



**HAL**  
open science

# Caractérisation de la nano-porosité de couches minces de nitrure de silicium. Une approche multi-échelles

Thomas Barrès

► **To cite this version:**

Thomas Barrès. Caractérisation de la nano-porosité de couches minces de nitrure de silicium. Une approche multi-échelles. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017. Français. NNT : 2017PA066407 . tel-01759351

**HAL Id: tel-01759351**

**<https://theses.hal.science/tel-01759351>**

Submitted on 5 Apr 2018

**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.

# UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Ecole doctorale 397 – Physique et Chimie des matériaux

## Caractérisation de la nano-porosité de couches minces de nitrure de silicium

*Une approche multi-échelles*

Par Thomas BARRES

Thèse de doctorat de Physique

Dirigée par Odile Stephan et Hervé Montigaud

Soutenance publique prévue le 28/11/2017

Devant un jury composé de :

<b>Marco Musiani</b>	Directeur de recherche <i>ICMATE - CNR</i>	– Rapporteur
<b>Karine Masenelli-Varlot</b>	Professeur <i>Mateis - INSA Lyon</i>	– Rapporteur
<b>Philippe Barboux</b>	Professeur <i>IRCP - Chimie ParisTech</i>	– Examineur
<b>Valerie Potin</b>	Maître de Conférences <i>ICB - Université Bourgogne</i>	– Examineur
<b>Ian Vickridge</b>	Directeur de Recherche <i>INSP - CNRS</i>	– Examineur
<b>Odile Stephan</b>	Professeur <i>LPS - Université Paris-Sud</i>	– Directrice de thèse
<b>Hervé Montigaud</b>	Ingénieur <i>SVI - Saint-Gobain Recherche</i>	– Directeur de thèse
<b>Bernard Tribollet</b>	Directeur de Recherche Emérite <i>LISE – Université Pierre et Marie Curie</i>	– Invité
<b>Mickael Boinet</b>	Ingénieur <i>NRDC - Saint-Gobain</i>	– Invité





# Sommaire

Sommaire .....	1
Liste des abréviations .....	4
Introduction.....	5
Introduction générale .....	6
1 Couches minces diélectriques : état de l'art et contexte .....	11
Introduction du chapitre.....	12
1.1 Couches minces diélectriques.....	13
1.2 Porosité de couches minces diélectriques.....	16
1.3 Couches diélectriques pour les applications verrières.....	19
1.4 Couches minces de nitrure de silicium .....	22
Bilan du chapitre .....	28
2 Dépôt de couches .....	29
Introduction du chapitre.....	30
2.1 Dépôt par pulvérisation cathodique magnétron.....	31
2.2 Configurations de dépôt utilisées .....	36
2.3 Composition du plasma pendant le dépôt.....	40
2.4 Nature et préparation des échantillons .....	42
2.5 Propriétés physico-chimiques de la couche.....	47
2.5.1 Détermination de la composition .....	47
2.5.2 Etude de la microstructure de la surface.....	54
2.5.3 Evaluation de l'épaisseur de la couche .....	56
2.5.4 Evaluation de la densité de la couche par réflectométrie X.....	57
2.5.5 Evaluation du niveau de contrainte intrinsèque de la couche.....	58
2.5.6 Caractérisation optique .....	59
Bilan du chapitre .....	60
3 Caractérisation par TEM d'une couche de SiNx :Al «représentative».....	61
Introduction du chapitre.....	62
3.1 Principe de formation de l'image en TEM/STEM .....	63
3.1.1 Interaction électron-matière .....	63
3.1.2 Les principaux éléments constituant un TEM/STEM .....	64
3.1.3 Différences entre TEM et STEM .....	68
3.1.4 Le mode champ clair en microscopie électronique en transmission / TEM BF..	69
3.1.5 STEM HAADF .....	72
3.1.6 STEM EELS.....	76
3.2 Application à l'étude d'une couche SiNx :Al .....	79
3.2.1 Microstructure de la couche (TEM BF) .....	79
3.2.2 Quantification de la porosité (STEM HAADF).....	80
3.2.3 Composition locale.....	90
Bilan du chapitre .....	98
4 Caractérisation par EIS d'une couche de SiNx :Al «représentative».....	99

Introduction du chapitre.....	100
4.1 Etude électrochimique d'une couche mince .....	101
4.1.1 Techniques d'analyse électrochimiques et applications.....	101
4.1.2 La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) .....	103
4.1.3 EIS sur revêtement poreux .....	106
4.1.4 Modélisation de l'impédance de couches minces : théorie .....	110
4.2 Méthodes électrochimiques : système expérimental et substrat .....	113
4.2.1 Système expérimental .....	113
4.2.2 Choix du substrat-électrode.....	115
4.2.3 Caractérisation des propriétés électrochimiques de l'électrode d'or.....	121
4.3 Caractérisation de la couche « représentative » par EIS.....	124
4.3.1 Mesures et Modélisation de l'impédance .....	124
4.3.2 Quantification de la porosité traversante.....	128
4.3.3 Description de la porosité non traversante .....	130
4.3.4 Optimisation des conditions de mesures et incertitudes.....	131
4.3.5 Etude de l'impédance faradique .....	138
Bilan du chapitre .....	143
5 Modification de la microstructure de la couche .....	145
Introduction du chapitre.....	146
5.1 Variation de l'épaisseur déposée.....	147
5.1.1 Distribution des pores dans l'épaisseur des couches.....	147
5.1.2 Evolution de la morphologie des pores en fonction de l'épaisseur déposée .....	149
5.1.3 Investigation par TEM champ clair en vue plane et AFM après abrasion .....	156
5.1.4 Accessibilité des pores et porosité traversante .....	161
5.1.5 Utilisation de l'oxygène comme marqueur de la porosité de la couche.....	163
5.1.6 Bilan du paragraphe .....	171
5.2 Variation de la pression de dépôt .....	175
5.2.1 Impact d'une variation de la pression de dépôt sur les contraintes intrinsèque de la couche .....	176
5.2.2 Etude par microscopie électronique en transmission.....	176
5.2.3 Etude par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique.....	182
5.2.4 Bilan .....	191
5.3 Variation du taux de nitruration .....	194
5.3.1 Impact sur la morphologie des pores et la composition locale .....	195
5.3.2 Impact sur la porosité traversante et la connectivité des pores .....	197
5.4 Influence de la sous-couche de croissance sur la microstructure de la couche SiNx :Al.....	200
5.4.1 Investigation par STEM .....	201
5.4.2 Analyse par SIE .....	204
Bilan : modification des pores dans les couches de SiNx :Al : densité, diamètre et accessibilité.....	208
Conclusions et Perspectives.....	213
Conclusions.....	214
Rappels des objectifs.....	214

Une approche complémentaire : couplage TEM/EIS .....	214
Caractérisation d'une couche de SiNx :Al « représentative ».....	215
Evolution de la porosité de la couche en fonction des paramètres de dépôt .....	216
Perspectives .....	218
Vers un modèle d'impédance de couches poreuses plus explicite.....	218
Détermination de la structure de la couche de contraste homogène en STEM HAADF .....	221
Mécanismes de croissance.....	222
Traceurs de la morphologie des pores .....	223
Etude de la diffusion d'oxygène.....	226
Amélioration des propriétés barrières des couches de nitrure de silicium .....	229
Bibliographie .....	233
Table des illustrations .....	239
Table des tableaux .....	250
Liste des publications et communications .....	251
Publications .....	251
Communications .....	251

## Liste des abréviations

PECVD – *Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition* / Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma

CVD (et Cat-CVD) – *Chemical Vapor Deposition (Catalysed-CVD)* / Dépôt chimique en phase vapeur (CVD catalysé)

PVD – *Physical Vapor Deposition* / Dépôt physique en phase vapeur

PALS – *Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy* / Spectroscopie de temps de vie des positrons

TEM, STEM – *Transmission Electron Microscopy, Scanning Transmission Electron Microscopy* / Microscopie électronique en transmission, Microscopie électronique à balayage en transmission

BF – *Bright Field* / Champ clair

HAADF – *High-Angle Annular Dark-Field* / Champ sombre annulaire à grand angle

FIB – *Focused Ion Beam* / Faisceau ionique focalisé

AFM – *Atomic Force Microscopy* / Microscopie à force atomique

XRR – *X-Ray Reflectometry* / Réflectométrie des rayons X

XPS – *X-ray Photoelectron Spectrometry* / Spectrométrie photoélectronique X

SIMS-TOF – *Secondary Ion Mass Spectrometry Time Of Flight* / Spectrométrie de masse à ionisation secondaire à temps de vol

RBS – *Rutherford Backscattering Spectrometry* / Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford

ERDA – *Elastic Recoil Detection Analysis* / Détection par recul élastique

VASE – *Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry* / Ellipsométrie spectroscopique à angle variable

RMS – *Root Mean Square* / Valeur efficace

EELS – *Electron Energy Loss Spectroscopy* / Spectroscopie de perte d'énergie des électrons

FEG – *Field Emission Gun* / Canon à effet de champ

CCD – *Charge-Coupled Device* / Dispositif à transfert de charges

PCA – *Principal Component Analysis* / Analyse en composantes principales

CV – *Cyclic Voltammetry* / Voltammétrie cyclique

EIS – *Electrochemical Impedance Spectroscopy* / Spectroscopie d'impédance électrochimique

CPE – *Constant Phase Element* / Élément à phase constante

GDOES – *Glow-Discharge Optical Emission Spectroscopy* / Spectroscopie à décharge lumineuse

SEM – *Scanning Electron Microscopy* / Microscopie électronique à balayage

# Introduction



## Introduction générale

La Compagnie Saint-Gobain est une entreprise française fondée en 1665 par Jean-Baptiste Colbert sous le nom de Manufacture royale des glaces. Historiquement centrées sur le vitrage, les activités de Saint-Gobain ont évolué pour proposer des solutions durables et écologiques pour l'habitat d'aujourd'hui.

L'isolation thermique représente un des piliers majeurs dans la réalisation d'habitats respectueux de l'environnement. Or, le vitrage s'il est composé d'une simple feuille de verre représente une des premières sources de déperdition énergétique. Combiné à un double vitrage, les solutions dites à contrôle solaire ou de basse émissivité permettent d'améliorer l'isolation de l'habitation par le vitrage en réfléchissant une partie du rayonnement infrarouge incident. Ce type de vitrage est en réalité composé d'un empilement de nombreuses couches minces dont l'épaisseur varie de la fraction de nanomètre à quelques dizaines de nanomètres déposé sur le verre. Une ou plusieurs couches d'argent sont incluses dans cet empilement et possède un rôle majeur dans la réflexion du rayonnement infrarouge. Différentes couches diélectriques encapsulent ces couches d'argent. Une fonction de ces couches diélectriques est d'agir comme couche barrière afin d'empêcher la diffusion d'espèces susceptibles de dégrader les propriétés de la couche d'argent et par voie de conséquence les performances du vitrage.

Cet exemple illustre une des applications des couches minces diélectriques mais ces dernières sont également utilisées dans de nombreux autres cas au sein de l'industrie verrière tels que les produits antireflets mettant à profit les propriétés optiques de ces couches.

Parmi les différentes natures de couches déposées au sein des empilements produits par Saint-Gobain, le nitrure de silicium est souvent retenu pour ses propriétés optiques, mécaniques et barrières à la diffusion d'espèces oxygénées, soufrées ou de certains alcalins. Le dépôt du nitrure de silicium, comme la plupart des produits fonctionnalisés de l'industrie verrière, est déposé par pulvérisation cathodique magnétron. Ce procédé de dépôt par voie physique est compatible avec de grandes surfaces (jusqu'à  $6 \times 3.2 \text{ m}^2$ ) et assez versatile.

Cependant, les couches minces de nitrure de silicium déposées par cette technique ne sont pas exemptes de défauts. Des pores nanométriques peuvent en effet être observés au sein de ces couches. Cette porosité a fait l'objet d'observations par microscopie en champ clair ([1]) mais reste peu documentée dans la littérature. En effet, les analyses réalisées sont très majoritairement qualitatives et aucune description précise du diamètre des pores de la couche ou de leur répartition n'a été présentée. La porosité de ces couches constitue un inconvénient pour la durabilité des empilements déposés sur le vitrage en favorisant la diffusion d'espèces à travers ces pores.

La présence de pores dans ces couches de nitrure de silicium appelle plusieurs interrogations.

- *Quelles sont les techniques d'analyse les plus pertinentes à développer pour une analyse multi-échelles de la porosité de couches minces de nitrure de silicium (de la description d'un pore unique aux propriétés macroscopiques induites par cette porosité) ?*
- *Comment caractériser et quantifier la porosité d'une couche de paramètres de dépôt donnés, représentative des couches utilisées dans l'industrie verrière ?*
- *Quels sont les impacts d'une variation des conditions et des paramètres de dépôt sur la nanostructure des couches étudiées ?*

L'objectif de ces travaux est de répondre aux interrogations citées ci-dessus, en proposant une approche multi-échelles visant à caractériser la porosité de couches minces de nitrure de silicium déposées sous différentes conditions de dépôt. Les deux techniques choisies pour cette approche multi-échelle sont : la microscopie électronique à transmission, visant à apporter une caractérisation à l'échelle locale de la couche, et la spectroscopie d'impédance électrochimique, permettant d'accéder à une quantification à l'échelle macroscopique de la porosité.

Le plan du manuscrit est divisé en cinq grandes parties.

Le chapitre 1 introduit le contexte et l'état de l'art de cette étude concernant les couches minces diélectriques. L'étude de la porosité de ces couches diélectriques est abordée du point de vue des précédents travaux existants dans la littérature. L'intégration de ce type de couches dans des applications verrières est également discutée. Une présentation des principales propriétés des couches minces de nitrure de silicium clôt ce chapitre.

## Introduction

Le principe du dépôt par pulvérisation cathodique magnétron est détaillé dans le chapitre 2, ainsi que les systèmes expérimentaux utilisés pour l'étude de ces couches de nitrure de silicium. Les conditions optimales de dépôt sont discutées du point de vue de l'incorporation de contaminants dans la chambre pendant la croissance de la couche. Les différentes configurations d'échantillons permettant une approche multi-échelles sont également présentées. Le dernier paragraphe de ce chapitre donne une description physico-chimique des propriétés d'une couche de nitrure de silicium de conditions de dépôt données, représentative des couches étudiées par la suite.

Les chapitres 3 et 4 correspondent à la caractérisation de la porosité de cette couche « représentative » de nitrure de silicium par microscopie électronique à transmission et par spectroscopie d'impédance électrochimique respectivement. Le développement de certains outils ou modèles d'analyse associés à ces techniques y est présenté. Une description quantitative de la porosité de cette couche est réalisée au sein de ces deux chapitres, caractérisant de nombreux paramètres de cette porosité tels que la distribution des pores de la couche, leur diamètre, leur connectivité, mais également la surface de substrat accessible à travers la couche.

L'impact d'une variation de certains paramètres de dépôt est discuté dans le dernier chapitre du manuscrit. Les effets d'une variation d'épaisseur, de pression, de pression partielle d'azote injecté lors du dépôt ou encore de la nature de la sous-couche de croissance sont présentés. La porosité de la couche obtenue est caractérisée par la même approche combinant microscopie électronique à transmission et spectroscopie d'impédance. Le lien entre la grande variété de nanostructures de couches observées avec les conditions de dépôt est discuté en fin de chapitre.

Un dernier chapitre regroupe les conclusions émises au sein de ces travaux et présente les perspectives envisagées. Les résultats concernant le développement des techniques d'analyse ainsi que leur application à l'analyse des couches minces de nitrure de silicium sont mis en commun et discutés du point de vue des perspectives à leur donner.

Cette thèse s'inscrit dans le contexte d'une collaboration entre trois laboratoires : le laboratoire *Surface du Verre et Interfaces* (SVI – UMR 125), unité mixte Saint-Gobain/CNRS, le *Laboratoire de Physique des Solides* (LPS – UMR 8502), unité mixte de l'université Paris-Sud et du CNRS, et le *Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques* (LISE – UMR 8235), unité mixte

de l'université Pierre et Marie Curie et du CNRS. Les analyses par microscopie électronique à transmission présentées dans ces travaux ont été réalisées au sein du LPS tandis que le volet électrochimique abordé au sein du manuscrit a bénéficié de l'expertise du LISE sur l'interprétation des résultats obtenus.



# 1

## Couches minces diélectriques : état de l'art et contexte

### Sommaire du chapitre

<b>1.1 Couches minces diélectriques</b>	p. 12
<b>1.2 Porosité de couches minces diélectriques</b>	p. 16
<b>1.3 Couches diélectriques pour les applications verrières</b>	p. 19
<b>1.4 Couches minces de nitrure de silicium</b>	p. 22

## Introduction du chapitre

Ce chapitre présente le contexte et l'état de l'art de l'étude de couches minces diélectriques au sein de laquelle sont inscrits ces travaux de thèse.

Une introduction sur les couches minces diélectrique est réalisée dans le premier paragraphe et montre l'intérêt de ce type de couches pour de nombreuses applications optiques, mécaniques, ou encore barrières.

L'état de l'art sur l'étude de la porosité de ces couches minces diélectriques est discuté dans le deuxième paragraphe. La description de différentes techniques permettant l'analyse de pores nanométriques est abordée. Le contexte de l'application de ces techniques est également précisé.

Le troisième paragraphe se focalise sur l'application verrière de ces couches diélectriques. La mise à profit des propriétés physico-chimiques de ce type de couches dans de nombreuses applications propres à l'industrie verrière est présentée.

Les propriétés des couches minces de nitrure de silicium sont abordées dans le dernier paragraphe de ce chapitre.

## 1.1 Couches minces diélectriques

Un matériau diélectrique se présente comme un isolant électrique possédant des dipôles électrostatiques susceptibles d'interagir avec le champ électrique appliqué. Ces dipôles peuvent être formés par un déplacement du nuage électronique, de certains atomes du matériau, ou encore d'ions sous l'effet d'un champ électrique  $\vec{E}$ . Pour des valeurs de champs électriques peu intenses et un matériau homogène, la polarisation  $\vec{P}$  et le champ électrique sont liés par une relation de proportionnalité. Le facteur de proportionnalité se présente comme le produit de la permittivité du vide  $\varepsilon_0$  par la susceptibilité du matériau  $\chi$ .

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} \quad (1)$$

Différentes natures de matériaux diélectriques coexistent. La famille constituée par ce type de matériau comprend une grande variété de formes et structures : amorphe (ex : verre) ou cristalline (ex : quartz, perovskites), organique (ex : polypropylène) ou inorganique (ex : oxydes, nitrures), naturel (ex : mica) ou de synthèse (ex : Téflon).

Les matériaux diélectriques sont employés dans de nombreux domaines pour leurs propriétés électriques, thermiques ou optiques. Certains matériaux diélectriques sont plébiscités pour leur propriété isolante. C'est le cas de nombreux verres d'isolation électrique notamment. Les applications diélectriques dans des environnements en haute tension sont généralement assurées par des matériaux spécifiques parmi lesquels le mica ou certains matériaux de synthèse tels que le polypropylène ou le Téflon (condensateurs haute tension). D'autres types de matériaux diélectriques sont utilisés pour leurs propriétés optiques. C'est le cas d'une grande variété d'oxydes ou de nitrures diélectriques telle que la silice ou le nitrure de silicium dont les indices optiques sont assez différents (respectivement 1.47 et 2.02 à 550 nm pour  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Si}_3\text{N}_4$  respectivement). Cette propriété, couplée à une faible absorption ; est à la base de dispositifs optiques tels que les empilements antireflet. Certaines utilisations spécifiques de ces matériaux diélectriques peuvent également dépendre de leur nature amorphe ou cristalline. En effet, l'arrangement cristallin de certains diélectriques permet d'adresser des propriétés ferroélectriques ou piézoélectriques à ces matériaux sous une contrainte extérieure (champ électrique ou contrainte mécanique).



## 1 Couches minces diélectriques : état de l'art et contexte

Les couches minces diélectriques sont largement employées pour des applications optiques, électroniques, ou mécaniques. En effet, ces matériaux diélectriques, déposés sous la forme de couches d'épaisseurs très fines, présentent des propriétés propres à cette géométrie et ouvrent la voie à leur utilisation dans de nouveaux défis industriels. Les épaisseurs de telles couches minces diélectriques déposées sont comprises entre quelques nanomètres et quelques micromètres.

L'industrie de la microélectronique a été pionnière pour les applications de couches minces diélectriques, et a contribué au développement des procédés de dépôt de ces couches minces et à leur caractérisation. Le rôle des couches diélectriques au sein des circuits microélectroniques intégrés est varié : isolant électrique ([2]), matériau diélectrique de grille utilisé dans la technologie de transistors à effet de champ ([3]), passivation de surface ([4], [5]), masque de diffusion ([6]), résistance aux radiations ou encore encapsulation de couches métalliques ([7]). Des couches de natures très différentes sont utilisées pour répondre à ces besoins spécifiques : oxydes de métaux  $MO_x$ , nitrures, sulfures ou borures de ces mêmes métaux, oxydes d'alliages de métaux  $MM'_xO_y$ . Des couches minces diélectriques ont également été utilisées pour la fabrication de transistors à effet de champ en géométrie couche mince. L'apport des couches minces dans la fabrication de ce type de transistor est important, que ce soit du point de vue des techniques de dépôt à température ambiante (permettant le traitement de grandes surfaces de polymères notamment) ou sur les performances électriques. En effet, le défi est dans ce cas de maximiser la valeur de la capacité électrique existant au sein de l'isolant séparant la grille du substrat afin d'utiliser de faibles tensions de polarisation et de limiter toutes capacités parasites. Deux solutions existent pour répondre à ce problème. La première solution passe par la réduction de l'épaisseur du matériau diélectrique isolant la grille du substrat mais elle se heurte à l'apparition de courants de fuites par effet tunnel liés à cette faible épaisseur d'isolant. La deuxième solution, basée sur l'emploi de couches minces diélectriques de permittivité élevée ([8]), permet d'augmenter cette capacité électrique tout en évitant ces fuites de courant. Ainsi, des jonctions Si/SiN<sub>x</sub> ont été développées à partir des propriétés semi-conductrices du silicium et isolante du nitrure de silicium. [9] Postérieure à l'utilisation du nitrure de silicium, l'introduction du dioxyde d'hafnium, dont la permittivité est plus de cinq fois supérieure au SiO<sub>2</sub> (permittivité de SiO<sub>2</sub> et HfO<sub>2</sub> de 3.8 et 18.8 respectivement), a permis de réduire notablement les dimensions de ce type de transistors [10].

Des applications fréquentes de couches minces diélectriques concernent les propriétés barrières de certaines de ces couches. Par exemple, les couches de passivation permettent une

## 1.1 Couches minces diélectriques

bonne protection de nombreux métaux face aux phénomènes de corrosion en limitant la diffusion des espèces intervenant dans le processus tels que l'oxygène ou l'eau. C'est le cas de l'oxydation en solutions électrolytiques de couches minces d'aluminium en surface desquelles l'alumine ainsi formée agit comme une barrière à la diffusion d'ions et protège ainsi le reste de la couche métallique ([11]). Il est également possible d'obtenir de bonnes propriétés barrières en déposant simplement des couches minces diélectriques par pulvérisation cathodique ou par PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition). Parmi ces applications, des couches de nitrure de silicium ont été utilisées comme revêtement protecteur dans le cas de batteries solides au lithium dans le but d'empêcher la dégradation de l'anode de lithium ([12]).

## 1.2 Porosité de couches minces diélectriques

La microstructure des couches minces diélectriques diffère selon les techniques de dépôt utilisées. Les dépôts en phase vapeur (dépôt en phase vapeur par voie physique ou PVD et dépôt en phase vapeur par voie chimique ou CVD) présentent des structures variées lors de la croissance de matériaux amorphes ou cristallins. Le dépôt PVD de couches minces diélectriques peut conférer, dans de nombreux cas, une structure colonnaire à la couche ([13], [14]). La morphologie des colonnes obtenues varie avec les conditions de dépôt et résultent de la compétition de deux phénomènes : la diffusion des atomes ou groupements d'atomes incidents sur le substrat (leur capacité à diffuser dépend de leur énergie incidente) et l'effet d'ombrage dû aux structures déjà présentes sur le substrat. Cette morphologie colonnaire entraîne la formation de pores entre les grains de la couche ([15]).

Pour les applications présentées dans le paragraphe précédent, il apparaît crucial de caractériser et contrôler cette porosité. En effet, les couches diélectriques sont très souvent retenues pour la combinaison de leurs bonnes propriétés barrières et isolantes, la présence de porosités modifiant défavorablement cet intérêt ([16]). Pour d'autres applications au contraire, la génération d'une porosité contrôlée permet de mettre à profit la porosité de la couche dans des membranes spécifiques. C'est le cas de la séparation sélective de certains traceurs ou protéines via des mécanismes électrostatiques liés à la polarisation des nanopores de la couche dans une solution électrolytique ([17]). La maîtrise de cette porosité, et par voie de conséquence sa caractérisation, sont donc essentielles pour le développement des couches minces diélectriques.

Cette porosité étant dans la gamme nanométrique, les techniques courantes telles que l'observation optique ou la microscopie électronique à balayage ne sont pas adaptées car pas suffisamment résolues. Il est cependant possible d'obtenir des informations sur cette porosité indirectement via, par exemple, l'évaluation de l'indice optique qui, dans le cas d'un matériau poreux, est alors une combinaison de l'indice du matériau et de celui de l'air.

La quantification de cette porosité ne peut donc se faire qu'en utilisant des techniques d'analyse poussées. Parmi celles-ci, la spectroscopie temporelle d'annihilation de positrons (PALS) permet une mesure nanométrique du diamètre de pores dans certains matériaux ([18]). Cette technique se base sur la mesure du temps de vie de positrons avant leur recombinaison avec des

électrons. Cette recombinaison émet un rayonnement gamma qui peut alors être mesuré. Le temps de vie d'un positron dépend de son interaction avec le matériau et du volume libre rencontré. Des modélisations sont utilisées pour corrélérer la mesure du temps de vie des positrons au volume libre et à la taille des pores présents dans le matériau ([19]). Bien que précise, cette technique est difficile d'accès du fait de la nécessité d'utiliser une ligne d'émission de positrons. Par ailleurs, les informations sur la morphologie des pores eux-mêmes (et non seulement leur diamètre caractéristique) ne sont pas accessibles par cette technique.

La porosité de couches minces diélectriques peut également être analysée par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique. Plus généralement utilisée dans l'étude de la corrosion de certains métaux ([20]), cette technique est apparue comme la plus adaptée pour comprendre la durabilité de certains empilements de couches comprenant de la porosité ([21]). La couche est déposée sur une électrode et soumise à une perturbation en potentiel ou en courant. L'imprégnation de la couche par une solution électrolytique renseigne sur la présence de pores percolant ou non dans le revêtement ([22], [23]).

Enfin, dans le but de directement observer des pores dans ces couches minces diélectriques, des observations par microscopie électronique en transmission peuvent être entreprises. Le type d'observation et les informations recherchées diffèrent selon le caractère cristallin ou amorphe de la couche à observer. Dans le cas d'une couche amorphe, la recherche de pores peut être entreprise par microscopie électronique en transmission en champ clair (TEM BF) ([1]) ou par microscopie électronique en transmission en mode balayage en champ sombre (STEM HAADF) ([24], [25]). Cependant, ces observations sont souvent réalisées sur des couches minces dont l'épaisseur déposée atteint plusieurs centaines de nanomètres, engendrant des pores de diamètre supérieur à plusieurs dizaines de nanomètres dans certains cas. Pour certains autres systèmes observés pour lesquels la couche présente une faible épaisseur (inférieure à 50 ou 100 nm), les pores sont volontairement créés dans la couche, rendant leur observation plus aisée ([26]). L'observation de la porosité par microscopie électronique en transmission est généralement combinée à d'autres techniques d'analyse pour caractériser la porosité ([27], [28]). Une caractérisation de pores nanométriques par plusieurs techniques de microscopie électronique en transmission incluant une quantification par STEM HAADF a été réalisée par A. Maigné en 2006 ([29]).

## 1 Couches minces diélectriques : état de l'art et contexte

La microscopie électronique en transmission a également été utilisée dans le cas de couche mince diélectrique à porosité contrôlée, tel que la fabrication de fines membranes de nitrure de silicium constituée de pores nanométriques coniques réalisés par gravure ionique. L'apport du TEM est crucial pour caractériser la morphologie des pores créés pour ces applications fortement dépendantes de la morphologie de ces pores. ([17], [30]).

## 1.3 Couches diélectriques pour les applications verrières

Les couches diélectriques sont employées au sein de la plupart des empilements de couches utilisés pour fonctionnaliser la surface du verre : vitrage teinté, vitrage antireflet, vitrage électrochrome, vitrage à contrôle solaire ou bas-émissif, vitrage hydrophobe, vitrage autonettoyant. La multitude de ces applications témoigne de l'intérêt porté aux couches diélectriques par l'industrie verrière. Cet intérêt provient des propriétés physico-chimiques uniques de ces couches minces isolantes, d'indice optique couvrant une large gamme et pouvant présenter de bonnes propriétés barrières.

En premier lieu, les couches diélectriques sous cette géométrie de couches minces permettent un bon ajustement des propriétés optiques du vitrage. [31]. Dans le cas des empilements antireflets par exemple, la réduction d'une partie du rayonnement réfléchi est obtenue par l'alternance optimisée de couches de hauts et bas indices de réfraction. La réalisation de ce type d'empilement est rendu possible par le choix de deux natures différentes de couches minces diélectriques d'indices  $n$  différents. Pour d'autres applications nécessitant d'ajuster les propriétés optiques (transmission, réflexion, couleur) de l'empilement déposé sur le vitrage, il est nécessaire de faire varier la technique et les conditions de dépôt de la couche ([32], Jurzecka- [33], [34]).

Les couches diélectriques utilisées pour ces applications optiques peuvent répondre également à d'autres fonctions. Ainsi, en plus de leur utilisation pour leurs propriétés optiques, certaines couches minces diélectriques présentent des propriétés de conduction électrique appliquées à plusieurs systèmes. Par exemple, certains oxydes tels que les oxydes de tungstène, mais également de nickel ou de vanadium sont utilisés pour servir de couches « actives » dans le spectre visible dans le cas de vitrage électrochromes ([35]).

