. 21, Issue 5, p. 18-23, 2005.

[Mon05] Silicidation Induced Strain Phenomena in TOtally Silicided (TOSI) Gate Transistors, A. Mondot, M. Müller, D. Aimé, B. Froment, F. Cacho, A. Talbot, F. Leverd, M. Rivoire, Y. Morand, S. Descombes, P. Besson, A. Toffoli, S. Pokrant, T. Skotnicki, *ESSDERC'05 Tech. Digest.*, 2005.

[Mor95] Hydrogen content of amorphous PECVD SiN films by infrared spectroscopy and hydrogen scattering results, G. Morello, *J. of Non-Crystalline Solids*, Vol. 187, p. 308-312, 1995.

[Mur02] Comparison of techniques to characterise the density, porosity and elastic modulus of porous low-k SiO₂ xerogel films. C. Murraya, C. Flannery, I. Streitera, S. E. Schulz, , a, M. R. Baklanov, K. P. Mogilnikov, C. Himcinschie, M. Friedriche, D. R. T. Zahne and T. Gessner, *Microelectronic Engineering*, Vo. 60, Issues 1-2, p. 133-141, 2002.

[Myi07] Local Bonding Structure of High-Stress Silicon Nitride Film Modified by UV Curing for Strained Silicon Technology beyond 45nm Node SoC Devices. Y. Miyagawa, T. Murata, Y. Nishida, T. Nakai, A. Uedono, N. Hattori, M. Matsuura, K. asai, M. YONEDA, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 46, No. 4B, p. 1984–1988, 2007.

Références bibliographiques

[Nix89] Mechanical properties of thin films, *W. D. Nix, Metallurgical and Material Transactions A, Vol. 20, N° 11, p. 2217-2245, 1989*

[Nus72] Causality and Dispersion Relations. *H. M. Nussenzveig, Academic New York, 1972.*

[Ohr01] Material science of thin films, *M. Ohring, Deposition and structure, Second edition, Chap. 9, p. 514, 2001*

[Oli04] Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation : Advances in understanding and refinements to methodology. *W.C Oliver, G.M. Pharr, J. Mat. Res., Vol. 19, No. 1, 2004.*

[Oli92] An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *W.C. Oliver, G.M. Pharr, Materials Research Society, Vol.7, No. 6, p.1564-1583, 1992.*

[Ols04] Design, fabrication and characterisation of strained Si/SiGe MOS transistors. *S. H. Olsen, K. S. K. Kwa, L. S. Driscoll, S. Chattopadhyay et A. G. O'Neill, IEE Proc. - Ciccuits Devices Syst., Vom. 151, No. 5, p. 431-437 2004.*

[Ome96] Structure, mechanical properties, and thermal transport in microporous silicon nitride via parallel molecular dynamics. *A. Omeltchenko, A. Nakano, R.K. Kalia, P. Vashishta, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 408, p. 175-180, 1996.*

Références bibliographiques

[Ort04] Electrical characterization and mechanical modeling of process induced strain in 65 nm CMOS technology, *C. Ortolland, S. Orain, J. Rosa, P. Morin, F. Arnaud, M. Woo, A. Poncet, P. Stolk, ESSDERC'04 Tech. Digest., p. 137-140, 2004.*

[Ota02] Novel locally strained channel technique for high performance 55nm CMOS, *K. Ota, K. Sugihara, H. Sayama, T. Uchida, H. Oda, T. Eimori, H. Morimoto, Y. Inoue, IEDM'02 Tech. Digest., 2002.*

[Pay06] Modélisation et intégration de transistors a canal de silicium contraint pour les nœuds technologiques CMOS 45nm et en deçà. *F. Payet, Thèse, l'Ecole Nationale Supérieure de Physique de Marseille, 2006.*

[Pel05] Etude de la formation du bourrelet autour des empreintes de nanoindentation. *H. Pelletier, Matériaux et techniques, Vol. 93, p. 229-247, 2005.*

[Pid04] S.Pidin, T.Mori, R.Nakamura, T.Saiki, R.Tanabe, S.Satoh, M.Kase, K.Hashimoto, and T.Sugii, *Symp. VLSI Tech. Dig. of Technical Papers, p. 54-55, 2004.*

[Rim98] Transconductance enhancement in deep submicron strained Si. *K. Rim, J. L. Hoyt et J. F. Gibbons, IEDM'98 Tech. Digest., p. 707, 1998.*

[Rim00] Fabrication and analysis of deep submicron strained-Si nMOSFET's. *K. Rim, J. L. Hoyt et J. F. Gibbons, IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. 47, No. 7, p. 1406-1415, 2000.*