Certaines couches diélectriques présentent également d'autres propriétés d'intérêt telles que la photocatalyse pouvant être mise à profit dans le cas d'applications spécifiques comme pour le vitrage autonettoyant. Une couche de dioxyde de titane sur verre permet d'apporter cette propriété photocatalytique à la surface, d'autant plus si  $\text{TiO}_2$  est présent sous forme anatase. En effet, une illumination (UV visible) permet alors de générer des porteurs de charges au fort pouvoir d'oxydation ([36]). Ainsi, les dépôts organiques présents en surface du vitrage sont oxydés.

## 1 Couches minces diélectriques : état de l'art et contexte

Par ailleurs, ces couches minces de  $\text{TiO}_2$  déposées sur verre offrent également des propriétés intéressantes d'hydrophilicité induite par un rayonnement UV ([37]). Les résidus organiques et inorganiques résultant de cette dégradation photo-induite sont également ôtés de la surface grâce à l'action de l'eau de pluie.

En plus de leur application optique, certaines couches minces diélectriques sont utilisées en association avec des sous-couches de croissance cristalline au sein d'empilements de couches minces. C'est en particulier le cas de certains empilements pour les vitrages de contrôle solaire ou bas-émissifs. Ces empilements comportent une couche polycristalline d'argent dont l'épaisseur est comprise entre 10 et 20 nm. Le confinement de l'argent en une couche mince lui confère des propriétés plasmoniques particulières qui permettent la réflexion d'une partie du spectre du rayonnement incident dans la gamme infra-rouge (Figure 1a). La couche d'argent est alors déposée sur une fine couche de ZnO cristallisée (de l'ordre de 10 nm d'épaisseur) qui permet l'obtention d'une meilleure cristallinité pour la couche d'argent. Un exemple d'empilement utilisé pour une application de contrôle solaire est donné dans la Figure 1b.

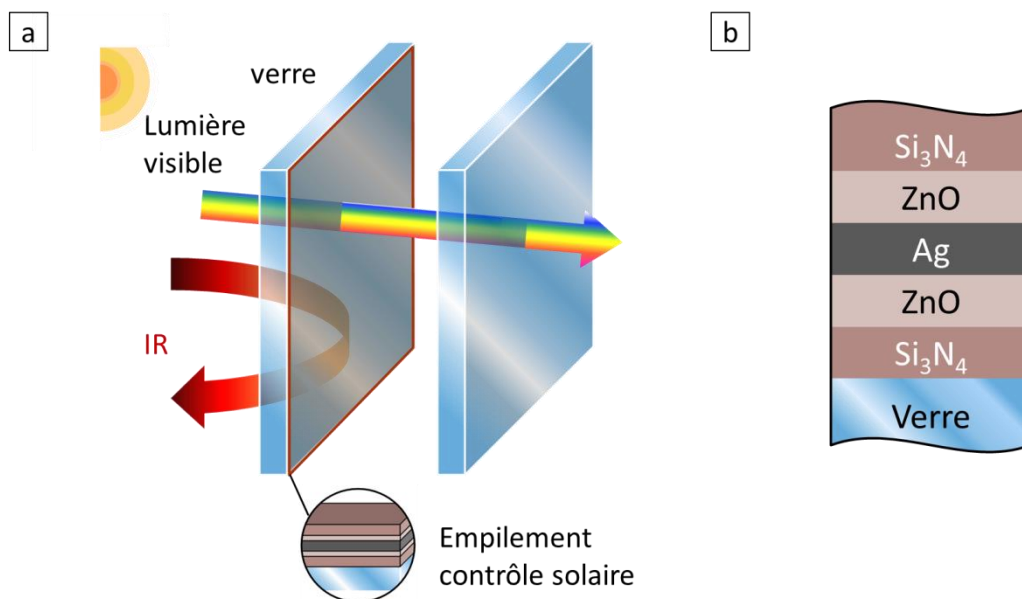


Figure 1 : a. Schéma représentant un double vitrage comportant un revêtement à contrôle solaire sur la face intérieure du verre externe. b. Schéma représentant un exemple d'empilement utilisé pour une application de contrôle solaire.

Les couches minces diélectriques sont également largement utilisées pour leur propriété barrière à la diffusion d'espèces au sein d'un empilement ([38]). En effet, de nombreux

### 1.3 Couches diélectriques pour les applications verrières

empilements de couches utilisées pour fonctionnaliser la surface du verre comprennent une ou plusieurs couches métalliques qui doivent être protégées de la diffusion d'espèces corrosives ([39]). Le cas des empilements à contrôle solaire ou bas-émissif comprenant une couche d'argent et décrits précédemment sont également sujets à des processus de corrosion. Il est donc nécessaire de protéger cette couche d'argent contre la corrosion qui peut se produire sur des échelles de temps très courtes pour des films d'argent non protégés. Cette protection est réalisée par l'ajout d'une couche barrière constituée d'une fine couche diélectrique.

Un rôle important joué par ces couches diélectriques consiste donc à agir comme barrière à la diffusion au sein de l'empilement ([40]). Parmi les espèces corrosives susceptibles de diffuser au sein de l'empilement, les espèces oxygénées (eau, dioxygène), certains ions (sodium, chlorures), ou des composés soufrés sont fréquemment impliqués dans la corrosion de la couche d'argent ([41]). Ces espèces corrosives ou susceptibles de dégrader la durabilité du revêtement peuvent provenir du substrat lui-même (mobilité du potassium ou sodium dans le verre par exemple) ou de l'exposition à l'atmosphère ([42]). Par ailleurs, la diffusion de ces espèces peut se produire à différentes températures selon l'application et la mise en forme du produit final sur lequel est déposé l'empilement. Ainsi, lors de certaines étapes de production telle que la mise en forme d'un parebrise, une température de 700°C est appliquée pendant une durée d'environ 10 min, augmentant la mobilité de nombreuses espèces diffusantes. La porosité de ces couches diélectriques constitue un désavantage important à leur capacité barrière (Figure 2).

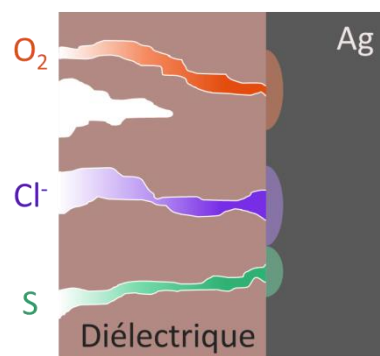


Figure 2 : Schéma représentant le transport d'espèces corrosives au sein d'une couche mince diélectrique utilisée comme couche barrière.



## 1.4 Couches minces de nitrure de silicium

### Introduction

Le nitrure de silicium est un matériau céramique dur comprenant une structure atomique centrée autour de la liaison Si-N. Ce solide présente un point de fusion élevé (1900 °C) et une faible réactivité chimique. Comparativement au cas de la silice, la nécessité de l'azote de former trois liaisons au lieu de deux dans le cas de l'oxygène rend la structure Si-N-Si rigide et moins flexible. La composition  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est la plus répandue et la plus stable. En première approche, les atomes d'azote s'arrangent de manière tétraédrique autour de l'atome de silicium, avec une longueur de liaison caractéristique de 1.6 Å (Figure 3a). Pour leur part, les atomes de silicium se positionnent au centre d'un tétraèdre formé par quatre atomes d'azote à ses sommets. Par ailleurs des atomes de silicium occupent chaque sommet d'un triangle contenant en son centre un atome d'azote (les angles sont de 120 degrés).

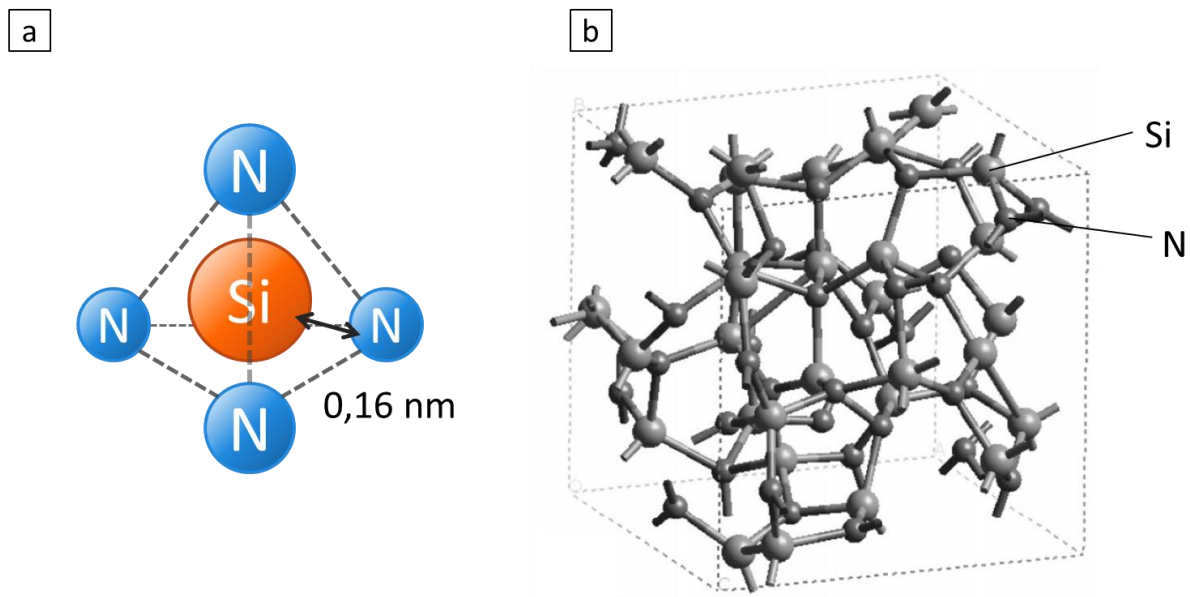


Figure 3 : a. Configuration du site du silicium dans la structure  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . b. Structure de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  amorphe obtenue par simulation (Alvarez *et al.* [43])

### Description des structures cristallines et amorphe

Les structures amorphes du nitrure de silicium dérivent de ses formes cristallines et conservent certains arrangements locaux. Aussi, une brève description des différentes formes cristallines du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sont décrites dans ce sous-paragraphe. La forme  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  cristallise dans le groupe rhomboédrique (groupe d'espace  $P\bar{3}1c$ ) et se base sur des tétraèdres  $\text{SiN}_4$  tels que présentés dans la Figure 3a. Cette structure du nitrure de silicium présente de fortes valeurs de dureté jusqu'à 22 GPa. L'impact de l'environnement chimique et en particulier de l'oxygène sur la stabilité du  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  montre une certaine instabilité de cette forme cristalline avec notamment la transition vers la phase  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ . ([44]) La forme  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , qui cristallise dans le groupe hexagonal (groupe d'espace  $P6_3$ ), présente une meilleure stabilité chimique et une dureté environ 40 % inférieure à la forme  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  (de l'ordre de 14 GPa). Une troisième forme cristalline  $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$  de nitrure de silicium, cubique de structure spinelle (groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ ), présente une densité et une dureté encore supérieure aux deux phases précédentes avec des valeurs comprises entre 30 et 43 GPa ([45], [46]).

Sous forme amorphe, le nitrure de silicium possède des niveaux de contraintes intrinsèques bien plus élevés que dans le cas d'un oxyde, rendant le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  amorphe moins ductile. La Figure 3b présente une structure simulée correspondant à un nitrure de silicium amorphe. Cette structure est obtenue par Alvarez *et al* [43] à partir de simulation par dynamique moléculaire. Les tétraèdres formés par les atomes d'azote autour des atomes de silicium ainsi que les triangles équilatéraux formés par les atomes de Si autour des atomes de N se retrouvent dans cette simulation. Par ailleurs, quelques rares liaisons Si-Si sont également visibles et témoignent de défauts structuraux inhérents à cette structure amorphe.

### Dépôt de couches minces de nitrure de silicium

La géométrie couche mince du nitrure de silicium offre de nombreuses applications. La composition des films minces amorphes de nitrure de silicium dépend des techniques de dépôt utilisées.

Le nitrure de silicium peut être déposé en couches minces par différentes techniques. Des couches denses et homogènes de  $\text{SiN}_x$  sont obtenues par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) ([47], [48], [49], [50]) mais présentent des inclusions d'hydrogène liées aux précurseurs utilisés :  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  et  $\text{N}_2$  ([51]). La composition des couches incluant de l'hydrogène a

## 1 Couches minces diélectriques : état de l'art et contexte

été étudiée ([52]), ainsi que le phénomène de désorption d'hydrogène ([53]). De l'ordre de 25 % en concentration atomique, la teneur en hydrogène des couches déposées par PECVD peut être réduite à 10 % dans le cas d'un dépôt réalisé à basse pression sur un substrat chauffé à une température comprise entre 200°C et 300°C. Il est également possible de diminuer la quantité d'hydrogène par dépôt par voie chimique catalysé (Cat-CVD) en utilisant du H<sub>2</sub> ([54]). La quantité totale d'hydrogène présente dans le film déposé par cette dernière technique est réduite à une concentration atomique de l'ordre de 7 %. Le dépôt de couches minces de nitrure de silicium peut également être réalisé par pulvérisation cathodique magnétron ([55]). Ce procédé de dépôt par voie physique en phase vapeur est largement utilisé dans l'industrie verrière et permet d'obtenir des couches minces de nitrure de silicium de grande qualité sur de larges surfaces ([56]). En effet, le dépôt par pulvérisation cathodique magnétron admet une grande versatilité en ses paramètres, permettant de faire varier les propriétés optiques (indices n et k) de la couche déposée ainsi que ses propriétés mécaniques (contraintes intrinsèques) ([1], [57], [58], [59]). Les couches de nitrure de silicium présentées dans ces travaux ont été déposées par ce procédé de pulvérisation cathodique magnétron en mode DC pulsé.

Un dopage de la cible de silicium par de l'aluminium a été utilisé dans les dépôts présentés dans ces travaux. Ce dopage de 2% en aluminium permet d'améliorer la tenue mécanique de la cible pendant le dépôt et ainsi d'éviter la génération de particules dans la chambre. Largement utilisé à l'échelle industrielle, ce dopage ne modifie pas les propriétés de la couche de nitrure de silicium en comparaison à une couche qui serait déposée à l'aide d'une cible de silicium pure ([60]).

### **Propriétés barrières et résistance à la corrosion**

Les couches de nitrure de silicium ont été étudiées du point de vue de leur résistance à la corrosion. Une bonne résistance à la corrosion est relevée dans de nombreux cas grâce au rôle protecteur joué par la couche d'oxyde apparaissant en surface qui diminue notamment la diffusion d'oxygène à travers la couche ([61]).

L'effet barrière de certaines couches minces diélectriques a été évoqué dans le paragraphe 1.2. Le nitrure de silicium est largement utilisé pour cette propriété au sein d'empilements de couches minces comprenant des couches métalliques sensibles à la corrosion. Dans le contexte

d'empilements de plusieurs couches, certaines espèces peuvent diffuser dans la couche de nitrure de silicium, provenant des autres couches de l'empilement. Par exemple, des atomes des couches métalliques environnantes sont susceptibles de se déplacer dans le SiNx (diffusion d'aluminium [62], [63]), provoquant une dégradation des propriétés électriques ou optiques du nitrure de silicium. Des études sur la mobilité d'espèces (sodium, argent) dans des couches de SiNx déposées par pulvérisation magnétron ont été réalisées et montrent la dépendance du coefficient de diffusion de certaines espèces, telle que l'argent, avec la densité et la rugosité de la couche ([64]).

### Propriétés diélectriques et conduction

Les propriétés diélectriques des couches de SiNx ont été étudiées en fonction du champ électrique appliqué ainsi que de la température ([65], [66]). A haute température ( $> 425$  K) et dans un champ électrique important ( $> 1.0$  MV/cm), le courant est principalement dû à l'excitation thermique des électrons localisés. Cet effet est appelé Pool-Frenkel ou émission Schottky interne. Le champ électrique appliqué permet de réduire l'énergie du potentiel de Coulomb et augmente alors la probabilité pour un électron piégé dans le diélectrique d'être thermiquement excité et propulsé dans la bande de conduction, lui permettant donc de se déplacer brièvement dans le matériau. A faible température (300 K) mais pour un champ électrique toujours important ( $> 1.0$  MV/cm), le courant est dû au saut de l'électron d'un site à un autre par effet tunnel, la probabilité de ce processus étant augmentée par l'effet du champ appliqué. A faible champ ( $< 0.6$  MV/cm) et température modérée (300 à 400 K), le courant présente un comportement ohmique et une valeur très faible. Il s'agit d'électrons présents dans la bande de conduction par excitation thermique ou provenant d'impuretés qui se déplacent avec le champ électrique. Le nombre d'électrons présents dans la bande de conduction et susceptibles de se déplacer est bien plus faible que pour les deux contributions précédentes. Pour des couches de nitrure de silicium préparées par pulvérisation cathodique magnétron, Vila *et al.* ont montré que le type de conduction dans la couche varie selon la nature de la cible utilisée ainsi que les flux de gaz imposés. ([67]). Dans le cas de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> préparé à partir d'une cible métallique de silicium, le type de conduction constaté est une conduction de Pool-Frenkel indépendamment des flux de gaz. La permittivité relative présentée dans la littérature pour des couches de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> préparées par PECVD ou pulvérisation cathodique magnétron réactive est de 6,3 ([68], [69]).

## 1 Couches minces diélectriques : état de l'art et contexte

### Propriétés optiques

Les couches minces de nitrure de silicium présentent des propriétés optiques dépendantes du procédé ainsi que des paramètres de dépôt utilisés. Une couche de nitrure de silicium déposée par pulvérisation cathodique magnétron à partir d'une cible de silicium en présence d'un mélange gazeux Ar, N<sub>2</sub> montre un indice de réfraction (à 550 nm) compris entre 2.0 et 2.6 et une bande d'absorption optique à 225 nm. Une valeur d'indice de réfraction de 2.4 est fréquemment rencontrée dans la littérature mais la valeur de l'indice est fortement dépendante de la stœchiométrie du film. En effet, une diminution de la teneur en azote dans la couche entraîne la création de nouveaux états énergétiques au sein de la bande interdite (*gap*) et donc au décalage de la bande d'absorption vers les grandes longueurs d'onde ([70]). Le dépôt de la couche de nitrure de silicium par PECVD permet d'inclure une certaine teneur en hydrogène dans la couche. Les propriétés optiques (indice *k* en particulier) sont directement affectées par la présence de cette concentration en hydrogène. En effet, il a été constaté un décalage vers les plus grandes longueurs d'onde du spectre d'absorption du nitrure de silicium en augmentant la teneur en hydrogène dans le film, lié à la présence de liaisons Si-H ([32]).

### Propriétés mécaniques : contraintes intrinsèques

Après dépôt, les couches minces de nitrure de silicium sont soumises à des contraintes intrinsèques dépendant de leur microstructure, de l'énergie des atomes incidents pendant leur dépôt (pouvant donner lieu à plusieurs réarrangements), de la température ou encore du substrat ([1]). Les contraintes intrinsèques peuvent être aussi bien en compression qu'en tension, et elles évoluent avec l'épaisseur de la couche ([71], [72]). Par exemple, une couche mince de nitrure de silicium déposée à haute pression (14  $\mu$ bar) présente une valeur de contrainte intrinsèque en compression de -400 MPa pour une épaisseur de l'ordre de 10 nm. En augmentant l'épaisseur de cette couche de 10 à 30 nm, la valeur absolue de la contrainte intrinsèque diminue (environ -200 MPa). Pour une épaisseur de 60 nm, cette contrainte intrinsèque est en tension (300 MPa). Ces contraintes peuvent générer des problèmes mécaniques ou d'adhésion avec le substrat (cracks, délamination). Par ailleurs, ces contraintes sont responsables de modifications de la microstructure des couches déposées ([71]). La diversité des morphologies de couches pouvant être obtenues par pulvérisation cathodique magnétron en fonction des conditions de dépôt a été décrite à l'aide d'un diagramme par Thornton *et al.* ([71]). Là encore, les contraintes intrinsèques engendrent des

problèmes d'adhésion de la couche sur le substrat (ou d'autres couches inférieures) ainsi que des problèmes de délamination ([73]).

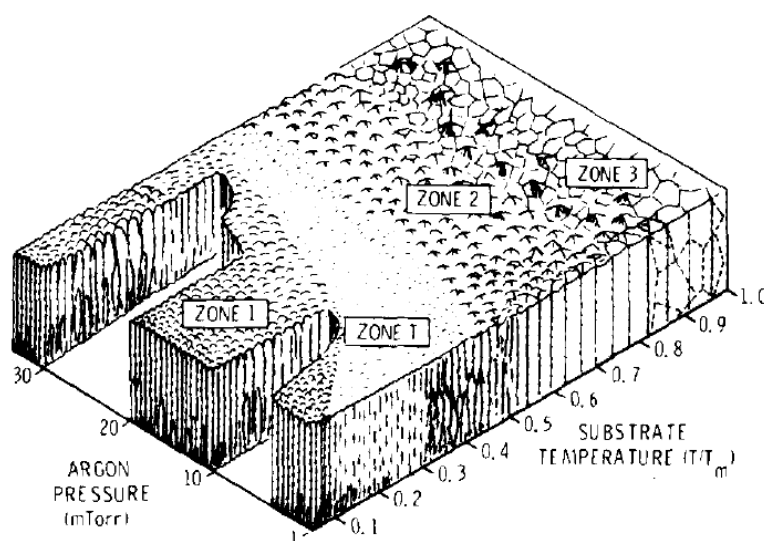


Figure 4 : Représentation schématique de l'influence de la température du substrat et de la pression d'argon sur la microstructure de couches minces obtenues par pulvérisation cathodique magnétron d'après Thornton *et al.* ([71]).

### Impact d'une incorporation d'oxygène

L'incorporation contrôlée d'oxygène dans les couches de nitrure de silicium modifie les propriétés mécaniques et optiques de ces dernières ([74]). La variation des conditions de dépôt du  $\text{SiN}_x$  par pulvérisation cathodique magnétron entraîne des variations la microstructure et de la porosité de la couche. Les propriétés optiques, telles que l'évolution de l'indice de réfraction, sont alors également affectés par une incorporation d'oxygène dans la couche. Une augmentation de la teneur en oxygène de la couche entraîne une diminution de l'indice de réfraction ( $n$ ) et donc une modification globale des propriétés optiques de la couche de nitrure de silicium ([75]).

## Bilan du chapitre

L'industrie verrière met à profit les propriétés des couches minces diélectriques en les intégrant dans des applications optiques, de photocatalyse, de sous-couche de croissance cristalline ou encore de barrière à la diffusion d'espèces. Les couches de nitrure de silicium sont fréquemment employées au sein d'empilements de couches minces pour la fonctionnalisation du vitrage.

Le nitrure de silicium peut être déposé en couches minces par différentes techniques parmi lesquelles la PECVD, la Cat-CVD, ou encore la pulvérisation cathodique magnétron. Cette dernière technique présente l'avantage d'une grande versatilité en ses paramètres et permet de faire varier les propriétés optiques (indices  $n$  et  $k$ ) de la couche déposée ainsi que ses propriétés mécaniques (contraintes intrinsèques). Ces travaux se focalisent sur l'étude de couches minces de  $\text{SiN}_x:\text{Al}$  déposées par pulvérisation cathodique magnétron.

Une structure colonnaire est fréquemment observée pour ces couches minces de nitrure de silicium lors de leur dépôt PVD. La caractérisation de cette porosité formée entre les grains (ou colonnes) de la couche est cruciale pour l'intégration de ces couches dans des empilements fonctionnalisant le vitrage. Il a été montré dans ce chapitre que la porosité de ces couches peut être analysée à l'échelle macroscopique par EIS et à l'échelle locale par TEM ou STEM.

Parmi les propriétés remarquables de ces couches minces de  $\text{SiN}_x:\text{Al}$ , le niveau de contraintes intrinsèques dépend de l'épaisseur et des conditions de dépôt et présente des valeurs supérieures au cas de l'oxyde de silicium. Ces couches présentent à faible champ et température ambiante un comportement ohmique et un très faible courant. Les propriétés optiques des couches de  $\text{SiN}_x:\text{Al}$  dépendent de la stœchiométrie du film. L'indice de réfraction (à 550 nm) est compris entre 2.0 et 2.6. Il a également été montré qu'une incorporation d'oxygène dans les couches de nitrure de silicium modifie les propriétés mécaniques et optiques de ces dernières.

# 2

## Dépôt de couches

### Sommaire du chapitre

<b>2.1 Dépôt par pulvérisation cathodique magnétron</b>	p. 30
<b>2.2 Configurations de dépôt utilisées</b>	p. 36
<b>2.3 Composition du plasma pendant le dépôt</b>	p. 40
<b>2.4 Nature et préparation des échantillons</b>	p. 42
<b>2.5 Propriétés physico-chimiques de la couche</b>	p. 47



### Introduction du chapitre

Les couches minces de nitrure de silicium caractérisées dans ces travaux sont déposées par pulvérisation cathodique magnétron. Le principe du dépôt en mode DC pulsé est exposé dans ce chapitre. Deux configurations de bâtis de pulvérisation cathodique magnétron ont été utilisées avec des paramètres différents pour le dépôt des couches minces étudiées dans ces travaux. Par ailleurs, une grande variété de configurations d'échantillons et de choix de substrat a également été étudiée. Les substrats de croissance des couches de nitrure de silicium ont été choisis en fonction des applications et des techniques de caractérisation retenues.

Une étude préliminaire de la composition du plasma pendant le dépôt est également présentée dans ce chapitre en ayant pour objectif de détecter et de quantifier les contaminants issus du procédé de dépôt. Ces contaminants sont susceptibles d'intervenir dans l'incorporation de certaines espèces, notamment oxygénées, et de modifier les propriétés barrières de la couche de nitrure de silicium.

Le dernier paragraphe fait le bilan de plusieurs caractérisations physico-chimiques d'une couche de 30 nm de  $\text{SiN}_x$  :Al dite « représentative » de la morphologie des couches de nitrure de silicium déposées par pulvérisation cathodique magnétron qui sont ensuite abordées dans ce manuscrit.

## 2.1 Dépôt par pulvérisation cathodique magnétron

La pulvérisation cathodique magnétron est une technique de dépôt de couches dite PVD (Physical Vapor Deposition) très utilisée dans l'industrie, en particulier dans le domaine verrier. C'est une technique de choix qui présente de nombreux avantages. Elle est versatile car elle permet le dépôt de métaux, d'oxydes, de nitrures, de carbures... Elle est économiquement intéressante car les vitesses de dépôts atteintes peuvent être importantes ( $\gg \text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ ) tout en étant compatibles avec des substrats de grande taille tels que les unités verrières de  $3.2 \times 6.0 \text{ m}^2$ . Tous ces atouts expliquent pourquoi la plupart des vitrages fonctionnalisés, tels que les produits à faible émissivité, est élaborée dans des unités de production que l'on appelle *coaters* basées sur cette technique de dépôt.

### Principe : du mode DC à la pulvérisation cathodique magnétron réactive

Le principe du dépôt des couches par pulvérisation cathodique repose sur l'interaction d'espèces ionisées d'une phase gazeuse avec une cible massive du matériau à déposer (Figure 5). Le plasma est généré grâce à une différence de potentiel appliquée entre cette cible (cathode) et les parois de la chambre de dépôt qui est de plusieurs centaines de volts. Le plus simple est d'appliquer une différence de potentiel continue : on parle alors de pulvérisation cathodique DC. La pression au sein de la chambre est réduite à des valeurs de l'ordre du  $10^{-1}$  mbar afin de faciliter la décharge et son maintien. En effet, cette valeur de pression est en partie conditionnée par la valeur correspondante du libre parcours moyen des électrons  $\lambda_e$  et par la distance cathode-substrat/parois : il est nécessaire que  $\lambda_e$  ne soit pas trop grand par rapport aux dimensions du réacteur car les interactions électrons/plasmagène à l'origine des ions seraient peu nombreuses. Le gaz plasmagène couramment utilisé est l'argon. Celui-ci génère des cations  $\text{Ar}^+$  qui sont attirés par la cathode et interagissent avec les atomes de la surface de la cible. La charge du cation est alors transmise à la cible qui doit être un minimum conductrice pour éviter une accumulation de charges en surface. En outre, c'est par transfert de moment et par élévation locale de température que l'ion incident va induire l'éjection d'espèces de la surface de la cathode. Ces espèces sont pour l'essentiel des atomes (neutres), mais il peut y avoir également des clusters d'atomes (ou de molécules), des ions et des électrons. La proportion d'ions est faible et ceux-ci se comportent différemment : les cations peuvent être recapturés par la cathode alors que les anions sont éjectés et peuvent interagir avec le substrat. L'émission d'atomes dépend notamment de la masse des

## 2 Dépôt de couches

atomes en jeu (Ar, cible), de l'énergie et de l'angle d'incidence des ions  $Ar^+$ . L'énergie de ces atomes pulvérisés est comprise entre 0 et 40 eV. Enfin, les électrons secondaires émis sont susceptibles d'interagir avec l'argon pour contribuer à entretenir la décharge.

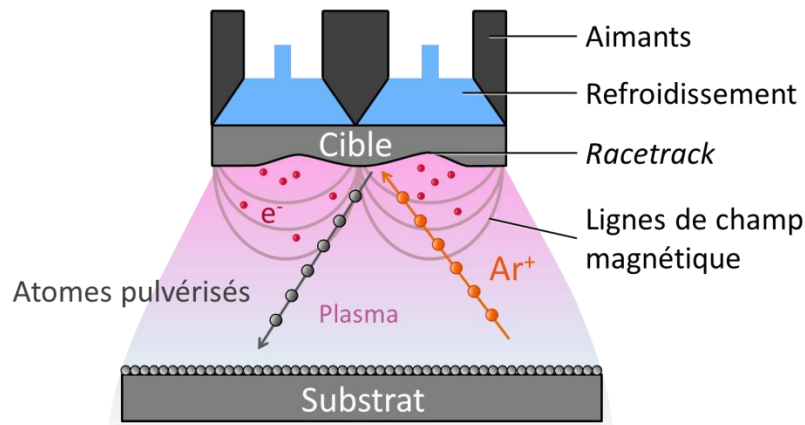


Figure 5 : Schéma de fonctionnement d'un dépôt par pulvérisation cathodique magnétron.

Afin d'augmenter les interactions entre les électrons secondaires émis en surface de la cathode et les atomes d'argon, des aimants sont placés en face arrière de la cathode de telle manière à ce que le champ magnétique ainsi généré piège ces électrons. Les électrons suivent une trajectoire hélicoïdale et parcourent alors des distances beaucoup plus grandes que précédemment. Ils génèrent ainsi plus de collisions ionisantes avec les atomes d'argon. Les conséquences de l'ajout de ces magnétons sont donc : des vitesses de pulvérisation (et de déposition) nettement augmentées, une pression de travail plus faible (de l'ordre de  $10^{-2}$  mbar), une différence de potentiel pouvant être plus faible pour maintenir la décharge mais une pulvérisation de la cible inhomogène avec la formation des *racetracks* (sillons apparaissant en surface) en conséquence des lignes de champ. Comme la majorité des espèces éjectées de la cathode est neutre, leur trajectoire n'est pas influencée par le magnétron et une partie de celles-ci vont atteindre la surface du substrat.

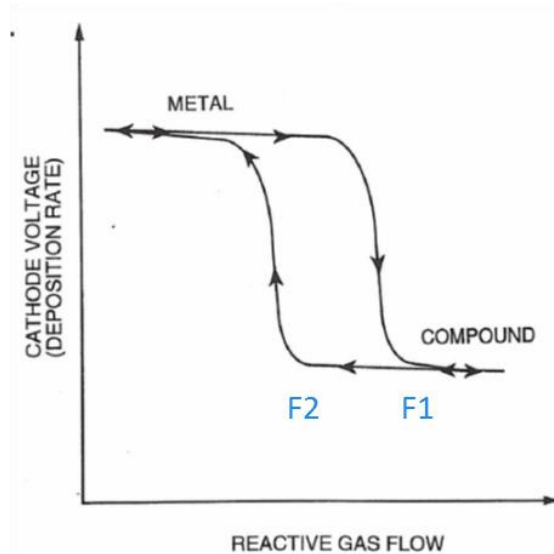
Par contre, la pression de gaz au sein de la chambre de dépôt, donc entre la cible et la surface du substrat, va influencer ces trajectoires. En effet, le libre parcours moyen des espèces telles que Si (dont le diamètre est de l'ordre de la centaine de pm) est estimé varier entre 60 et 5 mm lorsque la pression passe de 1 à 14  $\mu$ bar. Le nombre de collisions rencontrées par les espèces pulvérisées de la cible vers le substrat, dans les configurations utilisées, sera significatif et celui-ci va varier avec les conditions opératoires (de pression de travail). On peut donc s'attendre à des

## 2.1 Dépôt par pulvérisation cathodique magnétron

conséquences sur la microstructure des couches étant donné qu'à plus hautes pressions, du fait des multiples collisions, les trajectoires des espèces arrivant à la surface du substrat seront moins balistiques.

Le cas des dépôts de même nature que la cible (plutôt métallique) a été présenté précédemment. Cette technique permet également de déposer des matériaux isolants tels que des oxydes ou des nitrures. Pour cela, une des méthodes utilisées consiste à ajouter un gaz réactif au gaz plasmagène : le dioxygène pour générer un oxyde et le diazote pour un nitrure (carbure, sulfure, phosphore sont également accessibles par ce type de protocole). Selon la proportion de gaz réactif ajouté à l'argon, celui-ci peut réagir avec la surface de la cible et/ou la surface du substrat. En conséquence, la pression partielle en gaz réactif ne suit pas une loi simple linéaire en fonction de la quantité de gaz réactif injecté mais plutôt une courbe en forme d'hystérèse. Comme selon les cas la surface de la cathode est de nature métallique ou bien composée, son potentiel (mesurable) évolue et permet de suivre ces phénomènes. La Figure 6 présente cette évolution en fonction du flux de gaz réactif.

Figure 6 : Schéma représentant le potentiel de la cathode en fonction du flux de gaz réactif pour une vitesse de dépôt donnée.



Pour les faibles valeurs (inférieures à F1), la surface de la cible reste de nature métallique car une majorité des molécules de gaz réactif réagit avec la couche en formation au niveau du substrat et des parois. Lors le flux dépasse F1, le gaz réactif ne peut plus être « consommé » par ces sites de condensation et la formation du composé (oxyde, nitrure...) est observée en surface de la cible. Le taux de pulvérisation s'effondre et on relève (dans le cas présenté) un plus faible potentiel au niveau de la cathode. Les espèces pulvérisées à partir de la surface de la cible sont dans ces

## 2 Dépôt de couches

conditions, riches en gaz réactif. A partir de ces conditions opératoires, si la quantité de gaz réactif est alors réduite, sa pression partielle reste élevée car ces espèces gazeuses sont peu consommées. En effet, le taux de pulvérisation en surface de la cible reste bas car celle-ci est toujours de nature composé. Elle « rebascule » sous la forme métallique qu'à partir de F2, valeur de flux inférieure à F1 entraînant une nette augmentation du taux de pulvérisation. La présence de ces deux régimes et l'évolution en forme d'hystérèse complique l'optimisation des conditions opératoires en mode réactif : le point de fonctionnement est, en général, réglé un peu au-dessus de F2 (suffisamment pour que des instabilités de débitmetrie ne fassent pas basculer en régime métallique). Toutefois, selon la géométrie des dispositifs (taille de la cible par rapport à la taille de la chambre, ...), la nature du gaz (N<sub>2</sub>, entre-autre) ou bien la différence de potentiel entre les deux régimes, l'évolution en hystérèse peut ne pas être observée. Il a été montré que l'énergie des ions incidents arrivant en surface de la cible est un paramètre influençant le taux de pulvérisation. Or, si les charges de ces ions ne sont pas « évacuées » de la surface de la cible, celles-ci s'accumulent et créent un potentiel de surface repoussant les ions. La décharge va alors s'éteindre. Pour y remédier dans le cas de cibles en matériau isolant ou peu conducteur, il est possible d'appliquer un potentiel discontinu RF (13.56MHz) ou bien DC pulsé. Compte tenu de la différence de mobilité des ions (lents) par rapport aux électrons (suffisamment mobiles pour suivre les variations de potentiel), il se forme également une gaine positive. D'une manière générale, les vitesses de pulvérisation dans ce mode de fonctionnement sont plus faibles qu'en DC réactif (pour un même matériau à déposer) et une attention particulière doit être portée à la puissance appliquée à la cible et à l'efficacité de son refroidissement car les cibles isolantes se détériorent (cassent) plus facilement.

### **Cas du nitrure de silicium et protocole expérimental**

Pour le matériau étudié dans ces travaux, la pulvérisation réactive en mode dc pulsé a été choisie, en utilisant un mélange argon – diazote et une cible de silicium dopé Al. Le mode dc pulsé est défini par une durée de maintien de la tension et une fréquence d'émission de ces impulsions.

La première étape consiste à insérer le substrat de croissance dans la chambre de déposition (plaques de verre, wafers de silicium ...) via un sas d'introduction. Avant tout dépôt, un vide secondaire poussé est généré dans la chambre jusqu'à ce que la pression atteigne une valeur de consigne minimale. Cette étape est très importante car elle conditionne la qualité du dépôt obtenu, surtout dans le cas des nitrures, ce qui fera l'objet d'un sous-paragraphe plus loin. Le mélange

## 2.1 Dépôt par pulvérisation cathodique magnétron

gazeux est ensuite introduit et la pression de travail est ajustée à l'aide d'une vanne laminaire. Une étape de pré-pulvérisation débute la séquence de déposition dans le but de préparer la surface de cible : cette étape est cruciale pour la reproductibilité des dépôts réalisés. En effet, la cible du matériau à pulvériser peut être contaminée par certains éléments présents dans la chambre. Par exemple, une cible de silicium utilisée pour le dépôt de nitrure de silicium peut être contaminée par de l'oxygène résiduel dans la chambre ou provenant d'un dépôt antérieur. La désoxydation de la cible de silicium est impérative pour obtenir la bonne stœchiométrie de nitrure de silicium et éviter l'incorporation d'oxygène dans la couche. La durée de cette étape de pulvérisation dépend donc de nombreux facteurs (dépôts précédents, pollution de la chambre, récente mise à l'air du bâti de dépôt) et le bon conditionnement de la cible est atteint lorsque la tension mesurée aux bornes de celle-ci correspond à l'état souhaitée (métallique, oxydée, ou nitrurée). Suivant les configurations et pour que le substrat ne reçoive pas d'espèces en provenance de la cible, le substrat est éloigné de celle-ci via le sas d'introduction et/ou un obturateur placé en face de la cible, contrôlable à distance. Le dépôt est ensuite réalisé sur le substrat dans les mêmes conditions.

Pour ce travail, il a été choisi d'étudier l'impact sur la qualité des couches générées de plusieurs paramètres de dépôt dont -1- le temps durant lequel la surface du substrat est soumise aux flux issus de la pulvérisation de la cible (qui influence directement l'épaisseur de la couche), -2- la pression totale dans la chambre pendant le dépôt, -3- la proportion de diazote du mélange gazeux introduit, (accessible en modulant les flux d'argon et d'azote), et -4- la nature du substrat utilisé.

## 2.2 Configurations de dépôt utilisées

Plusieurs géométries d'équipements de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron sont disponibles au laboratoire SVI et à SGR avec des spécificités différentes. Pour certains, le dépôt est réalisé sur un substrat statique, alors que le substrat se déplace en face de la cible pour la plupart. Deux équipements différents ont été utilisés et les raisons du choix de chaque configuration sont détaillées ci-après.

### Dépôt en configuration statique

Dans le cas d'un dépôt statique, l'équipement de laboratoire MISSTIC a été utilisé. En fait, l'intérêt de ce dispositif ne réside pas sur la configuration de dépôt (statique), mais plutôt sur le fait qu'il est directement relié à une chambre d'analyse où est implémenté un spectromètre de photoélectrons X (XPS). La surface des couches déposées peut donc être analysée sans être en contact avec l'atmosphère ambiante. L'étude, détaillée au sous-paragraphe 2.5.1, concernant l'évolution de la surface des couches  $\text{SiN}_x:\text{Al}$  en contact avec l'atmosphère a donc pu être réalisée avec ce dispositif. Le module de dépôt PVD est un modèle SMP 300X de la société Méca2000. Il comprend trois cibles de 5cm de diamètre permettant de réaliser des dépôts en surface du substrat soit successivement (placé en face de chaque cible à l'aide d'un bras porte-échantillon), soit simultanément, en mode co-pulvérisation pour réaliser des mélanges (alliage, dopage). Dans ce cas, les deux cibles sont inclinées afin qu'une majorité des espèces pulvérisées convergent vers le substrat placé entre les deux. Trois lignes de gaz sont disponibles (Ar,  $\text{O}_2$  et  $\text{N}_2$ ) et l'injection de ces gaz est réalisée à proximité immédiate de la cible via plusieurs buses d'injection réparties de manière circulaire. La pression totale dans la chambre est régulée par le degré d'ouverture de la vanne tiroir placée en entrée du système de pompage secondaire.

Le dépôt est réalisé en mettant le substrat placé sur le bras porte-objet en face de la cible. Comme il n'y a pas de moyen de contrôler, en temps réel, l'épaisseur du film, celle-ci est ajustée, grâce à une calibration préalable réalisée dans les mêmes conditions opératoires (pression de travail, puissance injectée au niveau de la cible, type de décharge, distance substrat-cible, mélange gazeux). On agit alors sur la durée du dépôt pour moduler l'épaisseur de la couche.

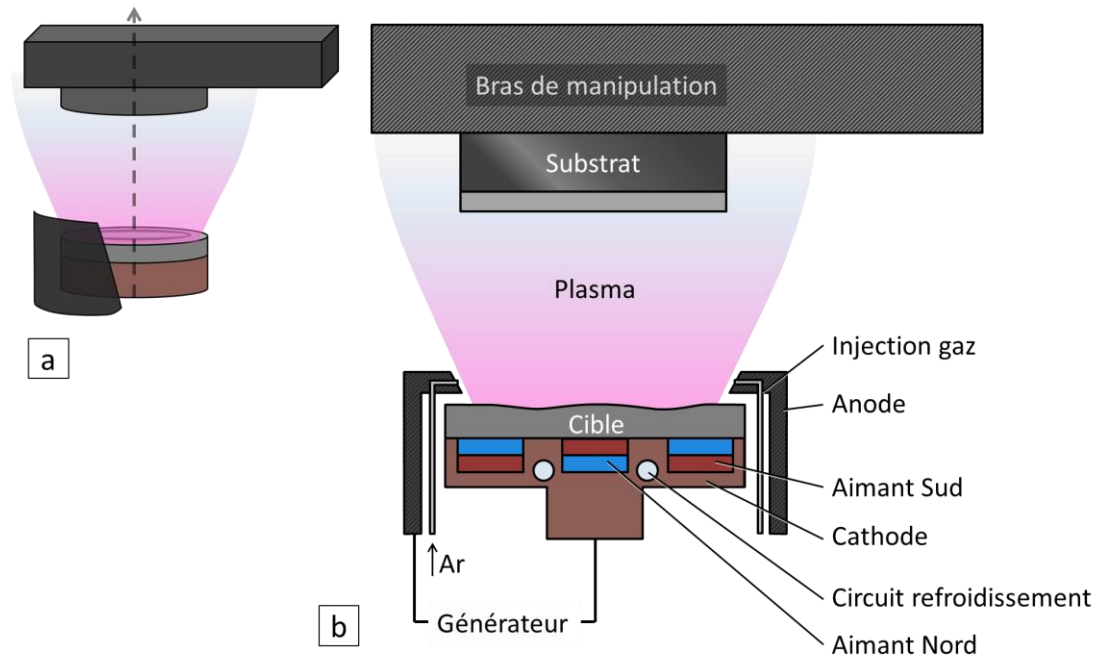


Figure 7 : Schéma représentant la géométrie de dépôt statique utilisée dans l'équipement MISSTIC.  
a. Vue en perspective. b. Vue transverse.

La surface maximale déposée est circulaire et atteint  $20 \text{ cm}^2$ . La pression de consigne avant dépôt est d'environ  $7 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ . La pression de dépôt est comprise entre  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$  et  $3 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$  tandis que la puissance utilisée est comprise entre 20 et 100 W. Il est également possible de mettre l'échantillon en rotation afin d'homogénéiser le dépôt.

### Dépôt en configuration dynamique

La seconde géométrie de bâti de dépôt utilisée correspond au cas d'un dépôt dynamique avec défilement de l'échantillon sous la cible (Figure 8a). Les équipements utilisés dans ces travaux sont la VMAG et la LINA 350. Ces deux machines sont assez comparables : la principale différence réside dans le fait que le substrat est horizontal dans le cas de la LINA 350 et défile sous les cathodes orientées vers le bas tandis que dans le cas de la VMAG, le substrat ainsi que les cathodes sont disposés quasiment verticalement. En fait, la surface du substrat (et des cathodes) fait un angle de  $7^\circ$  avec la verticale pour faciliter le maintien des substrats sur les convoyeurs. Cette dernière configuration présente également un autre intérêt par rapport à la précédente : les particules se détachant de la surface des cibles lors de la pulvérisation ne retombent pas à la surface des substrats. Ces artefacts génèrent par masquage des défauts dans les couches appelés « pinholes » qui



## 2 Dépôt de couches

seront très problématiques pour échantillons destinés aux mesures impédancemétriques (génération de court-circuit). Le substrat est positionné sur un plateau entrainé par des convoyeurs dans la chambre de dépôt. Les surfaces maximales de couches déposées atteignent alors 40 x 40 cm<sup>2</sup> pour l'équipement LINA 350 et VMAG.

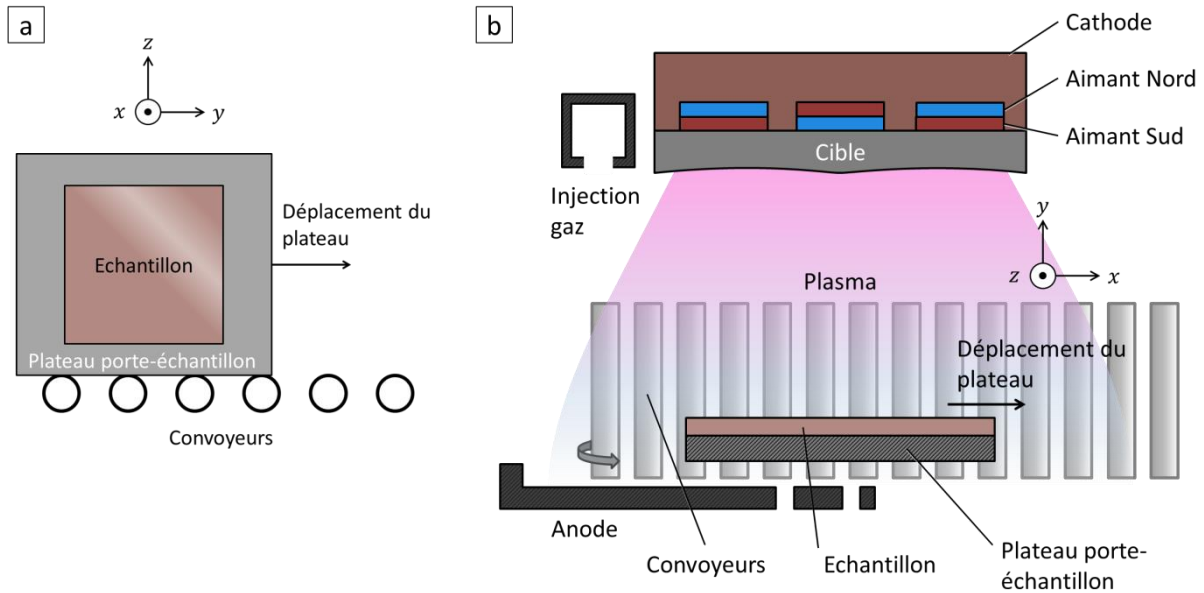


Figure 8 : a. Schéma représentant la géométrie verticale de l'échantillon lors de son déplacement dans la chambre de dépôt. b. Schéma de fonctionnement de la pulvérisation magnétron avec déplacement en ligne du plateau sous la cible utilisé dans les équipements de dépôt VMAG et LINA 350. L'axe z correspond à l'axe vertical (gravité selon z).

Tous les principaux dépôts présentés dans ce manuscrit ont été réalisés à l'aide de la VMAG (les études préliminaires ont été réalisées sur le dispositif LINA 350, entre autre celle de l'influence de la valeur de consigne limite qui sera détaillée au paragraphe 2.3). La cible possède une géométrie rectangulaire (560 mm x 125 mm). La pression de consigne est de  $1.10^{-6}$  mbar et la gamme de pression de dépôt s'étend de 1  $\mu$ bar à 14  $\mu$ bar. L'injection de gaz est réalisée à proximité de la cible et la pression est régulée par l'ouverture contrôlée de la vanne laminaire. La gamme des débits utilisée est de 20 à 190 sccm pour l'argon et de 20 à 52 sccm pour le diazote. La puissance utilisée pour générer le plasma en mode dc pulsé s'étend de 200 à 2300 W. Les détails des conditions de dépôts sont donnés dans la Tableau 1 dans le paragraphe 2.4. L'épaisseur de la couche est notamment ajustée en agissant sur la vitesse de défilement du plateau sous la cible pour une puissance et une pression données.

## 2.2 Configurations de dépôt utilisées

Un total de 13 cibles est présent dans le bâti, permettant le dépôt d'empilements de multicouches avec une grande variété de matériaux différents. Comme précédemment, une étape de pré-pulvérisation est réalisée avant chaque dépôt pour conditionner chaque cible utilisée.

## 2.3 Composition du plasma pendant le dépôt

Comme évoqué précédemment, dans le cas du dépôt de nitrure par pulvérisation cathodique magnétron, la présence d'espèces oxydées ( $O_2$ ,  $H_2O$ ) influence directement les caractéristiques de la couche. C'est pourquoi, la composition du plasma pendant le dépôt a été investiguée à l'aide d'un spectromètre de masse prélevant en temps réel un échantillonnage de la phase gazeuse de la chambre. Pour cela, nous avons utilisé un modèle HPQ2S de marque MKS. Ce spectromètre présente une résolution massique unitaire ce qui est acceptable dans le système étudié car les espèces suivies ont peu d'interférences, et a été calibré pour donner la pression partielle des espèces sélectionnées. Celui-ci a été positionné dans la chambre de dépôt à proximité du substrat et de la cible de Si:Al. Dans le cas présent, illustré par la Figure 9, il s'agit d'un dépôt de  $SiN_x:Al$  réalisé en 10 passages à 5  $\mu\text{bar}$  dans l'équipement de dépôt Lina 350. Le substrat fait alors 5 allers retours sous la cible de silicium. Les masses sélectionnées sont 1 pour l'hydrogène, 16 pour l'oxygène et 18 pour l'eau.

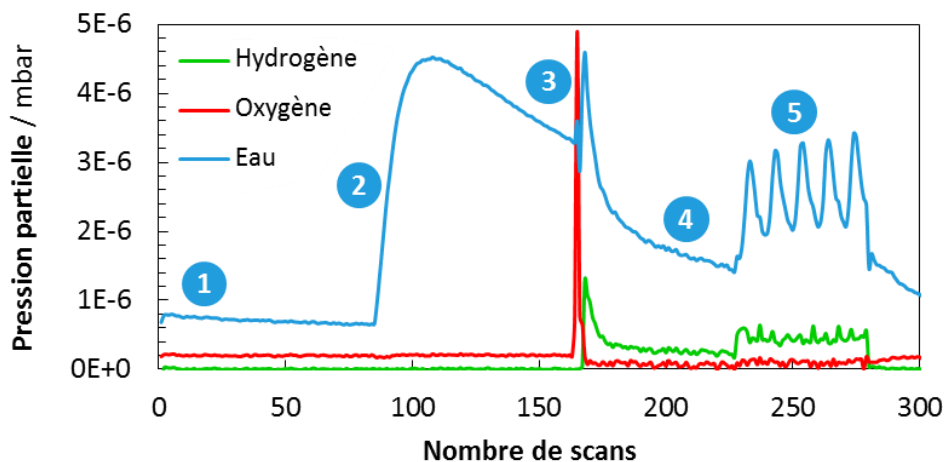


Figure 9 : Graphique représentant l'évolution des pressions partielles en eau, hydrogène et oxygène mesurées par spectromètre de masse pendant le dépôt magnétron d'une couche de  $SiN_x$  à une pression totale de 3.0  $\mu\text{bar}$  en 10 passages sous la cible de Si :Al.

On constate que le principal contaminant dans la chambre est l'eau, l'oxygène étant présent en quantité beaucoup plus réduite voire de manière induite par l'eau (par décomposition au sein du plasma). Plusieurs phases apparaissent nettement sur la courbe de suivi de la pression partielle en eau, en oxygène et en hydrogène dans la chambre. Une première phase de faible

### 2.3 Composition du plasma pendant le dépôt

concentration nominale en eau précède l'ouverture la vanne entre la chambre et le sas d'introduction des échantillons (1) : cette quantité d'eau est sans doute issue des entrées-sorties antérieures à notre expérience. On notera qu'à l'échelle du suivi, la valeur diminue ce qui illustre la nécessité d'attendre un certain délai pour que les parois de l'ensemble de l'enceinte sous vide soient « purgées » de cette eau adsorbée. L'échantillon sur son plateau porte-substrat en attente dans le sas est introduit dans la chambre de dépôt lors de l'ouverture de la vanne tiroir séparant les deux enceintes. A cet instant, on relève une forte augmentation du signal de l'eau qui atteint plus de cinq fois la valeur précédente (2) : le sas d'introduction, de par sa fonction, subi constamment des cycles de remise à la pression atmosphérique (sous N<sub>2</sub> sec) et d'entrée/sortie du plateau portant l'échantillon plus ou moins chargé en eau adsorbée. La qualité du vide dans cette enceinte est donc médiocre mais c'est sans doute la quantité d'eau restant adsorbée au niveau de l'échantillon et surtout du plateau qui induit cette introduction d'eau. Ensuite le pompage de la chambre de dépôt « prend le relais » dans l'évacuation des gaz résiduel dont l'eau jusqu'à ce que la pression totale atteigne la valeur de consigne ( $4.10^{-6}$  mbar). L'injection des gaz débute alors et une brève augmentation de l'eau et surtout de l'oxygène est constatée (3) : ces augmentations sont dues à la purge des lignes de gaz. Le plasma est ensuite allumé dans cette étape de pré-dépôt et la concentration en eau diminue jusqu'à la fin de cette étape de préparation de la cible (4) : par la génération d'espèces réactives, le plasma doit améliorer l'efficacité de la désorption de l'eau. L'apparition d'hydrogène est notée, sans doute issu de la dégradation des molécules d'eau. Le dépôt débute ensuite et il est intéressant de remarquer les 5 pics sur la courbe de l'eau correspondant aux 5 passages du plateau sous la cible (5) : ces pics sont attribués au fait que la source de cette eau, c'est à dire l'ensemble échantillon + plateau, passe sous le flux du plasma et à proximité du spectromètre. Le signal de H présente également ces pics.

Il est crucial de diminuer la quantité d'eau dans la chambre pour éviter toute incorporation d'oxygène et d'hydrogène lors de la croissance de la couche ([76]). D'après les mesures présentées sur la Figure 9, il est possible de limiter cette contamination en imposant une consigne globale en pression plus basse ou en imposant une durée de temporisation suffisante entre l'introduction du plateau dans la chambre et le déclenchement de la pulvérisation. Tout ceci entraîne un temps de pompage plus long mais qui aura pour conséquence (bénéfique) une qualité de couche de nitrure améliorée. Ces deux solutions ont été appliquées dans ces travaux : la valeur de consigne a été portée à  $1.10^{-6}$  mbar tout en restant dans des durées de pompage acceptables.

## 2.4 Nature et préparation des échantillons

Dans la suite de ce chapitre, la description de la configuration des échantillons réalisés pour mener conjointement les caractérisations par Microscopie Electronique en Transmission TEM/STEM et par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (EIS) est donnée. Par ailleurs, ces couches ont été caractérisées à l'aide de différentes techniques afin de cerner au mieux leurs caractéristiques en termes de composition, d'épaisseur, de morphologie, de densité et de propriétés optiques. Ces différentes analyses sont revues dans le paragraphe suivant en prenant l'exemple d'une couche de 30 nm de SiNx :Al déposée dans les conditions suivantes : pression de travail de 14  $\mu$ bar, mélange réactif Ar+N<sub>2</sub> (190 sccm d'argon et 49 sccm d'azote), puissance injectée en dc pulsé 2300 W, fréquence de 100 kHz. La pression partielle en azote correspond donc à une valeur de 2.87  $\mu$ bar. Cette couche que l'on qualifiera par la suite de « couche représentative » a été choisie comme support pour illustrer également les démarches analytiques développées pour le TEM/STEM et EIS dans les chapitres 3 et 4 suivants respectivement.

La pression de 14  $\mu$ bar s'approche de la valeur maximale accessible dans la chambre de l'équipement de dépôt VMAG. La pression est choisie maximale pour se placer dans le cadre de l'étude d'un système de plus grande porosité.

L'épaisseur est fixée à 30 nm pour respecter le contexte de cette étude. Les empilements utilisés pour application de contrôle solaire ou de basse émissivité comprennent des couches de nitrure de silicium dont l'épaisseur est comprise entre 10 et 50 nm.

### Configuration des échantillons pour analyses à l'échelle macroscopique et microscopique

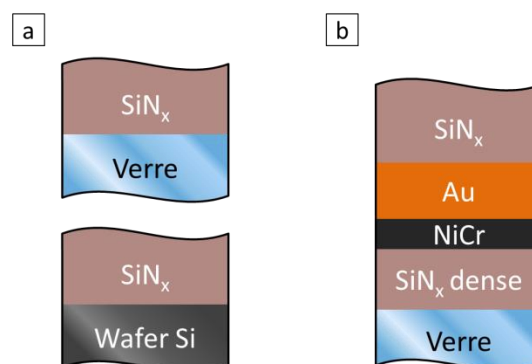
L'étude de cette « couche représentative » par les différentes techniques de caractérisation plutôt macroscopique et microscopique (hors TEM en définitive) nécessite le dépôt de celle-ci sur différents substrats. Les trois configurations principalement utilisées sont représentées dans la Figure 10. Les caractérisations optiques ou de surface sont réalisées sur les systèmes Verre/SiNx:Al et Si/SiNx:Al respectivement. Un wafer de silicium de 2 pouces est utilisé comme substrat dans ce dernier cas (Figure 10a). Ce wafer de silicium présente une couche d'oxyde natif en surface dont l'épaisseur est d'environ 2 nm ([77]). Les mesures électrochimiques de la couche de SiNx :Al nécessite son dépôt sur une électrode conductrice. Un empilement

## 2.4 Nature et préparation des échantillons

Verre/SiN<sub>x</sub>:Al/NiCr/Au/SiN<sub>x</sub>:Al est employé pour cette étude (Figure 10b). L'étude et le choix de ce substrat-électrode sont détaillés dans le sous-paragraphe 4.2.2.

Figure 10 : a. Dépôt de nitrure de silicium sur verre ou wafer de silicium. b.

Empilement SiN<sub>x</sub>/NiCr/Au/SiN<sub>x</sub> déposé sur verre.



Les paramètres de dépôt correspondant aux différents systèmes d'étude décrits précédemment sont regroupés dans le Tableau 1. La puissance utilisée est abaissée de 20 W entre l'étape de pré-dépôt et le dépôt dans le cas des dépôts de NiCr et NiCrN<sub>x</sub>.