Références bibliographiques

[Rob94] Defects and hydrogen in amorphous silicon nitride. *J. Robertson, Philosophical Magazine B, Vol. 69, No. 2, p. 307-326, 1994.*

[Roy07] Cross-sectional nanoindentation for copper adhesion characterisation in blanket and patterned interconnect structures : experiments and three-dimensional FEM modeling. *S. Roy, E. Darque-Certti, E. Felder, H. Monchoix, Int Fract, Vol. 144, p. 21-33, 2007.*

[Sah02] Effect on the substrate on the determination of the film mechanical properties by nanoindentation. *R. Saha, W. D. Nix, Acta Materialia, Vol. 50, p. 23-38, 2002.*

[Sah02] Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation. *R. Saha, W. D. Nix, Acta Materialia, Vol. 50, p. 23-38, 2002.*

[Sai03] Thermal expansion and atomic structure of amorphous silicon nitride thin films. *Y. Saito, T. Kagiya, S. Nakajima, J. Appl. Phys, Vol. 42, p. 1175-1177, 2003.*

[Sai03] Thermal Expansion and Atomic Structure of Amorphous Silicon Nitride Thin Films. *Y. Saito, T. Kagiya, S. Nakajima, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 42, p. L 1175–L 1177, Part 2, No. 10A, 2003.*

[Sha04] Investigation of the mechanical properties of thin films by nanoindentation, considering the effects of thickness and different coating-substrate combinations. *C. Shaohua, L. Lei, W. Tzuchiang, Surface & Coatings Technology, Vol. 191, Issue 1, p. 25-32 2004.*

Références bibliographiques

[Shi01] Local mechanical-stress control (LMC): a new technique for for CMOS-performance enhancement, A. Shimizu, K. Hachimine, N. Ohki, H. Ohta, M. Koguchi, Y. Nonaka, H. Sato, F. Ootsuka, *IEDM'01 Tech. Digest.*, 2001.

[Sho98] Advanced Semiconductor Fabrication Handbook. L. Shon-Roy, A. Wiesnoky, R. Zorich, ed. par Williams Phillips, 1998.

[Soh04] Chemical structure of low-temperature plasma deposited silicon nitride thin films. M.T.K. Soh, N. Savvides, C.A. Musca, J.M. Dell, L. Faraone, *Devices and process technologies for MEMS, microelectronics and photonics III, Proceedings of SPIE, Vol. 5276*, 2004.

[Sta92] Mechanical Stress of CVD - Dielectrics. *Journal of Electrochemical Society, Vol. 139, No. 12*, p. 3669-3674, 1992.

[Sto09] The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis, G. G. Stoney, *Proceeding of the Royal Society A, Vol. 82*, p. 172, 1909.

[Sug02] Performance enhancement of strained-Si MOSFETs fabricated on a chemical-mechanicalpolished SiGe substrate. N. Sugii, D. Hisamoto, K. Washio, N. Yokoyama et S. Kimura, *IEEE Trans. Electron Devices, Vol. 49, No. 12*, p. 2237-2243, 2002.

[Swa01] Indentation of elastically anisotropic half-spaces by cones and parabolae of revolution. J.G. Swadener and G.M. Pharr, *Philosophical Magazine A, Vol. 81, No. 2*, p. 447-466, 2001.

Références bibliographiques

[Sze81] Physics of Semiconductor Devices. *S.M. Sze, ed. par John Wiley & Sons, 1981.*

[Tauc66] Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *J. C. Tauc, R. Grigorovici, A. Vanacu, Physica Status Solidi. Vol. 15, Issue 2, p. 627-637, 1966.*

[Ter91] Structural properties of sp³-bonded hydrogenated amorphous carbon. *J. Tersoff, Physical Review B, Vol. 44, No. 21, p. 12039-10242, 1991.*

[Thu04] Stress hysteresis and mechanical properties of plasma-enhanced chemical vapour deposited dielectric. *J. Thurn, R.F. Cook, M. Kamarajugadda, S.P. Bozeman, L.C. Stearns, J. Appl. Phys, Vol. 85, No. 3, 2004.*

[Tom99] Spectroscopic ellipsometry and reflectometry: a user's guide. *H. G. Tompkins, ed. par John Wiley & Sons, 1999.*

[Tsu98] Substrate effects on nanoindentation mechanical property measurement of soft films on hard substrates. *T. Y. Tsui, G.M. Pharr, J. Mat. Res., Vol. 14, No. 1, 1998.*