Tableau 1: Description des paramètres utilisés pour le dépôt des couches présentées dans l'étude de la couche « représentative » de SiN<sub>x</sub>:Al

Configuration	Matériau	Cible	Pression (μbar)	Flux Ar (sccm)	Flux N <sub>2</sub> (sccm)	PN <sub>2</sub> (μbar)	Puissance (W)	Fréquence (kHz)	RT (μs)
Figure 10a	SiN <sub>x</sub> :Al	Si:Al	14	190	49	2.87	2300	100	4
Figure 10b	SiN <sub>x</sub> :Al	Si:Al	1.5	19	29	0.91	2300	100	4
	NiCr	NiCr	2	30	0	0	240	0	0.4
	Au	Au	8	150			500	0	4
	SiN <sub>x</sub> :Al	Si:Al	14	190	49	2.87	2300	100	4

### Configuration des échantillons pour les analyses TEM

L'observation d'échantillons par microscopie électronique en transmission ne peut être réalisée que lorsque l'épaisseur de l'échantillon est suffisamment faible (le chapitre 3 montera que le libre parcours moyen des électrons doit être très nettement supérieur à cette épaisseur). Cette condition dépend toutefois de la densité et du numéro atomique du matériau considéré. Dans le cas d'un matériau possédant un numéro atomique élevé, l'épaisseur optimale pour l'analyse sera plus réduite. De manière générale, il conviendra donc de préparer les échantillons en des lames

## 2 Dépôt de couches

suffisamment minces (typiquement de l'ordre de 50-100nm) pour obtenir des informations exploitables.

Deux modes de préparation ont permis d'acquérir les images de microscopie électronique en transmission sur les échantillons de couches minces diélectriques.

Dans le but de réaliser des acquisitions de la couche en vue plane afin d'observer les différentes hétérogénéités en termes de composition ou de microstructure présentes parallèlement au plan de la surface, le dépôt de la couche à observer a été réalisé directement sur des membranes très fines. Ce type de support est, entre autre, distribué par Eloïse SARL (référence : 21579-10, *Silicon Nitride Support Film, 50nm on 200 $\mu$ m frame thickness with 9 each 0.1 x 0.1mm Windows*). Ces membranes sont constituées d'une couche de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de 15 nm d'épaisseur déposée sur un wafer de silicium de 3 mm de diamètre et percé de 9 fenêtres carrées de 100  $\mu$ m de dimension latérale (Figure 11). Il est important de noter que ce mode d'acquisition par TEM en vue plane est limitée à des épaisseurs de couches réduites (<100nm). Le dépôt est directement réalisé sur une membrane maintenue sur une plaque de verre par du ruban adhésif Kapton® (film de polyimide) à ses extrémités.

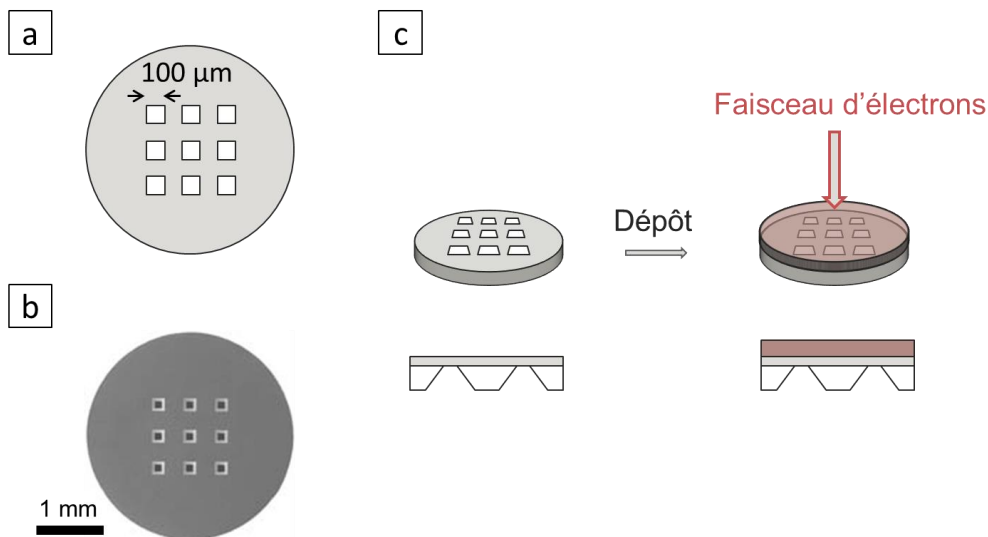


Figure 11 : Figure représentant le dépôt de la couche sur membrane permettant l'observation en vue de face par TEM. **a.** Schéma représentant la membrane commerciale avec 9 fenêtres de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (15 nm). **b.** Image de la membrane obtenue par microscopie optique. **c.** Schéma du procédé de dépôt et la direction de l'observation par TEM.

## 2.4 Nature et préparation des échantillons

Dans le but d'observer la couche suivant une section transverse, une préparation de l'échantillon couche + substrat est nécessaire. Celle-ci a été réalisée à l'aide d'un équipement comportant un faisceau d'ions focalisé (Focused Ion Beam, FIB) implémenté dans la chambre d'un microscope électronique à balayage qui permet le suivi en temps réel du déroulement de la préparation. L'équipement utilisé pour ce travail est le FIB SCIOS (FEI) de la plateforme de caractérisation NANOTEM (projet Equipex TEMPOS), située au C2N à Marcoussis.

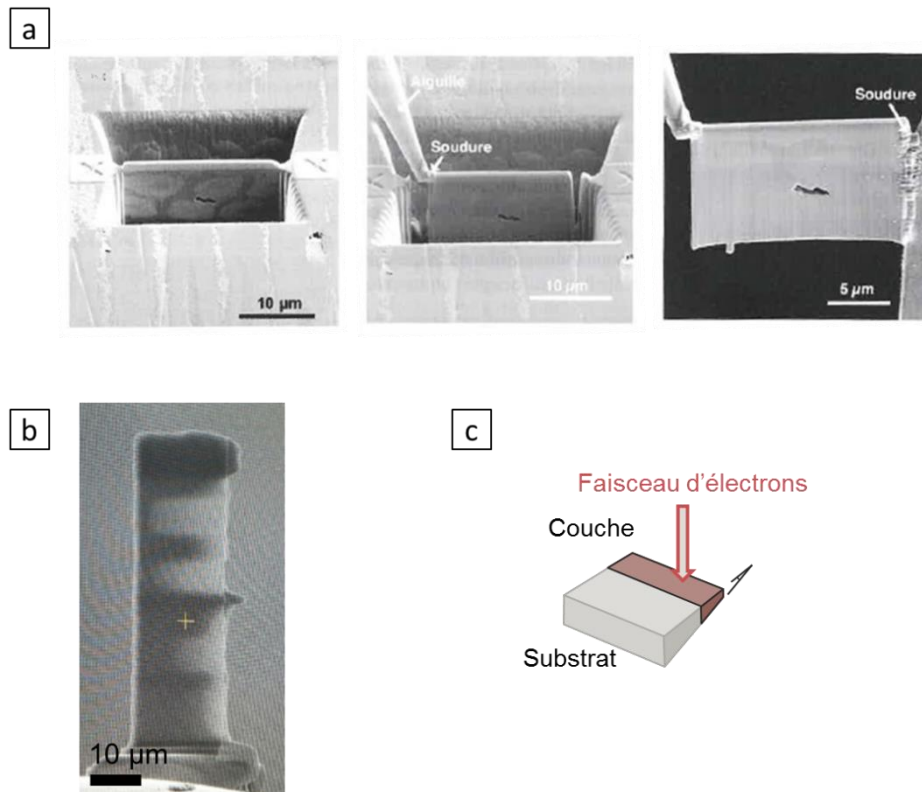


Figure 12 : Figure représentant la préparation d'une lame mince dans l'échantillon par FIB pour observer la couche mince par TEM en vue de côté. a. Images MEB en électrons secondaires extraites d'un ouvrage de J. Ayache *et al.* ([78]). b. Image acquise en microscopie électronique à transmission en mode champ clair de la lame ainsi créée. Les zones plus claires correspondent à des zones plus minces et sont privilégiées pour l'observation par TEM. c. Schéma représentant l'observation en vue transverse par TEM de la lame.

Le principe de ce mode de préparation est le suivant : un dépôt à la surface de l'échantillon est réalisé afin de protéger la couche de  $\text{SiN}_x:\text{Al}$ . Celui-ci est composé d'une couche de carbone de 20 nm déposée par évaporation et d'une couche de même épaisseur de platine, déposée par pulvérisation cathodique. Ensuite, un dépôt de 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de platine est réalisé par



## 2 Dépôt de couches

déposition induite par faisceau d'ions (IBID) dans la chambre de FIB. Une fois cette étape de protection de la surface réalisée, un faisceau d'ions Gallium ( $\text{Ga}^+$ ) ayant une énergie comprise entre 2keV et 30keV est focalisé à la surface de l'échantillon de manière à abraser certaines zones à l'échelle nanométrique. Un protocole bien défini, schématisé à la Figure 12 permet de réaliser une lame mince de l'échantillon avec une épaisseur de l'ordre de 50 nm dans la zone d'intérêt. Malgré un soin particulier apporté à la réalisation de ces lames, celles-ci peuvent présenter une géométrie légèrement biseautée, rendant l'estimation de l'épaisseur moyenne de la lame difficile. Ces préparations seront particulièrement adaptées aux acquisitions réalisées pour étudier les éventuels gradients de propriétés dans la direction de croissance de la couche.

## 2.5 Propriétés physico-chimiques de la couche

Ce chapitre présente les différentes techniques appliquées aux couches de nitrure de silicium déposées dans ces travaux. L'objectif est de déterminer au mieux leurs principales propriétés physico-chimiques afin d'aborder leur étude par une démarche combinant TEM et EIS. Pour illustrer ce propos, les résultats obtenus pour la couche «SiNx : Al dite représentative » sont présentés.

### 2.5.1 Détermination de la composition

L'analyse de la composition d'une fine couche de nitrure de silicium telle que la « couche représentative » déposée sur verre ou Si, n'est pas chose aisée. Toutefois, cette information est cruciale pour quantifier, par exemple, la contamination de la couche par des atomes étrangers (oxygène, hydrogène) lors du dépôt, pour analyser d'éventuelles inhomogénéités de composition dans l'épaisseur de la couche, et pour suivre son évolution (vieillessement) lors d'une exposition à l'air. Plusieurs techniques d'analyse ont dû être utilisées pour répondre à ces objectifs.

#### Analyse par microsonde électronique (EPMA)

La détermination de la composition des couches a été réalisée par microsonde électronique (ou EMPA pour Electron Probe Micro Analysis). Cette technique est basée sur la mesure de l'intensité du rayonnement X caractéristique émis par un atome donné, sous une excitation par un faisceau d'électrons de plusieurs keV. Le domaine d'interaction, en forme de poire à partir de la surface du matériau analysé, présente un volume de l'ordre du micron cube, variable suivant l'énergie des électrons incidents. Le spectre de rayons X émis est issu principalement des interactions inélastiques. L'atome est ionisé par l'éjection d'un électron des niveaux énergétiques de cœur de l'atome (K, L, M), et se trouve alors dans un état excité. Il revient à un état d'équilibre par le déplacement d'un électron d'un niveau moins énergétique vers le niveau instable, avec l'émission d'un photon X dont l'énergie est caractéristique de l'atome. Cette désexcitation s'accompagne également de l'émission d'un électron Auger. Par ailleurs, le spectre X comporte un fond continu dû au freinage des électrons traversant la matière (Bremsstrahlung).

## 2 Dépôt de couches

Les interactions sont plus complexes à traiter dans le cas de l'analyse d'un matériau sous la forme d'une couche mince dont l'épaisseur est inférieure au volume irradié. La partie inférieure de la poire d'interaction atteint le substrat sur laquelle la couche en question a été déposée. L'étude des couches minces est toutefois possible par modélisation: le logiciel Stratagem (développé par la société SamuX) utilisé à Saint-Gobain Recherche permet de prendre en compte la distribution en profondeur de la fonction d'ionisation appelée  $\varphi(\rho,z)$ ,  $\rho$  étant la densité et  $z$  la profondeur, en se basant sur le modèle XPP (Jean-Louis Pouchou and Françoise Pichoir) qui est bien adapté aux échantillons stratifiés. Il est cependant essentiel pour déterminer la composition d'une couche mince telle que  $\text{SiN}_x$ :Al, que le substrat ne comporte pas les éléments Si, Al et N.

L'équipement avec lequel la composition des couches minces de nitrure de silicium a été déterminée est une microsonde SX Five (CAMECA). Les analyses ont été réalisées avec un faisceau d'électrons incidents ayant une énergie de 15 keV et ont porté sur l'analyse des raies Si-K $\alpha$ , N-K $\alpha$ , et Al-K $\alpha$ . La surface des échantillons est métallisée au carbone (environ 10 nm), afin d'éviter l'accumulation de charge en surface. Les couches avaient été déposées sur wafer de germanium admettant en surface une couche d'oxyde native ( $\text{GeO}_2$ ) de 2.0 nm d'épaisseur.

La composition obtenue de la « couche représentative » est la suivante : 60 at.% N, 37 at.% Si, et 3 at.% Al. La teneur en oxygène non intégrée dans ces valeurs est toutefois comprise entre 1 et 3 at.%. Cette variabilité est soit due au contact avec l'atmosphère, soit liée à la présence de la couche d'oxyde native.

### Analyse par RBS et ERDA

Afin de confirmer les valeurs de composition par une autre technique et d'accéder à la teneur en hydrogène de la couche, des mesures par Spectroscopie de Rétrodiffusion de Rutherford (RBS) et par détection par recul élastique (ERDA) ont été réalisées par la société Arcane (basée au Centre d'Etudes Nucléaires de Bordeaux-Gradignan). La spectroscopie RBS met en jeu la diffusion élastique d'ions incidents de haute énergie sur les atomes du matériau à étudier ([79]). L'échantillon est placé dans une chambre sous vide (environ  $2 \cdot 10^{-6}$  mbar) face à un flux d'ions  $^4\text{He}^+$  accélérés dans un accélérateur électrostatique. L'énergie du faisceau incident sur l'échantillon atteint alors 2.1 MeV. Les ions  $^4\text{He}^+$  peuvent être diffusés élastiquement dans une direction opposée à celle du faisceau incident (Figure 13). Dans le cadre de la mesure RBS réalisée sur la

couche modèle de SiN<sub>x</sub>:Al, les ions rétrodiffusés sont détectés à quelques degrés de la direction initiale. Cette spectroscopie RBS est sensible aux atomes lourds du matériau qui engendrent la rétrodiffusion du faisceau. Afin de compléter cette étude, il est possible de s'intéresser à la diffusion de l'hydrogène (de masse inférieure à l'ion incident) dans la direction du faisceau incident. C'est l'objet de l'analyse ERDA, qui peut être réalisée en orientant la surface de l'échantillon de sorte à se placer dans le cadre d'un faisceau incident rasant. L'énergie des atomes d'hydrogène est alors suffisante pour s'échapper du matériau et être détectée. Un absorbant est positionné avant le détecteur pour filtrer les ions hélium diffusés dans la même direction que les atomes d'hydrogène recherchés. Le spectre en énergie obtenu correspond directement à la concentration atomique en hydrogène du matériau.

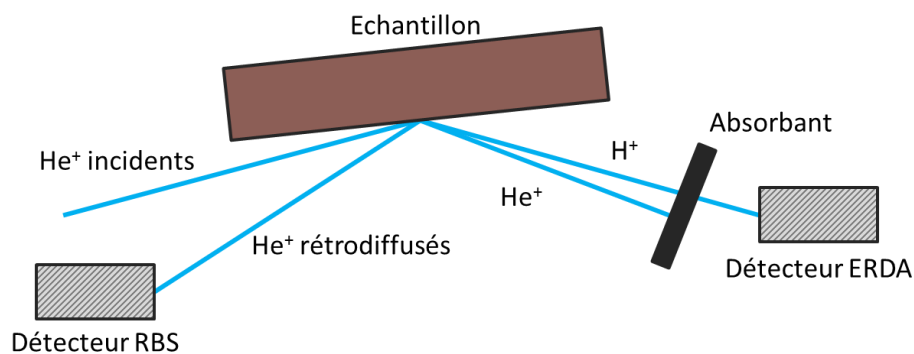


Figure 13 : Schéma de fonctionnement des mesures RBS et ERDA sur une couche mince.

Une simulation des spectres expérimentaux (logiciel SIMNRA) permet d'obtenir la teneur en hydrogène. Dans le cas de la « couche SiN<sub>x</sub>:Al représentative », le rapport atomique Si/N est ainsi obtenu avec une valeur de  $0.68 \pm 0.03$ . Une valeur de concentration atomique en hydrogène de 11.4 % est également déduite des spectres expérimentaux.

### Analyse par Spectroscopie de masse des ions secondaires (ToF-SIMS)

La composition déterminée par les deux techniques de caractérisations précédentes considère que celle-ci est homogène suivant l'épaisseur de la couche. Des mesures par spectrométrie de masse à ionisation secondaire avec détection en temps de vol (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry - TOF-SIMS) ont également été entreprises afin de sonder l'évolution de la composition dans l'épaisseur de la couche.

## 2 Dépôt de couches

Le principe de la mesure repose sur la pulvérisation des atomes de surface du matériau à analyser par un faisceau d'ions primaires de plusieurs keV. Sous cette pulvérisation, des ions secondaires sont émis de l'échantillon et leur masse est déterminée par un spectromètre de masse ([80]). La séparation des ions émis de masse différente est réalisée en fonction de leur temps de vol dans le cas d'un TOF-SIMS, ce qui implique la présence de deux canons pour générer les ions primaires : un pulsé, souvent à base de bismuth, dédié à l'analyse et de faible intensité (quelques pA) et un second, de différente nature dont le césium, dédié à l'abrasion de la surface à l'échelle du nanomètre de profondeur, de plus forte intensité (100 nA). (Figure 14).

L'équipement utilisé dans le cadre de cette étude est le TOF.SIMS5 (IONTOF). Le faisceau d'ions primaires  $\text{Bi}^{3+}$  (30 keV - 2 pA) est généré par un canon à métal liquide (LMIG – Liquid Metal Ion Gun) opérant à 16 kHz. La zone d'analyse de  $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$  est située au milieu d'une zone de décapage de  $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$  générée par le canon  $\text{Cs}^+$  (DSC – Dual Source Column). L'énergie du faisceau de décapage est de 2 keV pour un courant appliqué de 120 nA. Comme un des intérêts de ces mesures réside dans le suivi de l'oxygène, ce sont les ions secondaires négatifs qui ont été collectés.

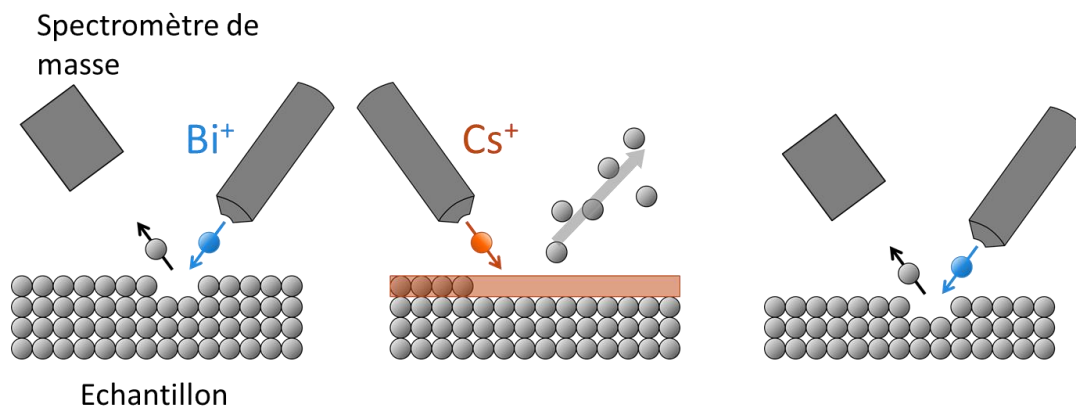


Figure 14 : Schéma de principe de l'analyse de la composition de la couche par TOF-SIMS. A gauche : pulvérisation de l'échantillon par des ions  $\text{Bi}^+$  pulsés puis analyse des ions secondaires par spectromètre de masse. Au centre : Décapage d'une épaisseur de couche par bombardement d'ions  $\text{Cs}^+$ . A droite : répétition de l'analyse de composition sur une strate inférieure.

La Figure 15 ci-dessous, présente le profil des principaux ions secondaires négatifs collectés lors de l'analyse de la « couche représentative ». L'échelle des abscisses correspond au temps de décapage, la vitesse dans le cas du nitrure de silicium n'ayant pas été calibrée.

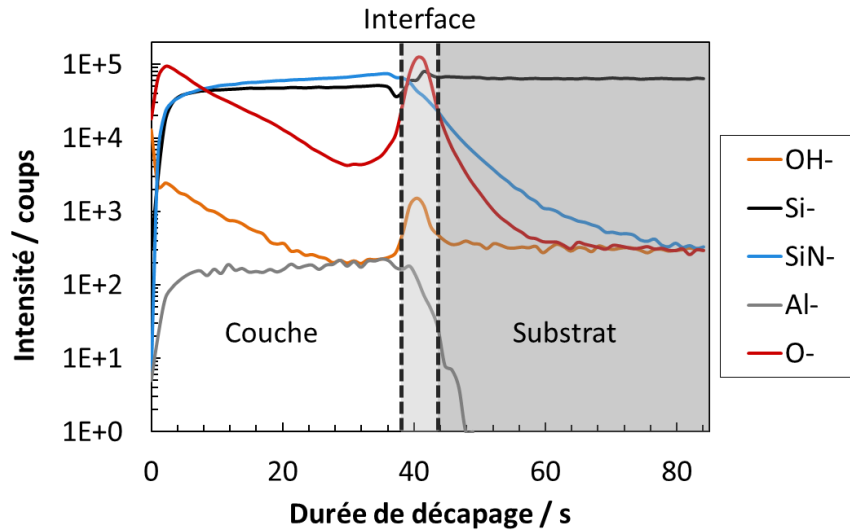


Figure 15 : Graphique représentant l'analyse de la composition de la couche par SIMS en fonction de la durée de décapage (et donc de l'épaisseur de la couche).

Ces résultats mettent clairement en évidence la couche en surface du substrat (wafer Si). La présence du nitrure de silicium est traduite par l'ion  $\text{SiN}^-$  très intense dans ces conditions (l'ion  $\text{N}^-$  est très peu intense). Le dopage Al est suivi grâce aux ions  $\text{Al}^-$  et les espèces oxydées sont suivies grâce aux ions  $\text{O}^-$  et  $\text{OH}^-$ . On constate donc que l'oxygène présente une forte évolution dans l'épaisseur de la couche : il est plutôt présent à proximité de la surface de la couche et diminue au fur et à mesure que l'on se rapproche de l'interface avec Si. Le tiers inférieur de la couche est donc pauvre en oxygène. Par ailleurs, on constate une accumulation en oxygène et hydroxyde au niveau de l'interface  $\text{SiN}_x\text{:Al/Si}$  due à la couche d'oxyde natif présente en surface des wafers de silicium. Le signal  $\text{SiN}^-$  progresse de la surface vers l'interface de manière complémentaire à l'oxygène. Enfin, le dopage en Al semble constant,  $\text{Al}^-$  présentant un plateau au sein de la couche.

### Analyse par Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Les analyses SIMS (et EPMA) suggèrent la présence, minoritaire, d'oxygène au sein de la couche  $\text{SiN}_x\text{:Al}$  dite « représentative » dont la teneur présente un gradient décroissant en partant de la surface de la couche. Cette contamination peut être issue soit du procédé de dépôt, soit de l'interaction post-dépôt de la surface de la couche avec l'air ambiant. Dans le premier cas, la présence d'oxygène est essentiellement une conséquence de la qualité du vide de base de l'enceinte de dépôt avant le dépôt. Il est alors possible que la teneur en oxygène soit homogène dans l'épaisseur de la couche voire qu'elle décroisse au fur et à mesure de la croissance de la couche

## 2 Dépôt de couches

SiN<sub>x</sub>:Al. La seconde hypothèse devrait plutôt conduire à un gradient inverse avec une plus forte teneur en surface (à proximité de l'air qui est la source de cette contamination). Pour évaluer l'évolution de la teneur en oxygène de la surface après dépôt, l'équipement MISSTIC disponible à SVI a été mis à profit car ce dernier comporte un bâti de dépôt directement relié à une chambre d'analyse de la composition de surface (voir paragraphe 2.2). Il est ainsi possible de réaliser des analyses de l'échantillon sans aucun passage à l'atmosphère entre le dépôt et l'analyse.

Le dépôt de la couche sur wafer de silicium, a été réalisé dans des conditions ajustées pour être au plus proche de celles de la couche représentative (Cible Si, mélange Ar+N<sub>2</sub>, activation RF, pression de dépôt de 2 µbar). Cependant, aucune autre analyse (optique, EMPA...) n'ayant été réalisée sur cette couche a posteriori, il se peut que celle-ci ne soit pas optimale (absorbante, non stœchiométrique). Cette éventuelle déviation est cependant jugée mineure au vue de l'objectif de cette caractérisation (suivre l'oxygène en surface).

La technique utilisée pour le suivi de la composition de la surface de la couche SiN<sub>x</sub>:Al est la spectrométrie des photoélectrons X (XPS). Son principe est basé sur l'interaction d'un faisceau X monochromatique avec les atomes de la surface du matériau en excitant les électrons de cœur de ces derniers. L'énergie de ces rayons X (source Al d'énergie 1486.6eV) est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'ionisation des électrons de cœur. Les électrons photo-émis ont alors une énergie égale à l'énergie des photons X incidents retranchée de leur énergie de liaison. La spectroscopie XPS permet donc d'identifier la nature des atomes sondés par l'identification des énergies correspondants aux différents niveaux (par exemple Si2s, Si2p...) mais de faibles variations en énergies peuvent également traduire dans certains la nature des liaisons chimiques de l'atome (Si-Si, Si-O...). Enfin, la technique XPS est une analyse de la surface puisque la profondeur sondée est de l'ordre de 3 nm dans le cas de SiN<sub>x</sub>. L'équipement utilisé dans le cas étudié, est un spectromètre Phoibos 100 (SPECS) avec une source Al.

Une première mesure de la surface a été réalisée immédiatement après dépôt et donc sans contact de l'échantillon avec l'atmosphère. Puis l'échantillon (wafer Si+ couche) a été exposé successivement à l'atmosphère ambiante du laboratoire durant 3 durées différentes : 15 min, 30 min et 7 jours.

## 2.5 Propriétés physico-chimiques de la couche

La Figure 19a présente le spectre acquis sur l'échantillon après dépôt et la Figure 19b, le spectre après une exposition à l'air de 30 min cumulée. On constate que les signaux relatifs à l'oxygène (pic Auger O KLL et O 1s) progressent au contact de l'air.

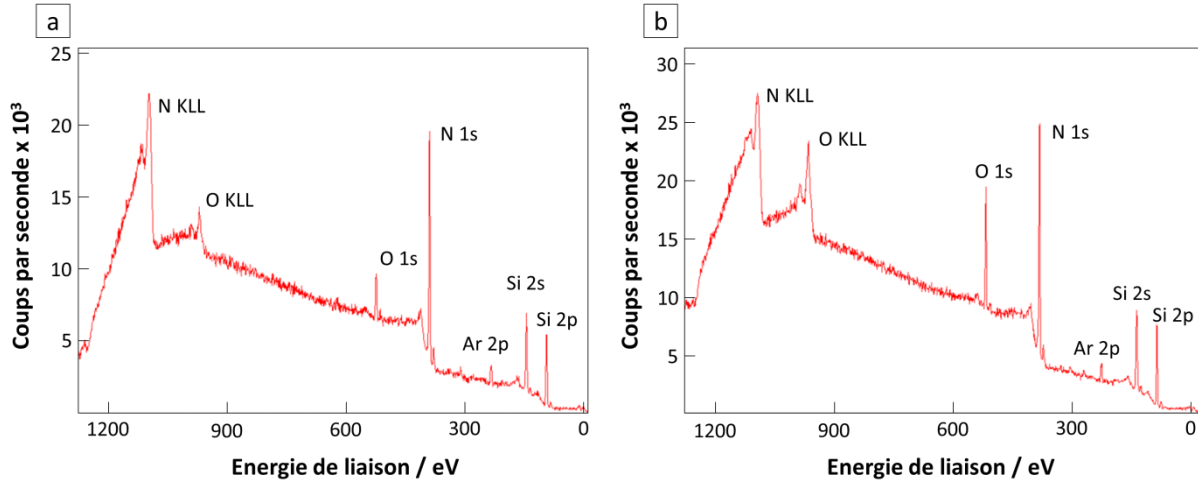


Figure 16 : Spectre XPS général obtenu a. Juste après le dépôt de la couche SiNx:Al. b. Après une exposition à l'air de 30min.

Le Tableau 2 regroupe les teneurs en Si, O et N déterminées à partir de l'intégration du pic Si 2p, O 1s et N 1s pour les différentes durées d'exposition de l'échantillon à l'atmosphère. Le dépôt semble être sous-nitruré (car non optimisé) mais la teneur en oxygène augmente dès les premières minutes de contact avec l'atmosphère. Cette teneur évolue peu ensuite (après 15min) mais ceci ne concerne que l'extrême surface (profondeur sondée de l'ordre de 3nm) et il se peut que la proportion en oxygène continue d'évoluer plus à cœur de la couche comme semble le suggérer les profils SIMS qui présente un gradient décroissant de la surface vers l'interface avec le substrat.

Tableau 2: Quantification XPS des teneurs en Si, O et N en fonction du temps d'exposition à l'air (% atomique).

Durée d'exposition	Si 2p	N 1s	O 1s	O/N
0 (référence)	67.7	28.6	3.7	0.13
15min	65.7	27.3	7.0	0.26
30 min	65.6	26.9	7.5	0.28
7j	39.3	47.1	13.6	0.29



### 2.5.2 Etude de la microstructure de la surface

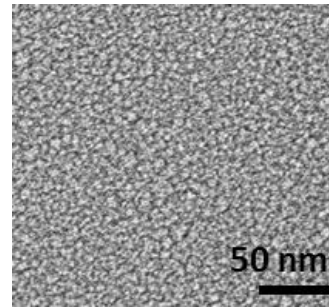
Afin d'étudier la morphologie de la surface des couches étudiées, celles-ci ont été caractérisées par Microscopie Electronique à Balayage (*Scanning Electron Microscopy* - SEM) et par Microscopie à Force Atomique (*Atomic Force Microscopy* - AFM).

Le principe de fonctionnement du SEM est basé sur l'interaction d'un faisceau d'électrons de plusieurs keV avec la surface du matériau. Les électrons du faisceau primaire qui balayent la zone d'intérêt provoquent une ionisation des atomes irradiés par éjection d'électrons peu liés (comme ceux présents au sein de la bande de conduction). Ces électrons faiblement énergétiques (< 50eV) que l'on appelle électrons secondaires (SE) sont donc émis d'une faible profondeur, inférieure à 10 nm. Leur intensité dépend essentiellement de l'inclinaison locale de leur zone d'origine par rapport au dispositif de collection de ces électrons secondaires (détecteur de type « Everhart-Thornley »). L'image est obtenue séquentiellement point par point en déplaçant le faisceau d'électrons. Le contraste de l'image obtenue traduit essentiellement la topographie de la surface de l'échantillon.

Il existe également une autre famille d'électrons émis par la surface de l'échantillon qui résultent plutôt d'une interaction quasi élastique entre électrons incidents et noyaux d'atomes de l'échantillon. Il s'agit alors des électrons rétrodiffusés (*Back Scattered Electrons*) qui ont une énergie plus élevée, et sont donc émis à partir d'une plus grande profondeur. L'intensité de ces électrons BSE est plus sensible au numéro atomique des atomes et leur cartographie renseigne plus sur le contraste chimique de la surface. Toutefois, la résolution latérale des images BSE est moins bonne que celles issues des électrons secondaires.

Les quelques acquisitions faites sur nos couches SiN<sub>x</sub>:Al ont été réalisées uniquement en SE à l'aide d'un microscope MEB-ZEISS DSM 982 qui dispose d'un canon à électrons de type FEG et d'une colonne GEMINI. Les clichés obtenus ont été réalisés avec un détecteur placé dans la partie inférieure de la colonne et celui-ci permet d'atteindre la meilleure résolution latérale estimée à 1.5nm. La Figure 17 présente une image acquise en vue plane par SEM sur une couche de 30 nm de SiN<sub>x</sub>:Al dite « représentative ». Une rugosité plutôt homogène est visible en surface de la couche et sa quantification est réalisée par AFM.

Figure 17 : Image acquise par SEM d'une couche de SiNx :Al dite « représentative ».



Le principe de l'AFM est de mesurer les différentes forces d'interaction entre une pointe idéalement atomique fixée à l'extrémité d'un bras de levier appelé Cantilever et les atomes de la surface d'un matériau (forces de répulsion ionique, forces de Van der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques...). La déflexion du cantilever est suivie en positionnant un faisceau laser sur la face supérieure du cantilever, le faisceau est réfléchi sur un miroir vers un photo-détecteur composé de 4 segments qui enregistrent le signal lumineux. Les déplacements (x,y,z) se font grâce à une céramique piézo-électrique. La sensibilité en z est de l'ordre de la fraction de nanomètre. Il existe plusieurs modes de fonctionnement de l'AFM. Peuvent être notamment cités : le mode contact pour lequel l'extrémité de la pointe est directement en contact avec l'échantillon, le mode *tapping* pour lequel le cantilever oscille près de sa fréquence de résonance. Dans ce cas, l'image de hauteur représente la topographie de la surface. La variation de l'amplitude d'oscillation est utilisée comme signal d'asservissement afin de corriger le déplacement en z, pour conserver l'amplitude constante et ainsi suivre la morphologie de surface. Le déphasage entre le mouvement d'oscillation de la pointe et le mouvement d'oscillation du piézo-électrique est également suivi et donne des informations sur la nature locale du matériau (contraste de phase à l'échelle nanométrique).

L'équipement utilisé est un AFM Dimension ICON (Bruker) permettant de scanner des surfaces de quelques nanomètres carrés à 130x130  $\mu\text{m}^2$ . Le relief maximal sondé est de 6  $\mu\text{m}$  et sa résolution en z est de l'ordre de la fraction de nm. Nous avons utilisé des pointes de Si de type TAP300Al (comportant un revêtement réfléchissant d'aluminium sur la face supérieure). Leur fréquence de résonance est de 300KHz et ces pointes présentent une force constante de 40N.m<sup>-1</sup>.

La Figure 18 présente les résultats obtenus concernant la topographie de la couche ainsi que la variation du signal de phase associé. La mesure de la rugosité donne 4.4 nm d'amplitude maximale et 0.70 nm RMS. Une structuration de la couche en domaines semble dominer, avec un

## 2 Dépôt de couches

diamètre moyen des domaines de 25 nm. Cette structuration en domaines suggère la présence de vides ou pores entre ces derniers.

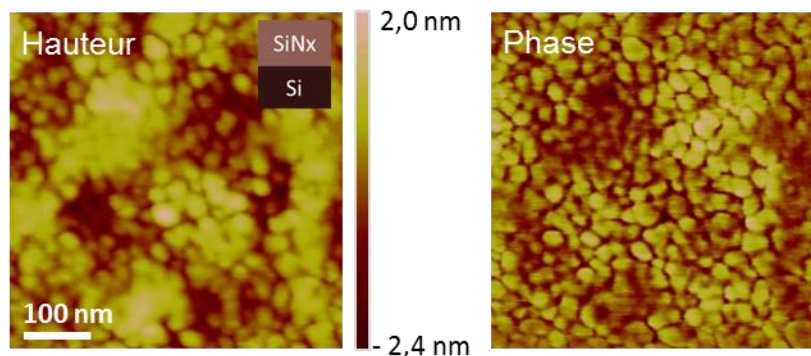


Figure 18 : Images acquises en AFM sur une couche de 30 nm de SiNx :Al déposée sur verre à 14  $\mu$ bar. A gauche : Signal de hauteur. A droite : Signal de phase.

### 2.5.3 Evaluation de l'épaisseur de la couche

L'épaisseur d'un dépôt est contrôlée par la vitesse de défilement du plateau portant le substrat. Il est nécessaire de mesurer le taux de déposition afin de régler ensuite la vitesse de défilement pour obtenir l'épaisseur visée. Pour cela, une monocouche est déposée à 0.1 m/min sur un substrat de verre masqué sur une partie par un trait de marqueur (Figure 19). La dissolution du marqueur dans l'éthanol nous permet de dévoiler une marche entre le substrat et la couche déposée. La mesure de cette marche est réalisée par microscopie à force atomique (AFM) en mode *tapping* avec une précision de l'ordre du dixième de nanomètre, permettant alors de déterminer la vitesse de déposition du matériau dans ces conditions de dépôt. L'épaisseur de la couche « représentative » est bien mesurée à 30 nm après calibration.

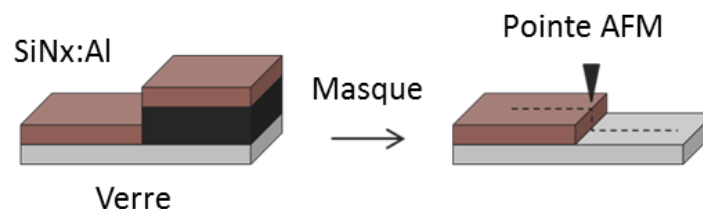


Figure 19 : Schéma représentant la méthode de mesure par AFM de l'épaisseur de la couche déposée.

### 2.5.4 Evaluation de la densité de la couche par réflectométrie X

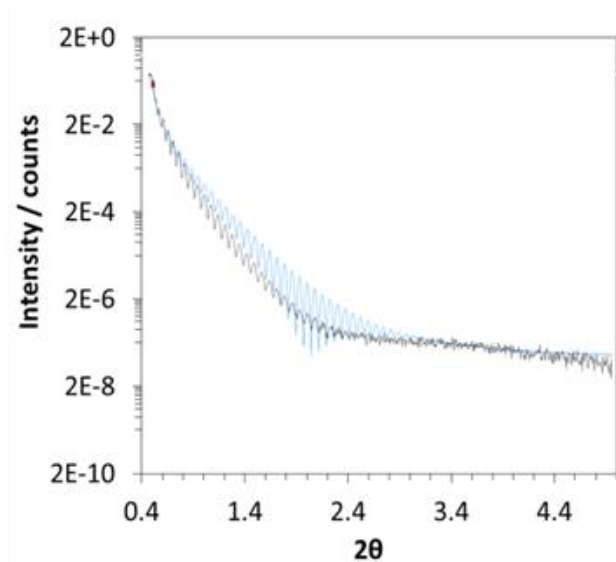
Afin d'évaluer la densité des couches déposées, nous avons caractérisé celle-ci par réflectométrie X.

Cette technique utilise la diffusion élastique d'un rayon X par les atomes de la surface d'un matériau irradié sous faible incidence. Pour cela, la surface de l'échantillon est irradiée par un faisceau X monochromatique (typiquement une même source qu'en diffraction des rayons X) et un détecteur ponctuel mesure l'intensité des rayons X réfléchis en fonction de l'angle  $2\theta$ . L'angle (entre la surface et les rayons X) à partir duquel la réflexion totale du faisceau incident n'est plus observée est appelé l'angle critique. Celui-ci dépend de la densité électronique du matériau donc de sa nature et de sa densité. La présence d'une ou plusieurs couches minces à la surface (dont la densité électronique est suffisamment différente de celle du substrat) donne lieu à des oscillations de l'intensité des rayons X en fonction de l'angle de collection. L'épaisseur de la couche peut donc être obtenue. Enfin, la rugosité de la surface et celle des interfaces en jeu influencent l'intensité et la décroissance du signal réfléchi.

L'équipement utilisé est un diffractomètre des rayons X D5000 (Bruker,  $\text{CuK}\alpha(1,2)$  / scintillateur). Les couches minces utilisées ont été étudiées avec cet équipement dont la couche représentative pour laquelle le résultat est présenté en Figure 20. Une valeur de  $2.8 \text{ g.cm}^{-3}$  a été mesurée, montrant un bon accord avec les valeurs déterminées pour des couches minces de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dans la littérature ([81]).

Par ailleurs, l'épaisseur mesurée par réflectométrie X est de 30.7 nm, confirmant la bonne calibration de l'épaisseur de couche déposée. La valeur de rugosité obtenue est de 1.0 nm, légèrement plus élevée que la rugosité RMS mesurée par AFM estimée à 0.7 nm.

Figure 20 : Mesure de la réflexion d'une couche de 30 nm de SiN<sub>x</sub>:Al par réflectométrie des rayons X.



### 2.5.5 Evaluation du niveau de contrainte intrinsèque de la couche

Thornton *et al.* ont montré le rôle important joué par les contraintes intrinsèques de la couche sur sa microstructure ([71]). Afin de déterminer les contraintes existant au sein des couches étudiées et en particulier celle dite « représentative », la méthode de la courbure (ou de la flèche) a été utilisée. En effet, les contraintes intrinsèques à la couche déposée sur un substrat induisent une force sur ce dernier. Cela a pour effet de courber l'ensemble substrat et couche, suivant une calotte sphérique si les contraintes sont isotropes dans le plan du film. La méthode de la flèche consiste à mesurer le rayon de courbure du substrat et d'en déduire le niveau de contrainte dans le plan du film grâce à la relation de Stoney donnée ci-dessous, pour laquelle  $h_f$  et  $h_s$  sont respectivement les épaisseurs de la couche et du substrat,  $R$  le rayon de courbure mesuré et  $E_f$  le module d'Young du substrat et  $\nu_s$  son coefficient de poisson:

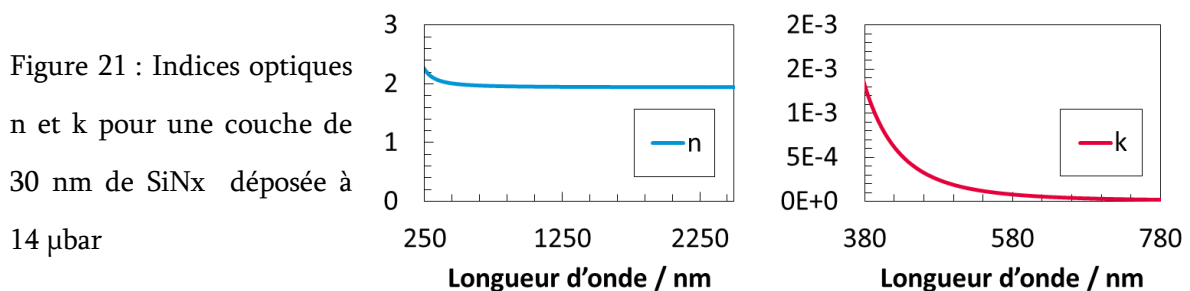
$$\sigma_f = \frac{E_f h_s^2}{6 h_f (1 - \nu_s) R} \quad (2)$$

Les couches ont été déposées sur un wafer de silicium de 4 pouces de diamètre dont la courbure avait préalablement été mesurée dans deux directions orthogonales par un profilomètre à stylet (Veeco Dektak 150). La courbure a ensuite été mesurée après le dépôt de la couche dans les deux mêmes directions. La connaissance de cette différence de courbure a permis d'évaluer le niveau de la contrainte dans la couche : on obtient une valeur de contrainte en tension de 250 MPa pour la « couche représentative ».

### 2.5.6 Caractérisation optique

Des mesures optiques sont entreprises sur les monocouches de diélectrique déposées sur verre pour répondre à plusieurs objectifs. Pour se placer dans un cas comparable aux couches industrielles, les couches diélectriques déposées doivent être transparentes dans le visible: une valeur très faible pour l'indice optique  $k$  est attendue entre 380 et 780 nm. La comparaison aux couches industrielles est également portée sur la variation de l'indice optique  $n$  de la couche. Afin de déterminer la variation des indices  $n$  et  $k$ , plusieurs mesures optiques sont réalisées : la transmission et la réflexion entre 250 nm et 2500 nm ont été évaluées à l'aide d'un spectrophotomètre Lambda 950 et des mesures en réflexion ont été réalisées avec un ellipsomètre spectroscopique à angle variable, VASE sur 4 angles différents entre la tangente à la surface et le faisceau (45°, 55°, 65° et 75°). Ces mesures expérimentales sont comparées à un modèle dont les paramètres sont ajustés par une méthode de moindres carrés, ce qui permet ensuite le tracé des indices  $n$  et  $k$ . Le modèle utilisé pour la modélisation des propriétés optiques est constitué de l'association d'un oscillateur de Kim (extension du modèle d'un oscillateur harmonique appliqué aux différents modes de vibrations, [82]) avec un modèle de transition interbandes OJL ([83]). En cas d'écart des propriétés optiques avec l'objectif souhaité, un ajustement de la stœchiométrie du mélange gazeux ( $Ar + N_2$ ) est entrepris pour moduler les indices de la couche. La bonne reproductibilité du dépôt est également testée du point de vue de l'optique de la couche diélectrique en vérifiant la superposition des indices optiques entre 250 et 2500 nm. Les conditions de dépôt mentionnées dans le Tableau 1 correspondent aux valeurs après optimisation.

La variation des indices optiques  $n$  et  $k$  obtenue pour la « couche représentative » est présentée sur la Figure 21. La valeur de l'indice  $k$  est suffisamment faible pour assurer une bonne transparence de la couche et la valeur de l'indice  $n$  à 250 nm (déterminée à 2.24) correspond aux valeurs données dans la littérature pour une couche dense de  $Si_3N_4$  ([70], [84]).



### Bilan du chapitre

Les couches de nitrure de silicium étudiées dans ces travaux sont déposées par pulvérisation cathodique magnétron avec deux types de configurations de dépôt différentes : statique ou dynamique.

L'analyse de la composition du plasma pendant le dépôt a révélé la présence d'eau comme contaminant principal de la chambre. Une consigne en pression permet de diminuer fortement et de manière reproductible la teneur en eau au sein du bâti avant dépôt.

Les conditions de dépôt et la préparation des échantillons en vue des analyses par EIS et TEM/STEM a été détaillée dans le paragraphe 2.4.

L'analyse d'une couche dite « représentative » par plusieurs techniques est également présentée. La composition de la couche a été mesurée par microsonde électronique et RBS/ERDA. Un rapport N/Si d'environ 1.6 est obtenu ainsi qu'une teneur en hydrogène de 11.4 %. La surface de cette couche « représentative » présente une rugosité estimée par AFM à 0.70 nm RMS ainsi qu'une structuration en domaines de 25 nm de diamètre moyen. L'épaisseur de la couche a été calibrée par la vitesse de défilement du substrat lors du dépôt et deux mesures par AFM et par réflectométrie X confirme la bonne valeur de 30 nm pour l'épaisseur de la couche étudiée. La réflectométrie X a également permis de déterminer la densité de cette couche à  $2.8 \text{ g.cm}^{-3}$ , en bon accord avec les valeurs données dans la littérature. Les contraintes intrinsèques de la couche ont été mesurées à partir de la mesure de la courbure du substrat par profilométrie. Une valeur de contrainte en tension de 250 MPa est obtenue pour la « couche représentative ». Une caractérisation optique a été entreprise dans le but de déterminer les indices  $n$  et  $k$  de cette même couche, respectivement de 1.98 et  $1.06 \cdot 10^{-4}$  à 550 nm.

# 3

## Caractérisation par TEM d'une couche de SiNx :Al «représentative»

### Sommaire du chapitre

- |   |       |
|---|-------|
| <b>3.1 Principe de formation de l'image en TEM/STEM</b> | p. 62 |
| <b>3.2 Application à l'étude d'une couche SiNx :Al</b>  | p. 79 |



## Introduction du chapitre

L'analyse de la porosité des couches minces de nitrure de silicium à l'échelle locale a été réalisée par microscopie électronique en transmission. La microscopie électronique en transmission permet en effet d'atteindre des informations microstructurales et de composition sur ces matériaux avec une résolution atomique (jusqu'à 0,08 nm dans le cas de certaines observations réalisées dans ces travaux). Ce chapitre décrit les principes d'interaction d'un faisceau d'électrons avec une couche mince amorphe dans le cas d'une observation par microscopie électronique en transmission (TEM) et par microscopie électronique en transmission en mode balayage (STEM). Ces deux types de microscopie ont été employés dans l'investigation de la porosité des couches de SiNx :Al par l'utilisation de deux modes d'imagerie différents : le mode champ clair (Bright Field, BF) et le mode champ sombre (High Angle Annular Dark Field, HAADF). Ces modes d'imageries ont été appliqués à l'étude de la morphologie des pores de la couche de SiNx :Al « représentative » et à la quantification de cette porosité en termes de diamètres des pores et de leur répartition dans la couche. Une analyse de la composition locale de cette couche et de la répartition de l'oxygène en son sein a également été entreprise par spectroscopie de perte d'énergie d'électrons (EELS).

## 3.1 Principe de formation de l'image en TEM/STEM

### 3.1.1 Interaction électron-matière

Les microscopes électroniques en transmission permettent d'observer des échantillons avec une résolution latérale inférieure à 0,1 nm ([85], [86]). Pour cela, l'échantillon doit être préparé en lames minces dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. La formation des images dépend du type de microscope et du mode d'imagerie utilisé. Les observations des échantillons présentés dans ces travaux ont été réalisées avec différents microscopes et modes d'acquisition : microscope conventionnel en mode champ clair (Transmission Electron Microscope Bright Field, Akashi Topcon EM-002B), microscope électronique en transmission à balayage en mode fond noir annulaire grand angle (STEM High Angle Annular Dark Field, NION USTEM 200). Des spectres de perte d'énergie des électrons (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) ont également été acquis sur ce dernier microscope pour une analyse élémentaire de l'échantillon.

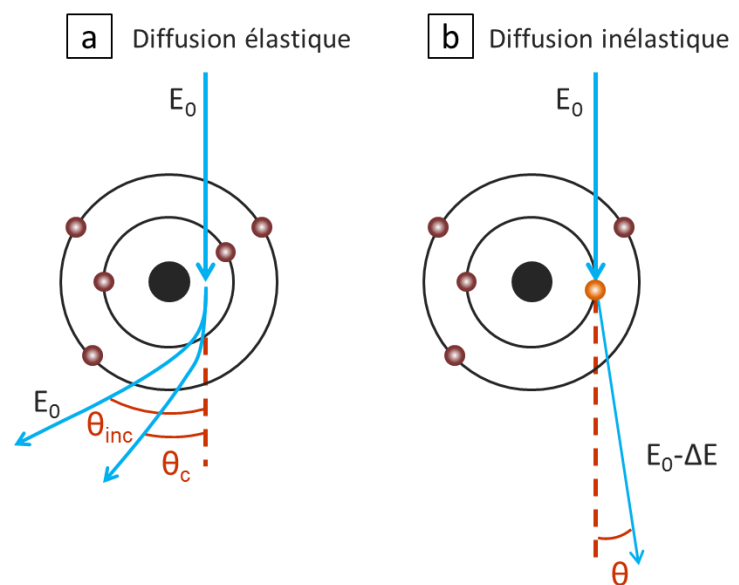
Pour ces deux configurations de microscopes et de modes d'imagerie, nous pouvons citer quelques étapes communes à la formation de l'image ([87]). Les électrons sont émis par un canon (filament en LaB<sub>6</sub> dans le cas de l'Akashi Topcon, cristal de tungstène faisant office de pointe à effet de champ – Cold Field Emission Gun, CFEG - dans le cas du NION USTEM) puis accélérés en appliquant une différence de potentiel de 100 ou 200 kV. Un faisceau est formé sur l'échantillon à l'aide de lentilles électromagnétiques, se présentant sous la forme d'une distribution parallèle sur l'échantillon dans le cas conventionnel ou d'une sonde focalisée sur ce dernier dans le cas du STEM. Les électrons se propagent et interagissent avec l'échantillon, situé dans l'entrefer de la lentille-objectif. La lentille-objectif fait partie du système qui condense le faisceau pour former une sonde focalisée dans le cas du STEM. La lentille-objectif convolue également la fonction d'onde incidente avec la transformée de Fourier de sa fonction de transfert dont la forme dépend, entre autres paramètres, du défocus, de la longueur d'onde des électrons ou encore du coefficient d'aberration sphérique du microscope.

La collection des électrons peut être réalisée à plusieurs angles de diffusion, en fonction des modes d'interactions de l'électron avec l'échantillon résultant ainsi en différents modes d'imagerie. Lorsque les électrons interagissent avec un atome de l'échantillon, ils peuvent être diffusés élastiquement par le noyau de cet atome (sans perte d'énergie) ou être diffusés inélastiquement

### 3 Caractérisation par TEM d'une couche de SiNx :Al «représentative»

suite à une collision avec des électrons du cortège électronique de l'atome considéré. L'angle de diffusion des électrons incidents dépend du mode de diffusion de celui-ci (Figure 22). Le mode d'imagerie en champ clair (Bright Field) correspond à la somme des contributions liées à la diffusion inélastique et à la diffusion élastique cohérente des électrons. Le contraste de l'image provient essentiellement d'un contraste de phase (contraste cohérent). La collection des électrons à grands angles (entre 80 et 200 mrad dans le cas du microscope NION USTEM 200) correspond à la diffusion élastique incohérente de ceux-ci. Il s'agit du mode HAADF, et le contraste incohérent est essentiellement lié aux variations de numéro atomique des éléments rencontrés ainsi qu'aux variations d'épaisseurs locales.

Figure 22 : Schémas représentant les interactions élastiques et inélastiques se produisant au sein d'un microscope électronique à transmission. a. Diffusion élastique de l'électron incident sans perte d'énergie à grand angle (incohérent) ou petit angle (cohérent). b. Diffusion inélastique de l'électron incident avec transfert d'énergie.



Enfin, dans le cas d'électrons diffusés inélastiquement, ceux-ci sont peu déviés et il est possible de mesurer la perte de leur énergie incidente (EELS). Cette perte d'énergie renseigne entre autre sur la nature chimique de l'atome qu'il a rencontré ([88]). Elle permet également d'accéder, pour certains éléments, à des informations relatives à l'environnement chimiques des atomes. La Figure 22 représente schématiquement ces processus de diffusion.

#### 3.1.2 Les principaux éléments constituant un TEM/STEM

La Figure 23 décrit les éléments constitutifs de la colonne du microscope dans le cas d'un TEM et d'un STEM. Le tracé de certaines trajectoires des électrons permet également de montrer le rôle des différentes lentilles électromagnétiques en analogie avec des lentilles optiques agissant

### 3.1 Principe de formation de l'image en TEM/STEM

sur des rayons lumineux. L'échantillon est placé sur un porte-objet situé dans l'entrefer de la lentille-objectif et son introduction est réalisée par un sas de pompage.

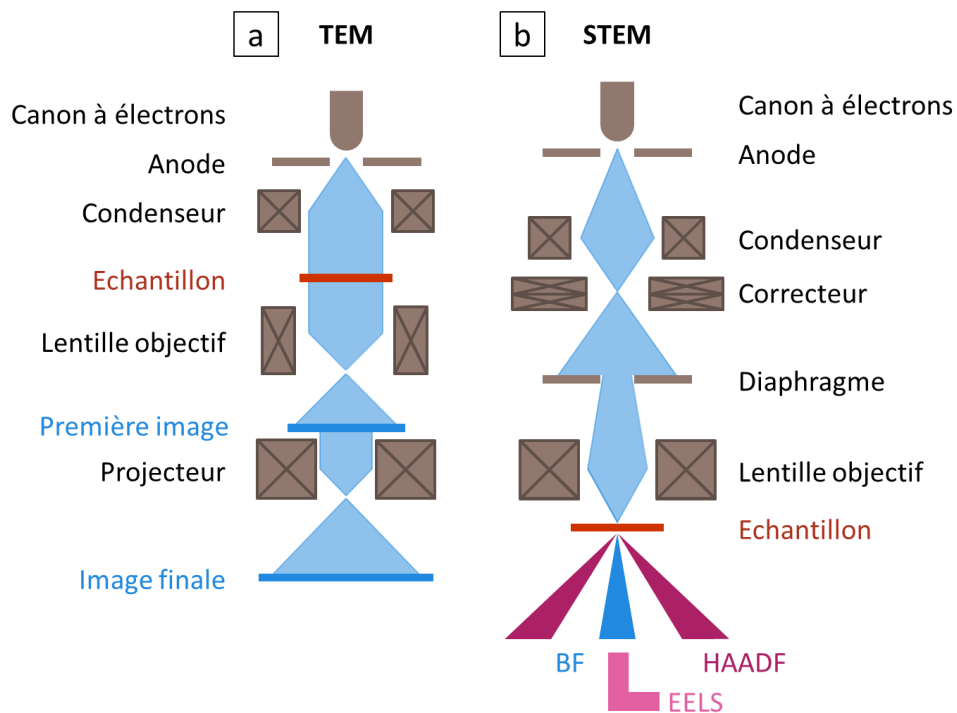


Figure 23 : Schémas de principe simplifiés représentant les différents éléments constituant la colonne d'un microscope électronique en transmission. a. TEM conventionnel. b. STEM.

#### Le canon à électrons

Plusieurs électrodes permettent l'extraction des électrons. La source d'électrons constitue la cathode. Dans le cas d'une émission par chauffage par effet Joule d'un filament, une fraction des électrons du filament peuvent acquérir l'énergie suffisante pour franchir le potentiel d'extraction, avant d'être accélérés vers les anodes. La source thermique la plus utilisée est une pointe en hexaborure de lanthane ( $\text{LaB}_6$ ) chauffée à  $1500^\circ\text{C}$  qui permet de fournir un flux intense d'électrons à partir d'une zone émissive réduite. Cette source est celle utilisée dans le microscope Akashi Topcon dans le cas des images TEM BF acquises dans cette étude.

Dans le cas d'une émission par une source à effet de champ froid, c'est l'utilisation d'un champ électrique intense (sans chauffage) qui permet l'extraction d'électrons. Le champ électrique peut être approximé par  $V/R$  avec  $V$  la différence de potentiel entre la pointe et l'anode d'extraction et  $R$  le rayon de la pointe. Pour une pointe de tungstène de 100 nm de rayon, une

### 3 Caractérisation par TEM d'une couche de SiNx :Al «représentative»

différence de potentiel de 1000 V permet l'obtention d'un champ de  $10^7$  V/cm. Ce type de canons à électrons est celui présent dans le microscope NION USTEM.

Les autres électrodes présentes dans le canon permettent de focaliser le faisceau d'électrons et de fixer la tension nominale de fonctionnement. Ainsi, les électrons pénétrant dans le microscope sont quasiment monochromatiques (variation de 0.3 à 2.0 eV selon la source pour une énergie primaire de 100-300 keV typiquement).

#### Les lentilles électromagnétiques

Un champ magnétique est appliqué au sein de ces lentilles afin de focaliser les électrons. La force résultante du champ magnétique sur l'électron est toujours perpendiculaire à sa vitesse. Ainsi, le travail de cette force est nul et l'énergie de l'électron reste constante. Le champ magnétique appliqué au sein de la lentille permet de courber la trajectoire de l'électron. En effet, ce dernier parcourt un cercle de rayon  $R$  dont l'expression se calcule à partir du principe fondamental de la dynamique appliqué en présence d'une force décrite par la loi de Lorentz (équation 3).

$$F = -e(\vec{v} \wedge \vec{B}) \text{ et } R = \frac{mv}{eB} \quad (3)$$

avec  $e$  la charge de l'électron,  $\vec{v}$  sa vitesse,  $m$  sa masse, et  $\vec{B}$  le champ magnétique.

La lentille électromagnétique se compose d'une bobine qui permet de focaliser les électrons grâce au champ de fuite existant à ses extrémités. Une courte distance focale peut être obtenue pour une grande valeur de la composante radiale du champ exercé. Il est alors nécessaire, dans ce cas, de localiser le champ dans un espace le plus réduit possible. Cette géométrie est réalisée en maintenant le champ magnétique dans l'entrefer d'une pièce polaire d'un électro-aimant.

#### La lentille-objectif

Les performances du microscope dépendent fortement des qualités de la lentille-objectif. L'échantillon est inséré dans l'entrefer de cette lentille-objectif, dont la focale est restreinte (de 1 à 3 mm). Plusieurs aberrations pénalisent la résolution maximale atteinte par l'objectif. La Figure 24

### 3.1 Principe de formation de l'image en TEM/STEM

présente trois schémas correspondant aux trois types d'aberrations les plus significatives : l'aberration sphérique, l'aberration chromatique et l'astigmatisme.