[Ver07] High-density silicon nitride deposited at low substrate temperature with high deposition rate using hot wire chemical vapour deposition. *V. Verlaan, R. Bakker, C.H.M. van der Werf, Z.S. Houweling, Y. Mai, J.K. Rath, R.E.I. Schropp, Surface & Coatings Technology, Vol. 201, N° 22-23, p. 9285-9288, 2007.*

Références bibliographiques

[Vla94] Measuring the elastic properties of anisotropic materials by means of indentation experiments. *J.J. Vlassak and W.D. Nix, J. Mech. Phys. Solids, Vol. 42, Issue 8, p. 1223-1245, 1994.*

[Wal05] Effects of deposition temperature on the mechanical and physical properties of silicon nitride thin films. *B.A. Walmsley, Y. Liu, M.B. Bush, K.J. Winshester, M. Martyniuk, J.M. Dell, L. Faraone, Journal of applied physics, Vol. 98, 2005.*

[Wel92] NMOS and PMOS transistors fabricated in strained silicon/relaxed, *J. Welser, J. L. Hoyt et J. F. Gibbons, IEDM'02 Tech. Digest., 1992.*

[Wil66] Hertzian contact of anisotropic bodies. *J.R. Willis, J. Mech. Phys. Solids, Vol. 14, Issue 3, p. 163-176, 1966.*

[Xia02] A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications. *L. Xiaodong, B. Bharat, Materials Characterization, Vol. 48, p. 11-36, 2002.*

[Yan08] Mechanical properties measurement of PECVD SiN after rapid thermal annealing using nanoindentation technique. *H.-Y. Yan, K.-S. Ou, K.-S. Chen, Strain, Vol. 44, p. 259-266, 2008.*

[Yen03] Microstructure and properties of ultrathin amorphous silicon nitride protective coating. *B.K. Yen, R.L. White, R.J. Waltman, Qing Dai, D.C. Miller, A.J. Kellock, B. Marchon, P.H. Kasai, M.F. Toney, B.R. York, Hong Deng, Qi-Fan Xiao, V. Raman, Journal of Vacuum Science & Technology A (Vacuum, Surfaces, and Films), Vol. 21, N° 6, p. 1895-1904, 2003.*

[Yin90] Optical dielectric function and infrared absorption of hydrogenated amorphous silicon nitride films: experimental results and effective-medium-approximation analysis. *Z. Yin, F. W. Smith, Physical Review B, Vol. 42, No. 6, p. 3666-3675, 1990.*

Résumé

Cette étude porte sur la caractérisation physique, chimique et mécanique de films minces de nitrure de silicium. Ces films sont utilisés pour accroître les performances des transistors en induisant une déformation dans le canal. Pour ce faire les films sont fortement contraints par les conditions de dépôts. Pour améliorer encore plus les performances des transistors, la contrainte du film a été augmentée en utilisant des films multicouches avec traitement plasma. Ce traitement engendre une désorption d'hydrogène permettant la recombinaison de nouvelles liaisons Si-N, conduisant à l'augmentation de la contrainte. Lors de cette première phase de densification, on constate par ailleurs que le module de Young augmente aussi bien dans plan que hors-plan. Ensuite, si le traitement se prolonge, la désorption s'arrête et on constate une deuxième phase au cours de laquelle la porosité du film diminue fortement. Cette diminution semble corrélée à l'accroissement supérieur du module de Young dans le plan par rapport à celui hors-plan, conduisant à une anisotropie du film. On suppose donc que les pores sont de forme colonnaire dans la direction hors-plan.

Mots clés : Nitrure de silicium, hydrogène, contrainte, module de Young, anisotropie, traitement plasma, film multicouche, nanoindentation, acoustique picoseconde.

Abstract

This study relates to the physical, chemical and mechanical characterization of silicon nitride thin film. These films are used to increase the performances of the transistors by inducing a strain into the channel. With this intention the films are strongly stressed by the depositions conditions. To improve even more the performances of the transistors, the film stress was increased by using multi-layer films with plasma treatment. This treatment generates a hydrogen desorption allowing the recombination of new Si-N links, leading to a stress increase. At the time of this first phase of densification, one notes in addition that the Young's modulus increases as well as in plan as out-of plan. Then, if the treatment is prolonged, desorption stops and one notes a second phase during which the porosity of film strongly decreases. This reduction seems correlated with the higher increase in the Young's modulus in the plan compared to that out-of plan, leading to film anisotropy. It is thus supposed that the pores are column-like form in the direction out-of plan.

Key words: Silicon nitride, hydrogen, stress, Young's modulus, anisotropy, plasma treatment, multi-layer film, nanoindentation, picosecond acoustics.