L'aberration sphérique est due à une convergence plus rapide des rayons marginaux que les rayons para-axiaux. Au point de meilleure focalisation, le rayon de la tâche d'aberration sphérique,  $r_s$ , dépend du cube de demi-angle d'ouverture  $\alpha$ .

$$r_s = \frac{1}{4} C_s \alpha^3 \text{ avec } C_s \text{ le coefficient d'aberration sphérique} \quad (4)$$

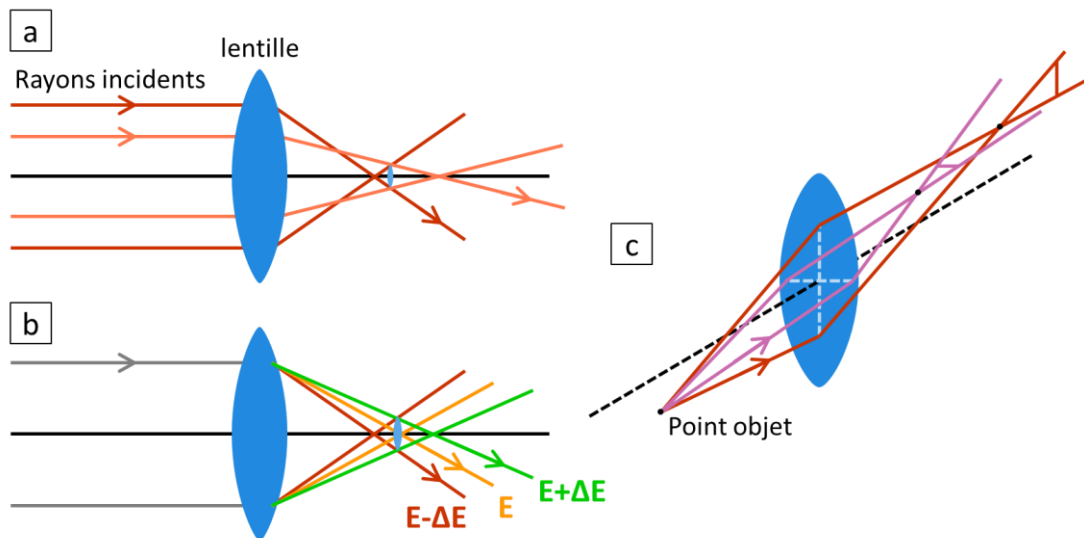


Figure 24 : Schéma représentant les trois types d'aberrations les plus répandues dans un microscope électronique en transmission. a. Aberration sphérique. b. Aberration chromatique. c. Astigmatisme.

Une autre aberration à prendre en compte est l'aberration chromatique. La monochromaticité des électrons n'est pas idéale et peut donc induire des fluctuations de potentiels  $\Delta V$  responsables de dispersion du faisceau. Par ailleurs, des instabilités de courant  $\Delta I$  dans la bobine des lentilles participent également à ce flou de focalisation. Les aberrations chromatiques peuvent s'exprimer selon l'équation 5.

$$r_s = C_c \alpha \left( 2 \left( \frac{\Delta I}{I} \right)^2 + \left( \frac{\Delta V}{V} \right)^2 \right)^{1/2} \text{ avec } C_c \text{ le coefficient d'aberration chromatique} \quad (5)$$

Enfin, l'astigmatisme provient de défauts de symétrie de révolution de la lentille-objectif. La distance focale de la lentille diffère alors en fonction de la direction azimutale. Ce type

### 3 Caractérisation par TEM d'une couche de SiNx :Al «représentative»

d'aberration est bien corrigé par les microscopes récents, qui utilisent des bobines secondaires permettant de moduler le champ magnétique produit.

Des aberrations d'ordre supérieur (coma, courbure de champ...) peuvent également induire une dégradation de la résolution.

#### **Les correcteurs d'aberrations**

La correction de ces aberrations est cruciale pour réaliser de l'imagerie haute résolution en TEM, ainsi que pour diminuer la dimension de la sonde d'électrons focalisés en STEM. La correction de l'aberration de sphéricité dans un STEM remonte au début des années 1960 ([89]). La première correction d'aberration de sphéricité fonctionnelle dans un STEM a été présentée par Krivanek *et al.* en 1997 ([90]). Le correcteur utilisé était composé de six étages comprenant chacun un quadripôle et un octupôle. Le principe de l'ajout de ces correcteurs réside dans l'application du négatif de l'aberration du microscope, annulant cette dernière lors du passage du faisceau dans la lentille objectif. Plusieurs technologies de correcteurs d'aberration de sphéricité coexistent. Parmi celles-ci, les sextupôles qui permettent des corrections des aberrations jusqu'à un ordre 5 comme aberration limitante, et les combinaisons de quadripôles/octupôles qui corrigent des aberrations jusqu'à un ordre 7 comme aberration principalement limitante et présentent l'avantage d'être adaptables pour la correction des aberrations chromatiques. La mise au point et l'optimisation de cette combinaison quadripôles/octupôles pour atteindre cet ordre 7 de correction des aberrations de sphéricité a été réalisé en 2008 par Dellby *et al.* ([91]).

Le microscope NION USTEM 200 utilisé comprend cette association optimisée de quadripôles/octupôles qui permettent d'atteindre des tailles de sondes inférieures à 0.1 nm. ([86]).

#### **3.1.3 Différences entre TEM et STEM**

Le principe de formation de l'image diffère selon les deux types de microscopes utilisés : un microscope électronique en transmission conventionnel (TEM) et un microscope électronique à balayage en transmission (STEM) (Figure 23).

Dans le cas d'un TEM, un faisceau parallèle est formé par les lentilles condenseurs à partir de la source et illumine l'échantillon. La lentille objectif est placée après l'échantillon et réalise

l'image de ce dernier. Des projecteurs permettent enfin d'agrandir cette image pour donner l'image finale. L'image est donc obtenue instantanément suite à l'illumination d'une large surface de l'échantillon (surface dépendant du diaphragme du condenseur).

Dans le cas d'un STEM, la lentille objectif est placée avant l'échantillon et a pour rôle de former une sonde de très faible dimension sur l'échantillon. Cette sonde balaye l'échantillon et le faisceau transmis en chaque point est collecté sur différents détecteurs. La performance du microscope dépend notamment de la dimension de cette sonde sur l'échantillon. La taille de cette sonde est très largement sub-nanométrique dans le cas du microscope NION USTEM 200 utilisé. Contrairement au TEM, la formation d'une image en STEM ne résulte pas d'une acquisition parallèle sur l'ensemble des pixels d'un détecteur à localisation (caméra CCD par exemple) mais se fait séquentiellement grâce à la collection sur un détecteur de géométrie fixée des électrons transmis en chaque point du balayage sur l'échantillon.

#### **3.1.4 Le mode champ clair en microscopie électronique en transmission / TEM BF**

Comme évoqué précédemment, le microscope électronique à transmission utilisé pour l'observation des couches en mode champ clair TEM BF) est un Akashi Topcon EM-002B. Une caméra CCD (acquisition sur 2048x2048 pixels) permet d'enregistrer l'image finale et l'insertion de l'échantillon est latérale via un sas de pompage.

Le faisceau électronique incident sur l'échantillon est considéré comme parallèle. La phase de la fonction d'onde électronique incidente est modifiée lors de l'interaction avec l'échantillon et le contraste dans l'image dépend de la variation de cette phase (Nakajima 2012 [26]). Plus spécifiquement, l'intensité de l'image finale dépend en premières approximations du potentiel électrostatique atomique projeté de l'échantillon, des effets de propagation dans l'échantillon, et de la fonction de transfert de la lentille objectif. Dans ce travail, une simulation de la formation de l'image résultante a été réalisée dans le double objectif de comprendre l'origine du contraste obtenu et de pouvoir quantifier les observations TEM BF en termes de diamètre de pores.

Le potentiel atomique projeté suivant  $z$  (direction de propagation du faisceau d'électrons) de l'échantillon,  $v_{z,0}$ , est fonction des deux vecteurs unitaires du plan contenant l'échantillon,  $x$ ,  $y$ .



### 3 Caractérisation par TEM d'une couche de SiNx :Al «représentative»

La fonction de transmission à l'interface vide/échantillon,  $t_0$ , s'exprime à partir du potentiel atomique projeté sous la forme d'une exponentielle complexe (équation 6).

$$t_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \exp[is_{int}v_{z,0}(\mathbf{x}, \mathbf{y})] \quad (6)$$

Avec  $s_{int}$  le paramètre d'interaction défini en fonction de la longueur d'onde de l'électron  $\lambda$ , de sa masse relativiste  $m$ , et de sa charge  $e$ , selon :

$$s_{int} = \frac{2\pi me\lambda}{h^2} \quad (7)$$

La fonction de transfert de la lentille objectif est calculée dans l'approximation d'objets de phase faible, valide pour des échantillons suffisamment fins (inférieur à 10 nm d'épaisseur environ) et composé seulement d'atomes légers. La Figure 25 présente un exemple de tracé de l'expression de la fonction d'onde calculée pour des paramètres standards d'observation : une tension d'accélération de 100 kV, un coefficient d'aberration sphérique de 0,5 mm, un coefficient d'aberration chromatique  $C_s$  de 0,8 mm, un étalement en énergie de 1,6 eV, un demi-angle d'illumination du condenseur  $\beta$  de 0,8 mrad, et un défocus  $\Delta f$  de 50 nm (paramètres caractéristiques du TEM Akashi Topcon EM-002B). Le défocus est pris positif dans le cas d'une sous-focalisation.

L'expression de la fonction d'onde s'exprime dans le cas d'un échantillon d'épaisseur standard (50 nm par exemple) en divisant ce dernier en plusieurs « tranches », permettant de rester dans l'approximation d'objets de phase faible pour chaque tranche. L'épaisseur  $\Delta z$  de chaque tranche est inférieure à 10 nm pour des atomes légers. Une fois que le potentiel atomique projeté, le propagateur de la fonction d'onde dans l'échantillon, et la fonction de transfert de la lentille objectif sont bien définis, il est alors possible de calculer la valeur de la fonction d'onde de l'électron sur le détecteur puis l'intensité de l'image observée.

La propagation de la fonction d'onde transmise dans l'échantillon s'écrit comme la convolution de celle-ci par un propagateur dont l'expression est donnée dans l'équation 8.

$$p(x, y, \Delta z) = \frac{1}{i\lambda\Delta z} \exp\left[\frac{i\pi}{\lambda\Delta z}(x^2 + y^2)\right] \quad (8)$$

### 3.1 Principe de formation de l'image en TEM/STEM

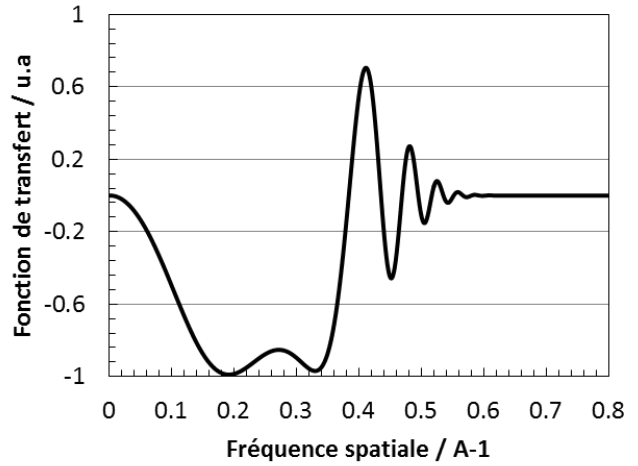
La fonction de transfert de la lentille objectif,  $H_0(\mathbf{k})$ , s'exprime dans l'hypothèse d'un objet de phase faible selon :

$$H_{WP}(k) = \sin \left[ \frac{\pi \lambda k^2}{1 + \epsilon k^2} (0.5 C_s (1 - \epsilon k^2) \lambda^2 k^2 - \Delta f) \right] \times \frac{1}{\sqrt{1 + \epsilon k^2}} \exp \left[ - \frac{[\pi \lambda k_s k (C_s \lambda^2 k^2 - \Delta f)]^2 + 0.25 (\pi \lambda \Delta_0 k^2)^2}{1 + \epsilon k^2} \right] \quad (9)$$

$$\text{Avec } \epsilon = (\pi \lambda k_s \Delta_0)^2, \quad k_s = K_s (C_s \lambda^3)^{-1/4}, \quad \Delta_0 = D_s \sqrt{C_s \lambda}, \quad \text{et } k_s = \frac{\beta}{\lambda}.$$

Le tracé de cette fonction de transfert est donné dans la Figure 25 pour les paramètres suivants : tension d'accélération de 100 kV, coefficient d'aberration sphérique de 0,5 mm, coefficient d'aberration chromatique de 0,8 mm, étalement en énergie de 1,6 eV, angle d'illumination du condenseur de 0,8 mrad, et défaut de 50 nm.

Figure 25 : Evolution de la fonction de transfert de la lentille objectif en fonction de la fréquence spatiale. Paramètres : tension d'accélération 100 kV, coefficient d'aberration sphérique 0,5 mm, coefficient d'aberration chromatique 0,8 mm, étalement en énergie 0,8 eV, demi-angle d'illumination 0,8 mrad, défaut 50 nm (sous-focalisation).



Il convient tout d'abord d'initialiser la fonction d'onde à son entrée dans l'échantillon (équation 10).

$$\varphi_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = 1 \quad (10)$$

En sortie de la première tranche, la fonction d'onde a été multipliée par la fonction de transmission puis convoluée par le propagateur.

$$\varphi_{1,t}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = t_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \varphi_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \quad (11)$$

### 3 Caractérisation par TEM d'une couche de SiNx :Al «représentative»

$$\varphi_1(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = p_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \Delta \mathbf{z}_0) \otimes [t_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \varphi_0(\mathbf{x}, \mathbf{y})] \quad (12)$$

avec  $\Delta \mathbf{z}_0$  l'épaisseur de la première tranche.

Ces opérations sont répétées en fonction du nombre de tranches constitutives de l'échantillon. L'expression de la fonction d'onde en sortie de la tranche n est donnée dans l'équation 13.

$$\varphi_n(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = p_{n-1}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \Delta \mathbf{z}_{n-1}) \otimes [t_{n-1}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \varphi_{n-1}(\mathbf{x}, \mathbf{y})] \quad (13)$$

avec  $\Delta \mathbf{z}_n$  l'épaisseur de la tranche (n-1).

L'électron traverse ensuite la lentille objectif se traduisant par une convolution de la transformée de Fourier de la fonction de transfert de cette lentille,  $H_0(\mathbf{k})$ , par la fonction d'onde  $\varphi_n(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ .

$$\Psi_n(\mathbf{k}_x, \mathbf{k}_y) = FT[\varphi_n(\mathbf{x}, \mathbf{y})] \quad (14)$$

$$\Psi_{image}(\mathbf{k}) = H_0(\mathbf{k}) \Psi_n(\mathbf{k}) \quad (15)$$

L'intensité de l'image finale s'exprime selon :

$$|\varphi_{image}(\mathbf{x}, \mathbf{y})|^2 = |FT^{-1}[\Psi_{image}(\mathbf{k})]|^2 \quad (16)$$

#### 3.1.5 STEM HAADF

##### Généralités

Les observations en mode STEM HAADF ont été réalisées sur un NION USTEM 200. Ce microscope utilise une source à émission de champ froid pour l'extraction des électrons du faisceau, permettant une grande brillance de l'ordre de  $10^9$  A/cm<sup>2</sup>/sr avec une grande stabilité. La colonne du microscope est divisée en trois parties principales : le canon (pression inférieure à  $4 \cdot 10^{-11}$  mbar), les condenseurs (pression de l'ordre de  $10^{-8}$  mbar) et la lentille objectif (pression de l'ordre de  $10^{-9}$  mbar). En mode STEM, le faisceau électronique est focalisé en une sonde pouvant atteindre 0,08 nm qui balaie l'échantillon. Les électrons diffusés élastiquement sont déviés aux

### 3.1 Principe de formation de l'image en TEM/STEM

grands angles et collectés sur le détecteur HAADF. La collection est réalisée entre deux angles  $\beta_1$  et  $\beta_2$ , valant typiquement 80 mrad et 200 mrad par rapport à l'axe vertical.

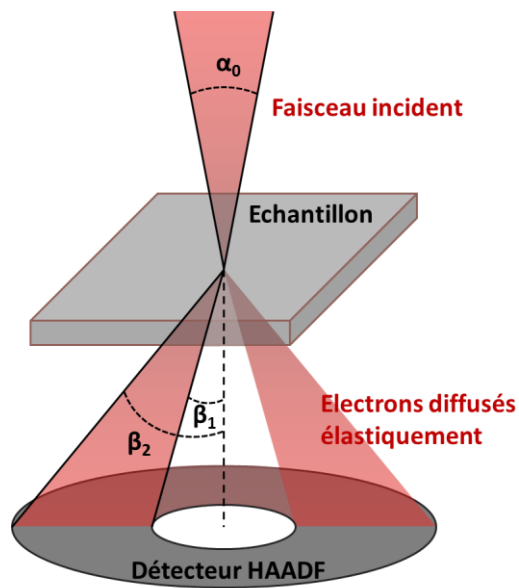


Figure 26 : Schéma représentant la collection des électrons diffusés élastiquement sur le détecteur HAADF dans l'angle solide délimité par les angles  $\beta_1$  et  $\beta_2$ .

L'acquisition des images se fait grâce à l'utilisation d'un scintillateur couplé à un photomultiplicateur. Ce détecteur de forme annulaire intègre l'intensité diffusée dans la gamme d'angles de diffusion choisie. L'image en niveaux de gris correspond à la variation de cette intensité intégrée en fonction du point de balayage sur l'échantillon. Le contraste de l'image obtenue dépend du numéro atomique de l'élément sondé et de l'épaisseur locale de l'échantillon (faibles intensités pour faibles épaisseurs de couche et éléments légers). Dans le but de quantifier l'épaisseur de matériau traversé par les électrons incidents et donc de déterminer la densité atomique locale pour le matériau étudié, il est nécessaire de quantifier les images HAADF acquises. Cette quantification a été réalisée après détermination du libre parcours moyen de l'électron diffusé élastiquement aux grands angles pour les paramètres d'observation.

### Intensité du signal diffusé aux grands angles et détermination du libre parcours moyen élastique associé

Dans le cas d'événements de diffusion indépendants, leur survenue suit une statistique poissonnienne. La probabilité  $P_n$  pour un électron de subir un nombre d'événements de diffusion  $n$  s'écrit :

$$P_n = \frac{1}{n!} \left(\frac{t}{\lambda}\right)^n \exp\left(-\frac{t}{\lambda}\right) \quad (17)$$

avec  $\lambda$  le libre parcours de l'électron et  $t$  l'épaisseur locale du matériau

Suivant cette approximation, l'intensité diffusée en fond noir (diffusion élastique incohérente) s'exprime en fonction du libre parcours moyen de l'électron diffusé élastiquement incohérent ( $\lambda_{\text{él.inc.}}$ ) par l'équation 18.

$$I_{\text{él.inc.}} = I_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\lambda_{\text{él.inc.}}}\right)\right) = I_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{N_A}{M} \rho t \sigma_{\text{él.inc.}}\right)\right) \quad (18)$$

avec  $N_A$  le nombre d'Avogadro,  $M$  la masse molaire du matériau,  $\rho$  sa densité et  $\sigma_{\text{él.inc.}}$  la section efficace de diffusion élastique incohérente.

Plusieurs grandeurs sont à déterminer pour le calcul du libre parcours moyen élastique de l'électron dans le matériau.

La vitesse des électrons incidents et leur longueur d'onde doivent être calculées de manière relativiste. En effet, la masse d'un électron de 100 keV se déplaçant approximativement à la moitié de la vitesse de la lumière doit être considérée dans le calcul de sa vitesse  $v$  et de sa longueur d'onde  $\lambda$ . Les équations 19 et 20 permettent d'obtenir ces valeurs simplement à partir de l'énergie de l'électron, de sa masse relative et de sa charge ([92]). A 100 kV, des valeurs de  $1.644 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $3.701 \cdot 10^{-12} \text{ m}$  sont mesurées pour la vitesse et la longueur d'onde de l'électron incident, respectivement.

$$\frac{v}{c} = \left(\frac{eV}{m_0 c^2 + eV}\right)^{1/2} \quad (19)$$

avec  $m_0$  la masse de l'électron relativiste,  $eV$  l'énergie de l'électron, et  $c$  la célérité de la lumière dans le vide

### 3.1 Principe de formation de l'image en TEM/STEM

$$\lambda = \frac{hc}{\sqrt{eV(2m_0c^2 + eV)}} \quad (20)$$

Un numéro atomique effectif du nitrure de silicium dont la composition a été mesurée par microsonde atomique (voir 2.4.1) et approximée à 0.43 at.% en Si et 0.57 at.% en N est ensuite déterminé en utilisant l'équation 21. Une valeur de 11.2 est obtenue.

$$Z_{eff} = \frac{\sum f_n Z_n^2}{\sum f_n Z_n} \quad (21)$$

La section efficace de diffusion élastique  $\sigma$  et l'angle de diffusion élastique caractéristique  $\theta_A$ , correspondant à la valeur de numéro atomique effectif calculée précédemment, ont été déterminés en utilisant les équations 22 et 23. L'équation donnant la valeur de  $\sigma$  en fonction de  $Z$  est une formule empirique largement employée dans la littérature qui donne des résultats en accord avec les estimations expérimentales ([93], [94], [95]).

$$\sigma = \frac{1.5 \cdot 10^{-24}}{\left(\frac{v}{c}\right)^2} Z^{3/2} \left(1 - \frac{Z}{596 \frac{v}{c}}\right) \quad (22)$$

$$\theta_A = \frac{\lambda}{2\pi a_0} Z^{1/3} \text{ avec } a_0 \text{ le rayon de Bohr } (a_0 = 5.292 \cdot 10^{-11} \text{ m}) \quad (23)$$

Ces paramètres interviennent dans le calcul de la section efficace de diffusion élastique des électrons effectivement collectés sur le détecteur HAADF. L'équation 24 donne le résultat de l'intégration de la section efficace de diffusion élastique sur les angles solides  $\alpha_0, \beta_1, \beta_2$  définissant la collection et la détection de l'électron sur le détecteur (Figure 26) ([96]).

$$\sigma_{HAADF} = \frac{\sigma}{2\theta_A^2} \left[ \beta_2^2 - \beta_1^2 - \sqrt{(\beta_2^2 + \theta_A^2 - \alpha_0^2)^2 + 4\alpha_0^2 \theta_A^2} + \sqrt{(\beta_1^2 + \theta_A^2 - \alpha_0^2)^2 + 4\alpha_0^2 \theta_A^2} \right] \quad (24)$$

L'expression du libre parcours moyen élastique  $l_{el}$  est directement déduite de la valeur de  $\sigma_{HAADF}$  ([95]).

### 3 Caractérisation par TEM d'une couche de SiNx :Al «représentative»

$$l_{el} = \frac{M}{N_A \rho \sigma_{HAADF}} = \frac{2M\theta_A^2}{N_A \rho \sigma} \left[ \beta_2^2 - \beta_1^2 - \sqrt{(\beta_2^2 + \theta_A^2 - \alpha_0^2)^2 + 4\alpha_0^2 \theta_A^2} + \sqrt{(\beta_1^2 + \theta_A^2 - \alpha_0^2)^2 + 4\alpha_0^2 \theta_A^2} \right]^{-1} \quad (25)$$

avec  $M$  la masse molaire effective de l'échantillon,  $\rho$  sa densité volumique, et  $N_A$  le nombre d'Avogadro.

La valeur du libre parcours moyen élastique obtenue par ce calcul dans le cas d'une couche de nitrure de silicium dite « représentative » est estimée à 730 nm. Cette valeur est bien supérieure aux épaisseurs d'échantillons observées, que ce soit dans le cas des sections transverses avec des lames d'épaisseurs inférieures à 100 nm que dans le cas des acquisitions en vue plane car les épaisseurs des couches étudiées sont comprises entre 10 et 100 nm. La connaissance du libre parcours moyen élastique permet de quantifier l'épaisseur locale de matériau en chaque pixel à partir des images HAADF. Son utilisation est démontrée dans le sous-paragraphe 3.2.2 pour quantifier la porosité d'une couche de paramètres de dépôt donnés.

#### 3.1.6 STEM EELS

La composition locale de l'échantillon a été mesurée par spectroscopie de perte d'énergie d'électrons (EELS) sur le même équipement utilisé pour l'acquisition des images HAADF (Nion USTEM 200). Contrairement au mode HAADF, les électrons qui sont concernés par cette technique EELS sont des électrons issus d'une diffusion inélastique au sein de l'échantillon. En effet, l'électron diffusé inélastiquement a perdu une partie de son énergie incidente lors de collisions avec des électrons appartenant au nuage électronique des atomes traversés et admet donc une trajectoire peu déviée. C'est cette quantité d'énergie perdue qui est mesurée par EELS. Pour cela, la trajectoire des électrons collectés proche de l'axe vertical du microscope est courbée par un champ magnétique. Le rayon de courbure dépend de l'énergie résiduelle de l'électron et permet donc de remonter à la quantité d'énergie perdue par ce dernier dans l'échantillon. Dans ce travail, on utilisera exclusivement les signaux qui apparaissent du fait de l'excitation (ionisation) des électrons de cœur des atomes de l'échantillon. Ces signaux, appelés seuils apparaissent à des valeurs d'énergie proche de l'énergie de liaison de l'électron de cœur excité. Cette énergie de liaison étant caractéristique d'un élément chimique, l'analyse de la position en énergie de ces seuils

### 3.1 Principe de formation de l'image en TEM/STEM

permet une identification des éléments présents dans un échantillon et la mesure de leur intensité permet la quantification de ces éléments.

Plusieurs types d'acquisition EELS ont été réalisés dans ces travaux. Dans un premier temps, il est possible d'enregistrer un spectre moyenné sur une zone spatiale étendue de l'échantillon pour une dispersion en énergie choisie. Le spectre obtenu permet de mesurer les seuils des éléments d'intérêt sur la zone balayée avec une bonne résolution. Afin de déterminer la contribution correspondant aux seuils des éléments présents dans la gamme en énergie mesurée, il est nécessaire de soustraire le fond continu sous le pic de l'élément considéré. Une modélisation du fond par une loi de puissance donne un bon accord avec la mesure expérimentale et a été appliquée dans ces travaux. Une fois la soustraction du fond réalisée, il est possible d'intégrer le pic de l'élément considéré sur une fenêtre en énergie restreinte (50 eV dans le cas des seuils K de O et N). Un exemple de spectre présentant les seuils K de l'oxygène et de l'azote est donné à la Figure 27.

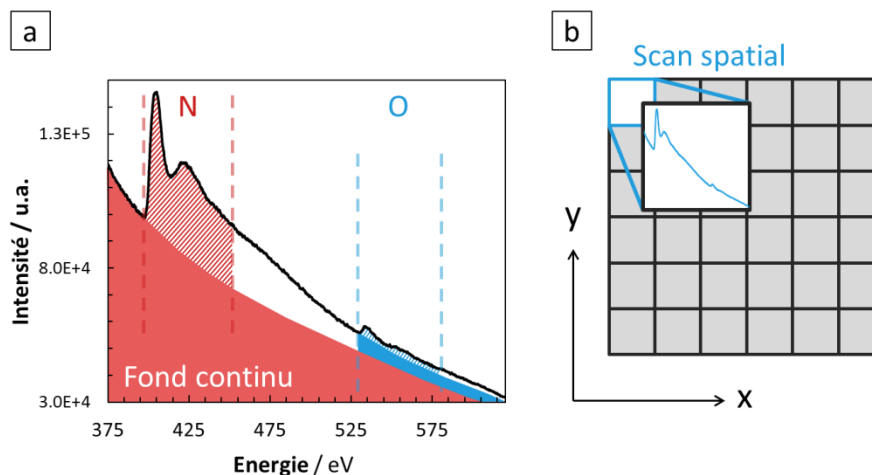


Figure 27 : a. Schéma représentant la soustraction du fond continu et l'intégration d'un spectre sur des fenêtres centrées sur les seuils K de l'azote et de l'oxygène (à 400 et 530 eV respectivement). b.

Schéma représentant la collection de spectres suivant un échantillonnage spatial donné.

Il est également possible de réaliser des cartographies élémentaires par EELS. Pour cela, un spectre de dispersion en énergie donnée est enregistré sur chaque pixel d'une région spatiale définie sur l'échantillon (la dimension du pixel ainsi que la durée d'acquisition de chaque spectre sont optimisées pour accéder au meilleur compromis entre la résolution spatiale et l'évolution du matériau sous l'irradiation électronique). La grande collection de spectres acquis lors du balayage



### 3 Caractérisation par TEM d'une couche de SiNx :Al «représentative»

du faisceau d'électrons sur la zone d'intérêt permet de réaliser un traitement statistique de cette collection de spectres. Les cartes élémentaires présentées dans ces travaux ont été usuellement acquises avec les paramètres suivants : dimension de pixel de 0,5 à 1,0 nm, surface balayée d'environ 5000 nm<sup>2</sup> pour un total de spectres d'environ 10000 spectres, durée d'acquisition moyenne de 10 ms par spectre. Après un premier traitement de débruitage des données, un traitement statistique d'analyse en composantes principales (PCA) est appliqué afin d'augmenter le rapport signal/bruit dans les spectres.

Ce traitement PCA s'applique sur N variables aléatoires  $X_1, \dots, X_N$  connues et K réalisations conjointes de ces variables.

$$M = \begin{bmatrix} X_{1,1} & \cdots & X_{1,N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ X_{K,1} & \cdots & X_{K,N} \end{bmatrix} \text{ et } \tilde{M} = \begin{bmatrix} \frac{X_{1,1} - \bar{X}_1}{\sigma(X_1)} & \cdots & \frac{X_{1,N} - \bar{X}_N}{\sigma(X_N)} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{X_{K,1} - \bar{X}_1}{\sigma(X_1)} & \cdots & \frac{X_{K,N} - \bar{X}_N}{\sigma(X_N)} \end{bmatrix} \quad (26)$$

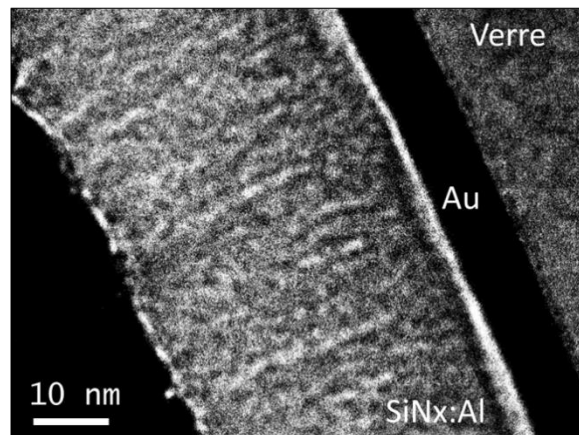
L'objectif est de déterminer une combinaison linéaire, u, des vecteurs  $X_i$  tel que la variance du nuage de points soit maximale autour de ce nouveau vecteur u. Le cas usuel revient à chercher le vecteur u tel que la variance de la projection du nuage sur ce vecteur u ait une variance maximale. Cette condition revient, en pratique, à diagonaliser la matrice de corrélation, l'inertie du nuage étant alors expliquée par le premier vecteur propre, une partie de l'inertie restante par le deuxième vecteur propre et ce pour les vecteurs propres suivants. Un maximum de 7 vecteurs propres est généralement utilisé dans ces travaux.

## 3.2 Application à l'étude d'une couche SiNx :Al

### 3.2.1 Microstructure de la couche (TEM BF)

L'observation en TEM BF (Akashi Topcon EM-002 B) d'une lame FIB préparée en section transverse sur une couche de nitrure de silicium de 40 nm déposée à 10  $\mu$ bar sur or est présentée dans la Figure 28.

Figure 28 : Observation en TEM en champ clair à 100 kV d'une couche de SiNx :Al de 40 nm déposée sur Verre/Au.



Ces images correspondent à un contraste de phase. Le défocus a été réglé afin de se placer dans le cadre d'une fonction de transfert du microscope présentant un contraste maximal au niveau d'une fréquence spatiale proche de celle fixée par la dimension caractéristique des pores de la couche. La recherche de cette valeur de défocus se fait de manière empirique en partant de la focalisation sur l'échantillon (minimum de contraste) et en diminuant le défocus. La forme de la fonction de transfert correspond à celle simulée en Figure 25. Dans ce cas, les teintes claires sur ces images correspondent à une perte d'épaisseur donc à des pores dans la couche. La porosité apparaît fortement inhomogène dans l'épaisseur de la couche. Parmi les pores observés, des pores verticaux sont aisément visibles sur la Figure 28. Ces pores ne semblent pas se poursuivre jusqu'au substrat. En particulier, ils ne sont plus visibles à partir d'une profondeur qui semble commune aux quelques pores verticaux de l'image. Cette discontinuité se produit à une distance d'environ 10 nm du substrat.

Une couche de nitrure de silicium de 30 nm dite « représentative » déposée sur une membrane commerciale et a été observée en TEM en champ clair. Deux images sont données dans la Figure 29 pour deux grossissements différents.

### 3 Caractérisation par TEM d'une couche de SiNx :Al «représentative»

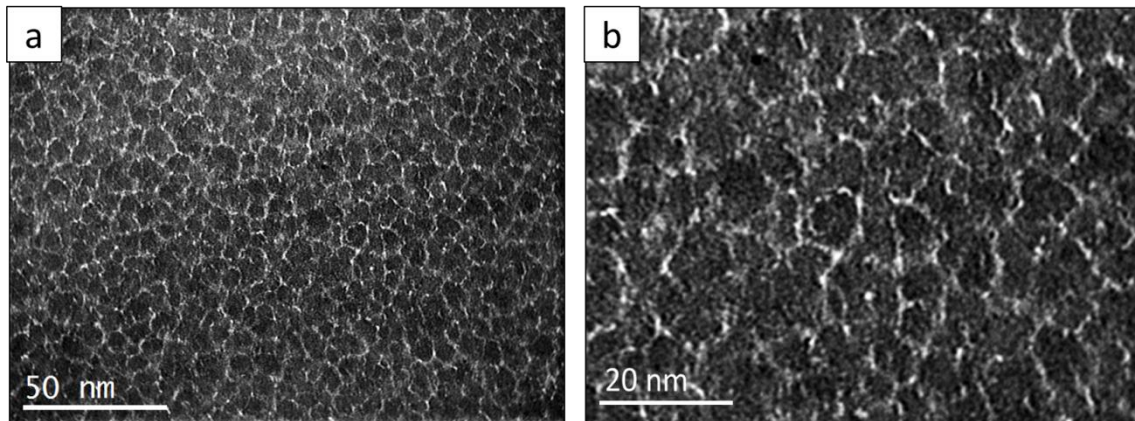


Figure 29 : Images acquises en TEM champ clair à 100 kV sur une couche de SiNx :Al (représentative) pour une défocalisation d'environ 50 nm à deux grossissements différents.

Les pores observés admettent une organisation particulière en délimitant des domaines de diamètres relativement monodisperses. Un diamètre équivalent moyen des domaines délimités par les pores de 6.1 nm est mesuré sur la Figure 29a. En revanche, le diamètre des pores eux-mêmes dépend de la valeur de défocus imposée en contraste de phase. La détermination de leur diamètre est donc impossible dans ce mode de contraste. Afin d'accéder à une valeur quantitative du diamètre des pores, des observations par STEM HAADF ont été entreprises.

#### 3.2.2 Quantification de la porosité (STEM HAADF)

##### Acquisition d'images d'une couche de SiNx :Al en STEM HAADF

Dans un objectif d'évaluation de la dimension des pores observés en TEM en champ clair, des observations par STEM HAADF ont été réalisées.

Afin d'étudier la morphologie des pores dans l'épaisseur de la couche, la lame mince préparée par FIB sur la même couche et déjà observée par TEM en champ clair (Figure 28) a été investiguée par STEM HAADF (Figure 30). Le contraste dépend du numéro atomique des éléments imagés et de la densité atomique locale.

Souligné précédemment à partir des clichés acquis en TEM BF, la morphologie de la porosité de la couche est inhomogène dans l'épaisseur. Deux régions principales se distinguent sur l'image de la Figure 30 : une zone supérieure fortement poreuse occupe les 20 à 25 nm de couche

proche de la surface tandis qu'environ 10 nm de couche plus homogène occupent la région proche du substrat.

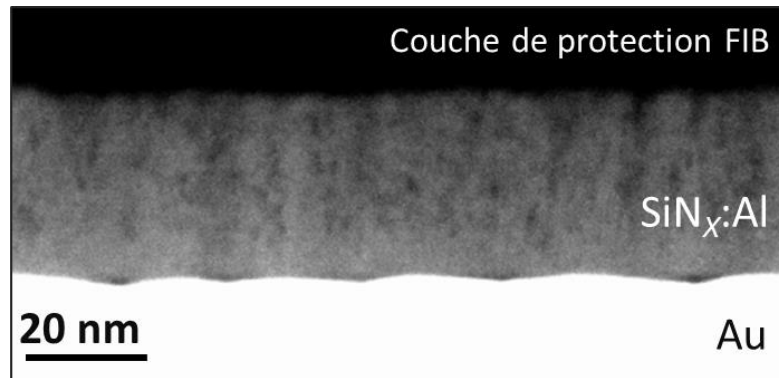


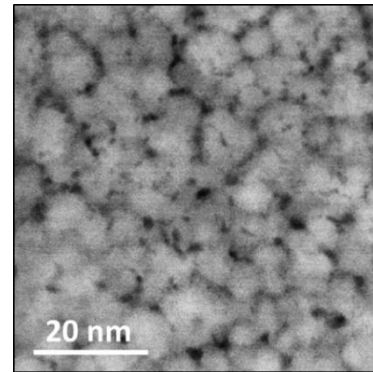
Figure 30 : Observation en STEM HAADF à 100 kV d'une lame FIB (section transverse) préparée à partir d'une couche de 30 nm de SiN<sub>x</sub>:Al déposée à 14 µbar sur or.

Cette région proche du substrat présente une microstructure différente de la partie supérieure caractérisée par une porosité nanométrique apparente plus faible dans la projection de la Figure 30. Des pores verticaux sont visibles dans la région supérieure de la couche avec un diamètre croissant avec l'épaisseur de couche, de l'ordre de 0.5 nm à 3.0 nm.

Une image en vue plane acquise par STEM HAADF de la couche déposée sur membrane est présentée sur la Figure 31. Le contraste dépendant essentiellement de la variation d'épaisseur locale, la porosité apparaît donc dans des teintes sombres. La structuration des pores en domaine déjà observée par TEM en champ clair (Figure 29) est confirmée par STEM en mode HAADF. En effet, un diamètre équivalent de 7 nm est mesuré pour ces domaines délimités par les pores de la couche. Par ailleurs, il est également possible de donner une première approximation du diamètre des pores visibles sur l'image de la Figure 31. La résolution du microscope étant limitée par la dimension de la sonde focalisée sur l'échantillon, celle-ci atteint une valeur de l'ordre de 0.1 nm dans le cas de l'observation réalisée sur la Figure 31. Ainsi, le diamètre des pores mesuré sur cette image est compris entre 0.5 et 3.0 nm. Ce diamètre correspond en réalité à une projection de la longueur des pores dans l'épaisseur de la couche.

### 3 Caractérisation par TEM d'une couche de SiNx :Al «représentative»

Figure 31 : Observation en STEM HAADF à 100 kV d'une couche de SiNx :Al « représentative » sur membrane commerciale.



De nombreux pores donnent une tache de fort contraste bien délimitée sur l'image de la Figure 31, suggérant une orthogonalité de ces pores avec le substrat. La vérification de l'orientation des pores a été menée en modifiant l'angle d'incidence du faisceau électronique sur l'échantillon (Figure 32). L'angle décrit par la surface de l'échantillon par rapport à l'axe vertical a été varié de 0 à 100 mrad. Des images ont été acquises sur une même zone de l'échantillon et sont présentées sur la Figure 32b.

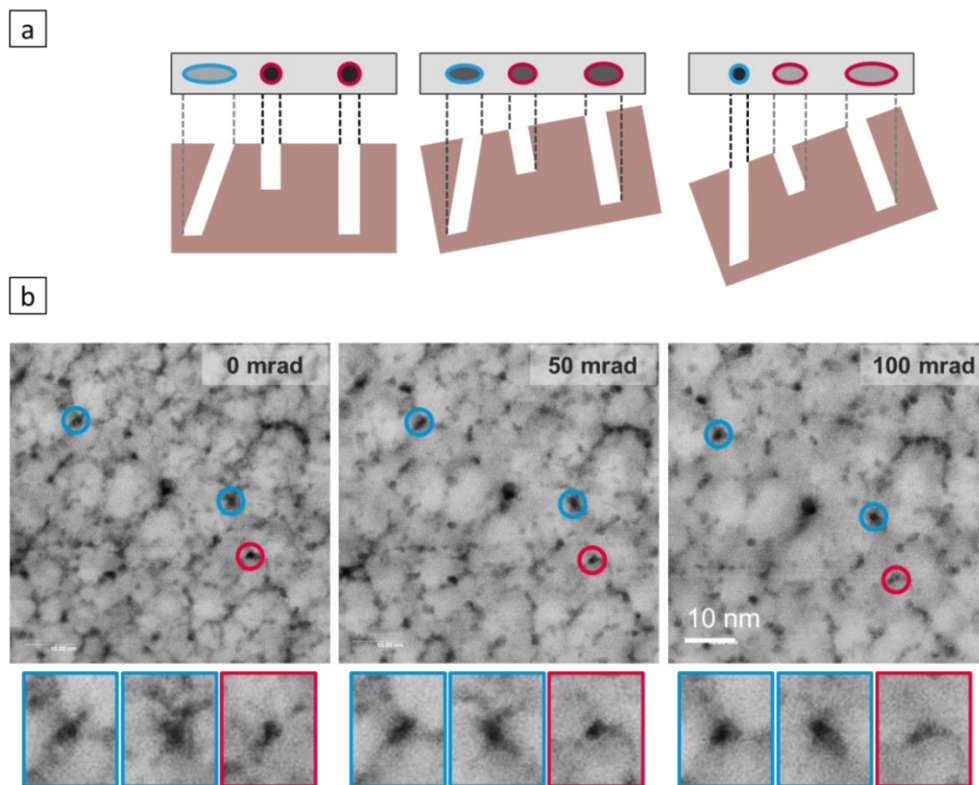


Figure 32 : a. Schéma représentant l'effet d'une inclinaison de l'échantillon lors de l'observation STEM sur le contraste attendu sur les pores de la couche. b. Observations STEM HAADF d'une même zone de la couche de SiNx :Al pour trois angles d'inclinaison de l'échantillon sous le faisceau : 0 mrad, 50 mrad et 100 mrad.

### 3.2 Application à l'étude d'une couche SiNx :Al

Le contraste diminue pour une augmentation de l'angle d'inclinaison de l'échantillon. L'extinction d'une grande partie des pores de l'image est liée à l'augmentation de la section projetée de pores verticaux lors de l'inclinaison du substrat (Figure 32a), et donc à la diminution de la longueur de vide projetée sur l'axe vertical. Par exemple, une inclinaison de la couche de 100 mrad par rapport à l'axe vertical entraîne une augmentation du diamètre apparent de 2 nm à 5 nm pour un pore de longueur totale de 30 nm. L'augmentation du diamètre apparent s'accompagne d'une diminution de la longueur projetée et donc une extinction du pore. Cette observation confirme qualitativement l'orientation majoritairement verticale des pores observés sur ces images.

La Figure 33 compare trois modes d'observations de la même couche de 30 nm de nitrure de silicium : TEM en mode BF (Figure 33a), STEM en mode HAADF (Figure 33b), et AFM (Figure 33c).

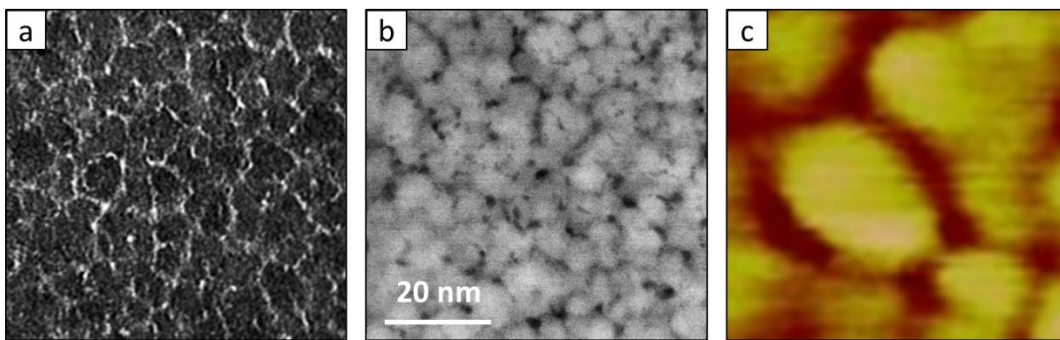


Figure 33 : Observations par plusieurs techniques de la même couche de nitrure de silicium représentative : a. TEM BF. b. STEM HAADF. c. AFM.

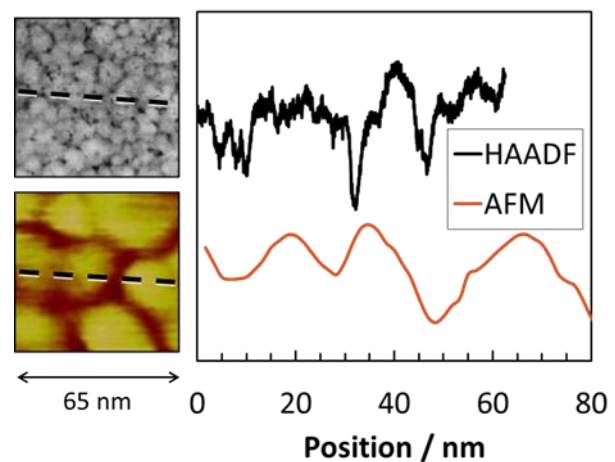
L'observation TEM BF (Figure 33a) correspond à un contraste de phase et n'est pas proportionnel à une variation d'épaisseur locale, contrairement à l'observation STEM HAADF en Figure 33b. Cette différence de contraste est visible dans la comparaison de ces deux images. Par ailleurs, le caractère serpente des pores qui se traduit par des lignes en vue planaire apparaît plus nettement en TEM BF. Les pores non verticaux présentent une section projetée plus faible et donnent un contraste faible en HAADF alors qu'ils sont mieux mis en évidence en contraste de phase en BF.

Les domaines délimités par les pores observés par TEM ou STEM possèdent des diamètres équivalents de l'ordre de 7 nm. En revanche, l'observation de la morphologie de surface par AFM montre la présence de grains de diamètres équivalents compris entre 25 et 30 nm. La dimension

### 3 Caractérisation par TEM d'une couche de SiNx :Al «représentative»

micrométrie de la pointe de l'AFM, utilisé en mode *tapping*, ne permet pas de détecter des pores nanométriques dans la couche. Seuls les pores de plus grands diamètres en surface peuvent être imagés par la pointe de la mesure AFM. Par ailleurs, le contraste observé en TEM et STEM correspond à la projection de tous les pores de la couche dans la direction perpendiculaire au substrat et l'information du caractère débouchant de ces pores est exclue de ces observations par microscopie électronique. Les frontières des domaines observés par AFM renseignent donc sur la répartition des pores débouchant de grands diamètres. La superposition des images de microscopie électronique avec l'observation par AFM montre ainsi qu'une faible proportion des pores imagés par TEM ou STEM délimitent des domaines de dimension semblable à ceux observés par AFM. Cette comparaison met donc en évidence que seule une proportion de pores présente un grand diamètre observés par TEM BF et surtout STEM-HAADF est débouchant en surface de la couche et donne une rugosité de surface visible par AFM (Figure 34).

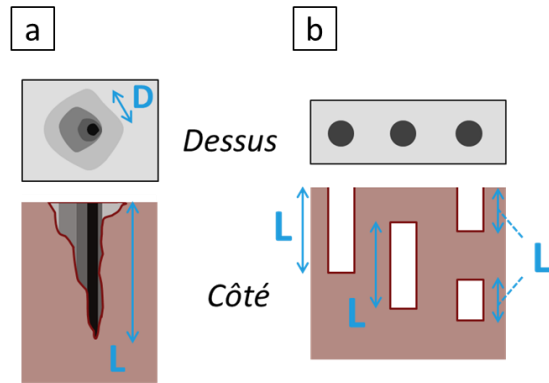
Figure 34 : Comparaison de profils extraits d'une image acquise en STEM HAADF et d'une image acquise par AFM de la couche de SiNx :Al « représentative ».



#### Quantification de la porosité des couches de SiNx :Al par STEM HAADF

La quantification de l'épaisseur projetée locale permet de déterminer plusieurs paramètres décrivant la porosité de la couche dans l'épaisseur. Parmi les paramètres recherchés, la projection verticale de la longueur de chaque pore (portion verticale de chaque pore), leur diamètre et leur densité sont estimés. L'information contenue dans l'imagerie HAADF se réfère à une épaisseur de couche projetée.

Figure 35 : Schémas représentant le contraste attendu en imagerie STEM-HAADF en fonction de la morphologie des pores. a. Evolution du diamètre détecté en niveau de gris en fonction de la longueur projetée d'un pore. b. Contraste équivalent obtenu à partir de trois microstructures de pores différentes.



Ainsi, le contraste obtenu peut correspondre à plusieurs cas décrits schématiquement dans la Figure 35. Une longueur de vide projetée sera donc préférée à la définition d'une longueur de pore.

La quantification des images STEM HAADF acquises en vue de face sur les couches minces de nitrure de silicium a été réalisée après détermination du libre parcours moyen de diffusion élastique correspondant aux conditions d'observation. Cette quantification consiste à transformer l'image acquise sur 256 niveaux de gris en une carte représentant les variations d'épaisseur locale projetée. Dans un deuxième temps, des informations quantifiées peuvent être obtenues telles que l'évolution du nombre et du diamètre des pores avec la profondeur ou encore l'histogramme du nombre de pores en fonction de leur diamètre. La Figure 36 résume le protocole d'obtention de cartes de variations d'épaisseurs à partir des images HAADF.

Après une première étape de filtrage passe-bas permettant d'atténuer le bruit de l'image, les maxima de l'image en niveau de gris sont repérés. Ces maxima correspondent à l'épaisseur maximale de la couche qui a été mesurée par AFM lors de la calibration du dépôt. Or, le rapport de l'intensité en tout point de l'image par l'intensité maximale peut s'exprimer en fonction du rapport entre l'épaisseur locale  $t$  du matériau par l'épaisseur totale  $d+dm$ . Ainsi, ces rapports d'intensité permettent de remonter à la valeur de l'épaisseur résiduelle en tout point (Figure 36).



### 3 Caractérisation par TEM d'une couche de SiNx :Al «représentative»

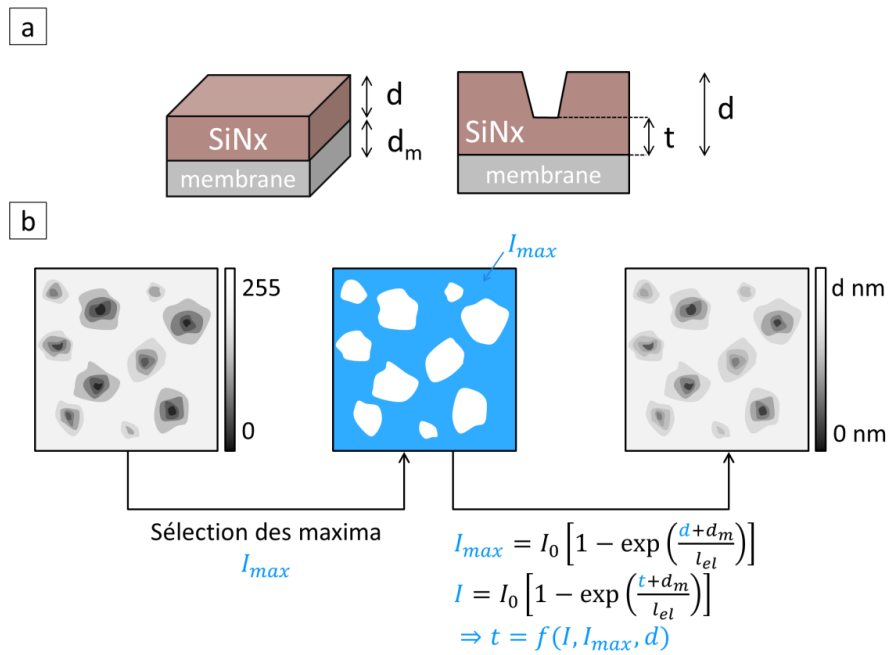


Figure 36 : a. Schéma définissant l'épaisseur  $d$  de la couche, l'épaisseur  $d_m$  de la membrane, et l'épaisseur locale  $t$  en tout point de l'image. b. Schéma du protocole suivi pour convertir les images en niveaux de gris en cartes d'épaisseurs locales. Le libre parcours moyen élastique,  $l_{el}$ , intervient dans le calcul.

L'analyse de ces cartes d'épaisseur projetée a été réalisée en plusieurs étapes. L'échelle d'épaisseur projetée a été divisée en 256 canaux ou strates. Les pores présents dans chaque strate sont repérés puis leur centre et leur diamètre équivalent sont enregistrés dans un tableur.

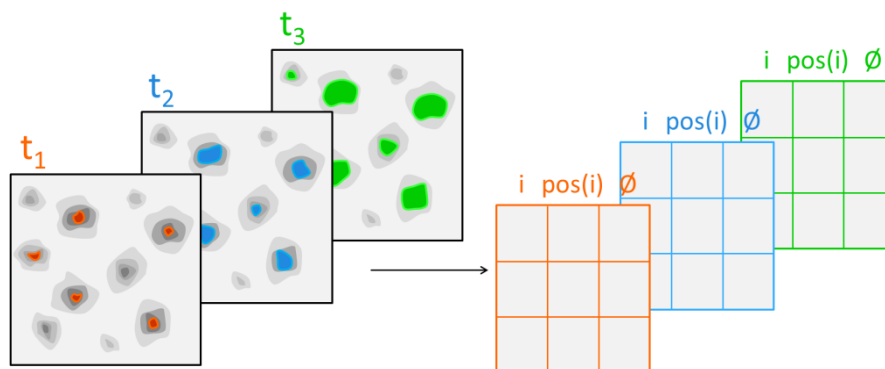


Figure 37 : Schéma représentant le repérage des pores dans chaque strate et l'indexation de leur centre et diamètre équivalent dans un tableur.

Afin de quantifier la distribution des pores dans l'épaisseur, une carte de densité atomique locale, ou épaisseur projetée locale, a été établie à partir de l'observation STEM-HAADF présentée sur la Figure 31. Le protocole suivi pour déterminer cette carte de densité atomique locale a été décrit dans le sous-paragraphe 3.1.5. Le libre parcours moyen élastique de l'électron utilisé dans cette étude a été évalué à 730 nm.

La densité de pores et leur diamètre sont quantifiés pour une longueur de vide projetée donnée. La Figure 38a représente l'évolution du nombre de pores avec la longueur de vide projetée  $L$ . Des histogrammes sur les diamètres de pores sont également présentés pour plusieurs valeurs de longueur de vide projetée (Figure 38b).

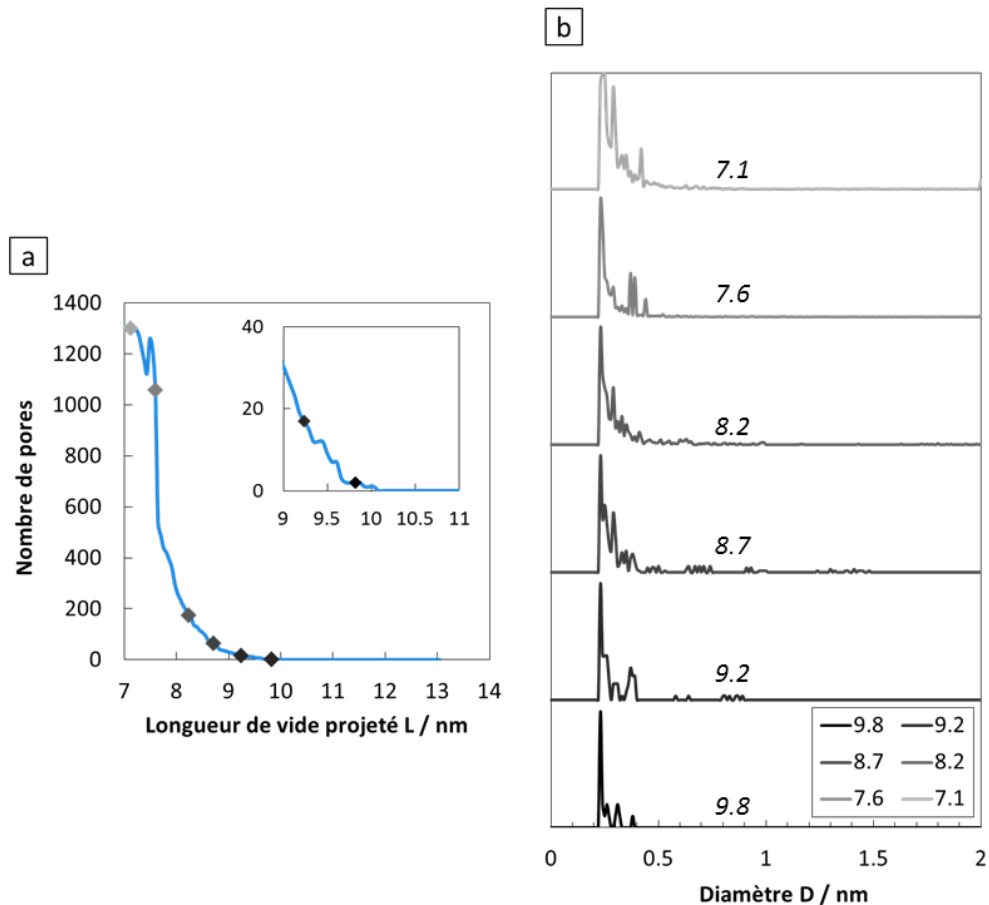


Figure 38 : Analyse quantitative de la porosité dans l'épaisseur. a. Evolution du nombre de pores en fonction de la longueur de vide projetée. Encart : zoom sur les plus grandes longueurs projetées. Les losanges placés sur la courbe correspondent aux longueurs projetées choisies pour le tracé des histogrammes en b. b. Histogrammes sur les diamètres de pores tracés pour plusieurs longueurs de vide projetée de 7.1 nm à 9.8 nm et normalisés par leur maximum.

### 3 Caractérisation par TEM d'une couche de SiNx :Al «représentative»

La longueur de vide projetée minimale prise en compte dans cette quantification correspond à 7 nm. Pour des valeurs inférieures à cette borne inférieure, le contraste de l'image est trop faible pour assurer une bonne détection des pores. En effet, le caractère serpentant des pores entraîne un élargissement de leur section projetée dans la direction verticale et observée en vue plane. Ainsi, la détection des pores n'est efficace que pour des portions verticales de pores donnant une longueur projetée supérieure à 7 nm dans ce cas. Pour des valeurs de longueurs projetées plus faibles, le diamètre équivalent mesuré pour ces pores apparaît artificiellement plus important, à cause de l'inclinaison d'une portion des pores liée à leur caractère serpentant. Le seuillage est réalisé en niveau de gris puis traduit en longueur de vide projetée dans un deuxième temps.

L'évolution de la densité de pores présentée sur la Figure 38a montre une lente variation pour des longueurs projetées comprises entre 10 et 8 nm puis une forte variation ensuite se poursuivant sur une saturation visible en dessous de 7,5 nm. Cette saturation correspond à un décompte de pores peu profonds (ou de longueur de vide projetée faible). La Figure 31 présentée précédemment montre la grande variété de morphologies de structures observées pour ce contraste de teintes intermédiaires, avec en particulier la présence de pores ou structures allongées. Ces pores sont mal quantifiés par le code d'analyse qui s'intéresse principalement aux pores les plus verticaux. La distribution du nombre de pores en fonction de L présentée à la Figure 38a montre la présence de peu de pores de longueur projetée supérieure à 8 nm.

Des histogrammes présentant le nombre de pores en fonction de leur diamètre ont été représentés sur la Figure 38b pour plusieurs longueurs de vide projeté (en des points repérés sur la courbe de la Figure 38a). Un seuil de détection des pores est imposé, fixant le diamètre minimal de chaque distribution à 0,2 nm. Par ailleurs, le nombre de pores comptabilisé en ordonné des histogrammes a été normalisé par son maximum, de sorte à présenter des histogrammes de densité de pores en fonction de leur diamètre. Pour une longueur de vide projetée donnée (8,7 nm par exemple), la grande majorité des pics présents sur ces histogrammes donne une distribution exponentiellement décroissante centrée sur des faibles diamètres. En faisant varier la longueur de vide projetée (ou longueur des pores dans le cas de l'observation d'un pore unique en projection dans l'épaisseur), la forme de la distribution semble invariante. En effet, la plus grande majorité des pores détectés possèdent un diamètre compris entre 0.2 nm et 0.5 nm avec une décroissance de leur nombre en fonction de leur diamètre. La forme de la courbe de cette décroissance semble se superposer en fonction de la longueur de vide projetée. Certains pores de plus grands diamètres

sont également visibles. La Figure 39a présente les mêmes distributions pour plusieurs longueurs de vide projeté non normalisées et centrées sur les pores de plus grands diamètres.

Les diamètres maximaux observés pour cette minorité de pores augmentent en diminuant cette longueur projetée. Ainsi, l'observation de la lame préparée par FIB (Figure 30), qui mettait en évidence une augmentation du diamètre des pores verticaux, peut être complétée par cette analyse. Qualitativement, une faible proportion de pores voit leur diamètre augmenter avec l'épaisseur de couche ; tandis qu'un plus grand nombre de pores présente un diamètre plus faible et invariant avec la longueur projetée. Cette minorité de pores de grands diamètres montre une nette augmentation de leur diamètre avec l'épaisseur de couche et l'évolution du diamètre du pore correspondant à la plus grande longueur projetée sur l'image analysée est représentée sur la Figure 39b.

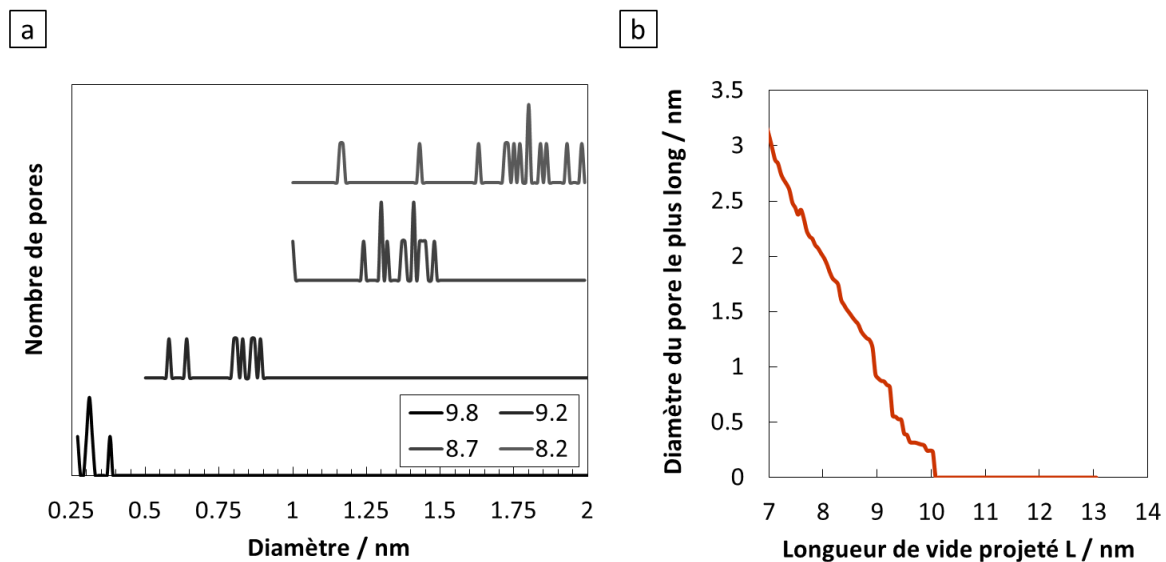


Figure 39 : a. Histogrammes sur les diamètres de pores tracés pour plusieurs longueurs de vide projeté de 8.2 nm à 9.8 nm. b. Evolution du diamètre du pore donnant la plus grande longueur projetée dans l'image analysée en fonction de sa longueur.

En effectuant une moyenne sur la totalité des pores détectés, un diamètre moyen de 0.7 nm a été mesuré.

La longueur de vide projetée maximale est égale à environ un tiers de l'épaisseur totale de la couche. Cette faible valeur est attribuée au caractère serpentant des pores mis en évidence par TEM BF dans le sous-paragraphe 3.2.1. En effet, une forte tortuosité des pores réduit la longueur

### 3 Caractérisation par TEM d'une couche de SiNx :Al «représentative»

projetée selon l'axe vertical : seule la portion verticale du pore est observée en vue plane et non la longueur réelle du pore associé. La longueur de vide projetée maximale mesurée dans la Figure 39b correspond donc à la longueur maximale de la portion verticale d'un pore de l'image.

Le schéma de la Figure 40 résume les constatations précédentes concernant ces deux populations de pores.

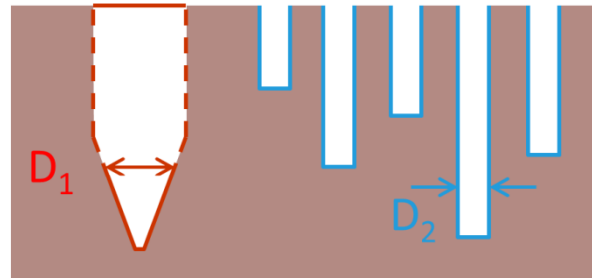


Figure 40 : Schéma résumant les deux populations de pores analysés dans ce chapitre. En rouge : faible densité de pore de grande longueur et grand diamètre dont le diamètre augmente avec l'épaisseur de couche. En bleu : grande densité de pores de plus faible diamètre avec invariance du diamètre dans l'épaisseur.

#### 3.2.3 Composition locale

##### Analyse de la composition locale de la couche dans la direction de croissance

La composition de la couche de SiNx :Al représentative a été déterminée en vue transverse à l'échelle locale par EELS. L'acquisition de spectres sur des gammes en énergie comprises entre 300 et 2300 eV a été réalisée pour chaque pixel de dimension 0.73 nm sur une large région de la lame (environ 100 x 40 nm). Une première étape de débruitage et de décomposition des spectres en composantes principales selon le protocole décrit en 3.1.6 a été appliquée sur cette cartographie. Des intégrations des seuils K de l'azote, de l'oxygène et du silicium sur des intervalles de 50 eV autour de leur pics respectifs ont permis d'obtenir les cartes élémentaires de ces trois éléments sur la zone spatiale mesurée (Figure 41). Le seuil K de l'aluminium (1577 eV) ne présentait pas de signal significatif sur les spectres acquis sur ces échantillons.

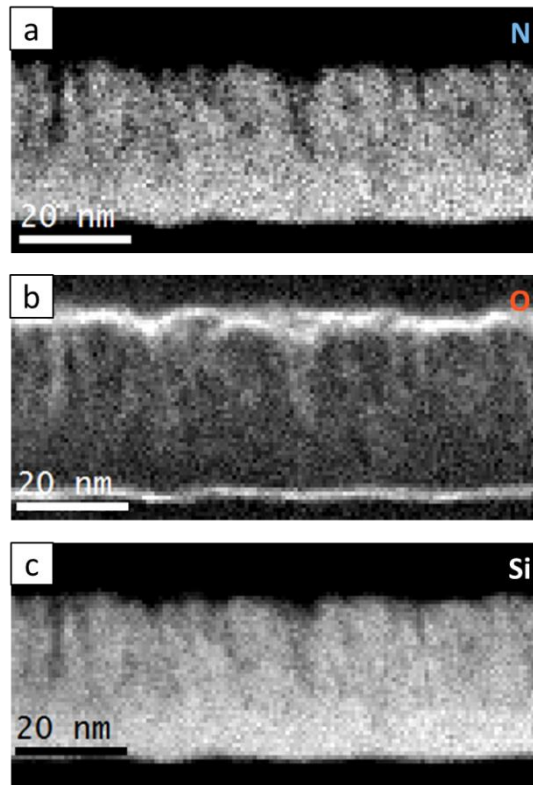


Figure 41 : Cartes élémentaires acquises à 100 kV en STEM EELS sur la couche de SiNx :Al « représentative » avec une dimension de pixel de 0.73 nm, une durée d'acquisition de 10 ms par pixel, et une étendue en énergie de 2000 eV. Intégration des spectres de chaque pixel. a. Azote (seuil K) : 401 à 451 eV. b. Oxygène (seuil K) : 530 à 580 eV. c. Silicium (seuil K) : 1910 à 1960 eV.

Des variations de composition sont visibles à l'échelle locale sur la Figure 41. Une variation de la nanostructure de la couche et de l'épaisseur locale peut engendrer des variations d'intensités sur les cartes élémentaires de chaque élément. Afin de dissocier cet effet d'une réelle variation de composition locale, il est nécessaire de soustraire la contribution de la variation de l'épaisseur locale. Une quantification de rapport de concentrations atomiques de chaque élément est alors entreprise.

Les concentrations atomiques relatives de l'oxygène et de l'azote par rapport au silicium, respectivement  $\frac{C(O)}{C(Si)}$  et  $\frac{C(N)}{C(Si)}$  peuvent être déterminées en tout point à partir des cartes de la Figure 41. Les équations 27 et 28 lient ces deux rapports de concentration aux rapports d'intensités données par les cartes élémentaires  $\frac{I(O)}{I(Si)}$  et  $\frac{I(N)}{I(Si)}$  et aux sections efficaces d'ionisation de chaque élément  $\sigma_O$ ,  $\sigma_N$  et  $\sigma_{Si}$ .

### 3 Caractérisation par TEM d'une couche de SiNx :Al «représentative»

$$\frac{c(O)}{c(Si)} = C_{calib} \frac{I(O) \sigma_{Si}}{I(Si) \sigma_O} \quad (27)$$

$$\frac{c(N)}{c(Si)} = C_{calib} \frac{I(N) \sigma_{Si}}{I(Si) \sigma_N} \quad (28)$$

Une constante de calibration  $C_{calib}$  est prise en compte dans ces équations pour calibrer ces rapports de concentrations atomiques. Ce facteur de proportionnalité peut provenir d'erreurs de reproductibilité de la correction du fond continu lors de l'intégration du seuil des éléments et d'une erreur systématique sur l'estimation du rapport des sections efficaces (valeurs tabulées). Le rapport de concentrations entre l'azote et le silicium obtenu à partir des cartes des Figure 41a et Figure 41c est comparé à celui mesuré par microsonde électronique pour déterminer le facteur de proportionnalité  $C_{calib}$ . Une valeur de 1.6 est alors obtenue. Les Figure 42b et Figure 42c présentent les cartes de rapport atomique relatif O/Si à partir des cartes élémentaires des Figure 41b et Figure 41c pour deux échelles différentes. Ces cartes sont comparées au signal d'épaisseur en Figure 42a qui correspond à l'intégration des spectres de chaque pixel sur la totalité de la gamme en énergie (signal proportionnel à l'épaisseur locale).

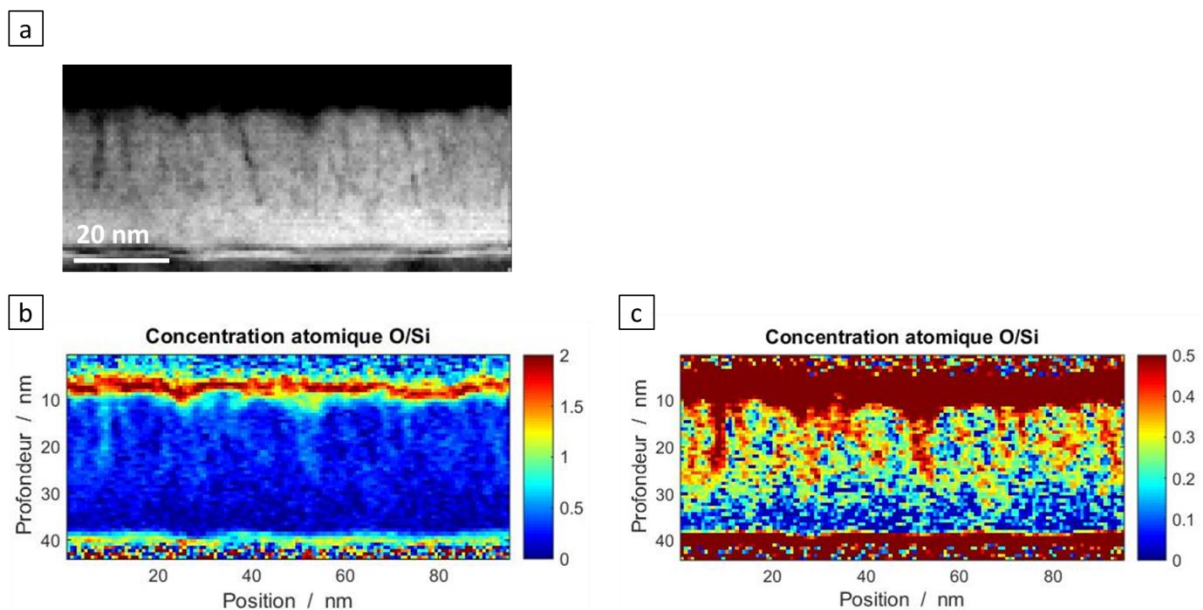


Figure 42 : a. Carte d'épaisseur acquise à 100 kV en STEM EELS sur la couche de SiNx :Al «représentative» après intégration des spectres de chaque pixel sur 2000 eV. b et c. Rapport atomique relatif O/Si pour deux échelles différentes.

La Figure 42b montre une répartition hétérogène de l'oxygène au sein de la couche: la comparaison des Figure 42a et Figure 42c permet de mettre en évidence une localisation préférentielle de l'oxygène dans les pores. Cette oxydation semble concerner la région supérieure de la couche, laissant une zone peu oxydée proche du substrat.

Afin de mieux évaluer cette répartition, une intégration de cette carte de rapport atomique O/Si dans la direction perpendiculaire à la direction de croissance est entreprise. Le graphique de la Figure 43a présente les profils obtenus après intégration de trois rapports de concentrations atomiques (O/N, O/Si et N/Si) en fonction de la profondeur.

Le rapport N/Si est quasiment constant sur une majorité de l'épaisseur de la couche. Les variations proches du substrat ou de la surface sont dues à la présence de l'oxyde natif du substrat de silicium et à l'oxydation de surface respectivement. Ainsi, une substitution de l'azote par l'oxygène est responsable de la diminution du signal N/Si à proximité des deux interfaces. Les rapports O/N et O/Si présentent des évolutions similaires avec une forte augmentation des rapports proches de la surface ou du substrat et une variation de plus faible amplitude visible dans l'épaisseur de la couche. Les variations de ces deux derniers rapports aux extrémités du graphique sont dues aux mêmes raisons que celles évoqués pour le rapport N/Si : la couche d'oxyde native du substrat de silicium et l'oxydation de la surface du SiNx :Al.

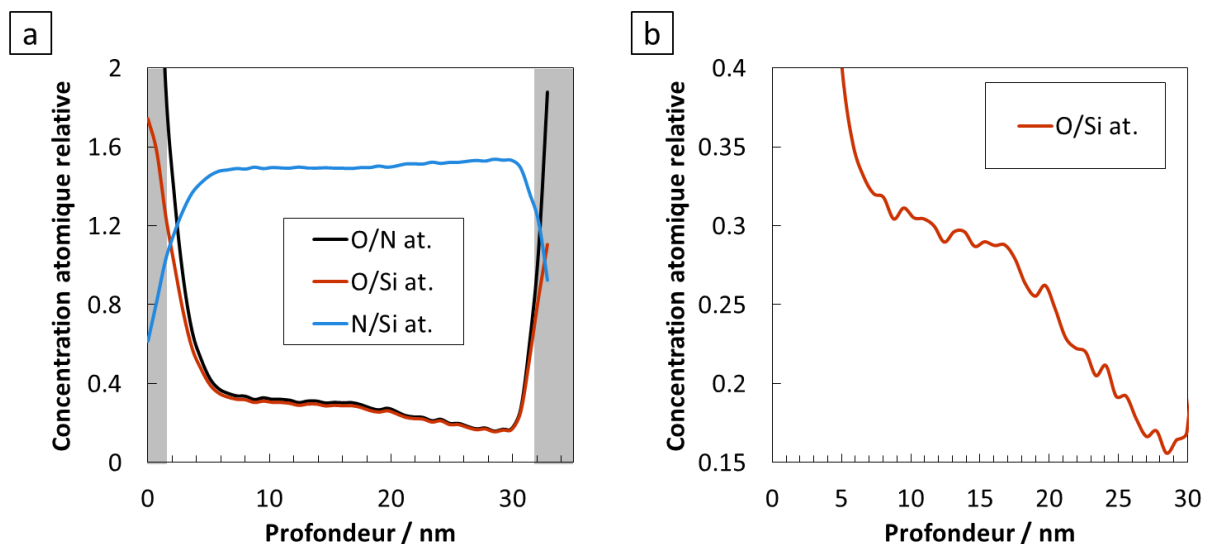


Figure 43 : a. Evolution des rapports de concentrations atomiques O/N, O/Si et N/Si estimés en STEM EELS en fonction de la profondeur après intégration dans la direction perpendiculaire à la direction de croissance. b. Evolution du rapport atomique relative O/Si avec la profondeur.



### 3 Caractérisation par TEM d'une couche de SiNx :Al «représentative»

La variation qui présente le plus grand intérêt concerne le rapport O/Si et fait l'objet du changement d'échelle présenté sur la Figure 43b. Le rapport atomique relatif en oxygène diminue avec la profondeur (en se déplaçant de la surface vers le substrat). Plus spécifiquement, cette évolution semble être décrite par deux segments linéaires qui se joignent à une profondeur d'environ 18 nm (soit une distance au substrat d'environ 12 nm). La région décrite par ces 12 nm proches du substrat est appauvrie en oxygène par rapport au reste de la couche. Ces tendances sont comparables à celles observées par TOF-SIMS (Figure 15) : un plateau avec une légère augmentation en se rapprochant du substrat pour l'azote (comparaison N/Si et SiN<sup>-</sup>/Si<sup>-</sup>) et une plus forte proportion d'oxygène dans la partie supérieure de la couche. Les observations STEM EELS ont permis de localiser l'oxygène au niveau des pores.

#### **Analyse de la composition locale en projection sur l'épaisseur de la couche**

La complémentarité des observations STEM HAADF acquises sur lame préparée par FIB et observée en section transverse et des observations en vue plane de la couche déposée sur membrane a été démontrée dans le sous-paragraphe 3.2.2. En particulier, le diamètre et la distribution de pores sont plus aisément accessibles en vue plane. C'est pourquoi une étude de la composition par STEM-EELS est également entreprise sur la couche de SiNx :Al déposée sur membrane.

L'acquisition d'une cartographie de spectres acquis à 100 kV avec une dimension de pixel de 0.42 nm pour une durée d'acquisition de 10 ms par pixel a été réalisée sur différentes zones de l'échantillon. Des cartes élémentaires ont été obtenues à partir du retraitement (débruitage et traitement PCA) et de l'intégration de cette acquisition aux seuils de l'azote, de l'oxygène et du silicium. Un exemple de cartographie est présenté à la Figure 44 présente trois cartes élémentaires. L'intégration de chaque spectre sur toute la gamme spectrale (1000 eV) permet d'obtenir un signal proportionnel à la variation de l'épaisseur locale (Figure 44a). Les Figure 44b et Figure 44c correspondent à la normalisation des cartes élémentaires de l'oxygène et de l'azote par l'épaisseur locale respectivement (carte d'épaisseur locale telle que présentée Figure 44a). Cette normalisation permet de s'affranchir des effets de la variation locale de l'épaisseur (dans les pores) et de représenter des variations réelles de composition dans la couche.

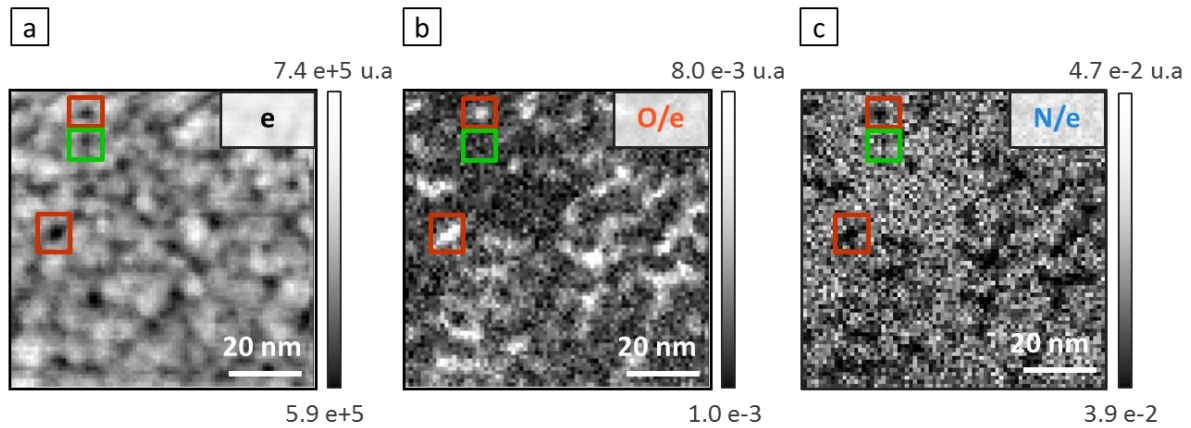


Figure 44 : Cartes élémentaires obtenues par acquisition de spectres EELS à 100 kV sur la couche de SiNx :Al sur membrane. a. Carte de l'épaisseur locale : Intégration sur une gamme spectrale de 1000 eV. b. Carte de l'oxygène (seuil K) : intégration de 530 à 580 eV et division par l'épaisseur locale. c. Carte de l'azote (seuil K) : intégration de 400 à 450 eV et division par l'épaisseur locale.

La comparaison des Figure 44a et b met en évidence un enrichissement en oxygène dans les pores ce qui semble confirmer l'oxydation préférentielle de la couche dans les pores comparativement au reste de la couche. En considérant les pores repérés par des rectangles oranges sur la Figure 44a, une oxydation bien marquée est constatée sur la carte de l'oxygène corrigée tandis qu'un appauvrissement en azote est relevé. Il semble que le mécanisme d'oxydation corresponde donc à la substitution d'atomes d'azote par des atomes d'oxygène.

En s'intéressant au pore entouré d'un rectangle vert sur la Figure 44a, il est important de noter qu'aucune présence d'oxygène particulière n'est constatée pour ce pore (Figure 44b). Deux populations de pores peuvent donc être mises en évidence en fonction de leur degré d'oxydation. Une hypothèse susceptible d'expliquer cette différence d'état d'oxydation serait de prendre en compte le contact à l'atmosphère, ce qui laisserait les pores non débouchant à la surface peu oxydés comparativement aux pores en contact avec l'atmosphère. L'analyse de composition faite en Figure 35 permettrait donc de distinguer deux types de pores, oxydés et non oxydés, ce qui correspondrait au cas de pores débouchant et non débouchant à la surface de la couche.

#### Mise en évidence de la tortuosité des pores par STEM EELS

Les cartographies élémentaires réalisées par STEM EELS reposent sur la collection des électrons diffusés inélastiquement au sein du matériau. Etant sensible à la nature chimique des éléments rencontrés, le contraste formé par leur interaction avec l'échantillon peut être complémentaire de celui observé en HAADF. En effet, il est possible d'utiliser la présence de certains éléments comme traceur pour mettre en évidence certains aspects de la microstructure de la couche. C'est le cas de l'oxygène localisé dans les pores dans le cas étudié précédemment. En représentant la carte élémentaire correspondant à l'oxygène après accumulation de spectres sur la couche de nitrure de silicium «représentative», la présence d'oxygène dans certains pores serpentant dans la couche permet d'observer ces derniers avec un meilleur contraste que celui obtenu par STEM HAADF. La Figure 45 compare deux acquisitions sur la couche de nitrure de silicium «représentative»: une observation par STEM HAADF et la carte d'oxygène après intégration de spectres acquis par STEM-EELS.

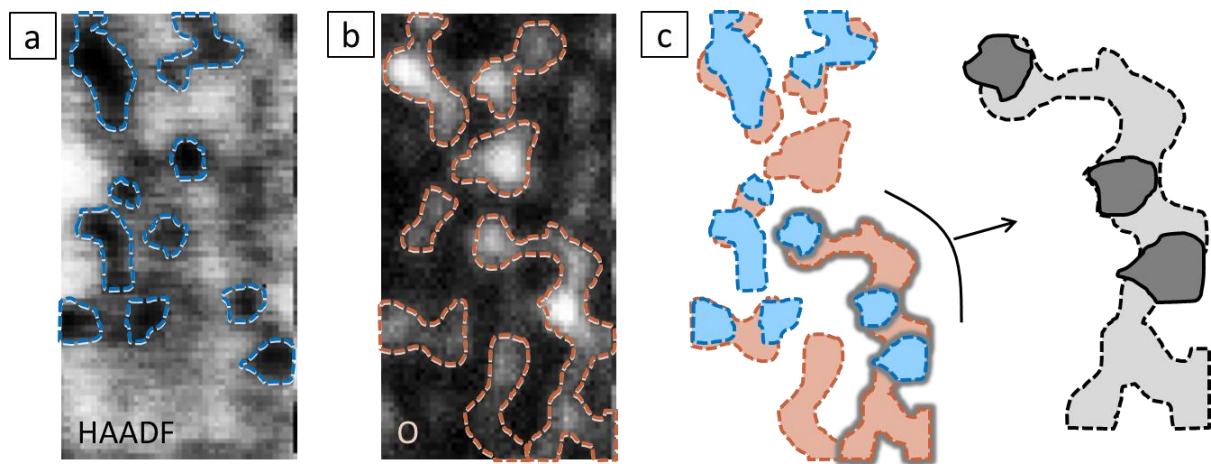


Figure 45 : a. Observation STEM HAADF de la couche de SiNx :Al «représentative». Les pores visibles sont entourés en bleu (guide visuel). b. Carte de l'oxygène (seuil K) : intégration de 530 à 580 eV. Les régions oxydées sont entourées en orange. c. A gauche : superposition des pores repérés en HAADF (en bleu) avec les régions oxydées repérées par EELS (en orange). A droite : agrandissement d'un ensemble de trois pores.

La comparaison des Figure 45a et b montre la présence de domaines plus fortement oxydés qui incluent les pores repérés sur l'observation HAADF mais s'étendent en marge de ces derniers. En effet, en prenant l'exemple de l'ensemble de trois pores qui fait l'objet de l'agrandissement sur

la partie droite de la Figure 45c. Les portions non verticales de pores donnent un faible contraste en HAADF. Mais lorsque ceux-ci sont oxydés, le signal d'oxygène qui leur est associé permet de les repérer en EELS. Sur cet agrandissement de la Figure 45c, seules les portions verticales de ces trois pores sont visibles par HAADF tandis que le signal d'oxygène permet de mettre en évidence une continuité de ces pores dans le plan de la couche. Une tortuosité de ces pores est donc mise en évidence par EELS.

## Bilan du chapitre

L'étude d'une couche mince de nitrure de silicium par TEM et STEM a été développée dans ce chapitre. Le principe de formation de l'image diffère selon ces deux types de microscopie. Dans le cas d'un TEM, l'échantillon est illuminé par un faisceau parallèle et la lentille objectif, positionnée après l'échantillon, réalise instantanément son image. La lentille objectif est située avant l'échantillon dans le cas d'un STEM et permet de focaliser les rayons incidents sur ce dernier en une sonde de faible dimension. Cette sonde balaye la surface et les électrons sont collectés à différents angles. L'analyse des échantillons a été réalisée par TEM en mode BF seulement et par STEM en mode HAADF et EELS. Une analyse quantitative a été développée en vue plane à partir des images STEM-HAADF afin de caractériser l'évolution de la densité et du diamètre des pores.

L'observation de cette couche « représentative » par TEM BF et STEM-HAADF a révélé la présence de deux zones de morphologie très différente dans l'épaisseur. Une première zone proche du substrat, dont l'épaisseur est d'environ 10 nm, présente un contraste homogène tandis qu'une zone supérieure, s'étendant jusqu'à la surface, montre une microstructure colonnaire.

Une quantification de la porosité a été réalisée dans cette zone colonnaire par STEM-HAADF. Les pores possèdent un diamètre compris entre 0.2 nm et plus de 3.0 nm et sont organisés en domaines dont le diamètre moyen est d'environ 6.1 nm. Deux populations de pores coexistent : une première de faible densité mais de diamètre important et croissant dans l'épaisseur, et une seconde de grande densité mais de diamètre faible et constant dans l'épaisseur.

La composition locale a été investiguée par STEM-EELS et présente une répartition inhomogène de l'oxygène dans la couche avec une oxydation préférentielle des pores de grands diamètres. La cartographie de l'oxygène a également été utilisée afin de mettre en évidence une importante tortuosité des pores.

# 4

## Caractérisation par EIS d'une couche de SiNx :Al «représentative»

### Sommaire du chapitre

<b>4.1 Etude électrochimique d'une couche mince</b>	p. 100
<b>4.2 Méthodes électrochimiques : système expérimental et substrat</b>	p. 113
<b>4.3 Caractérisation de la couche « représentative » par EIS</b>	p. 124

## Introduction du chapitre

L'étude locale de la couche de SiNx :Al « représentative » investiguée par TEM et STEM a été complétée par une approche macroscopique destinée à acquérir des informations sur le caractère traversant des pores observés, leur distribution dans l'épaisseur, ou encore leur connectivité. Pour cela, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) a été appliquée à l'étude de ces couches, étant bien adaptée pour la caractérisation de la porosité des couches. En effet, elle présente une grande sensibilité à la présence de pores dans les couches et peut être appliquée dans la quantification de certains paramètres concernant les pores traversant ou non traversant.

Le système expérimental et le choix du substrat servant d'électrode, déjà évoqués dans le chapitre 2, sont décrits dans ce chapitre. La caractérisation électrochimique du substrat est essentielle pour la compréhension et l'analyse des mesures d'impédance réalisées sur l'ensemble couche + substrat. L'optimisation du protocole de mesure de l'impédance des couches de nitrure de silicium est également abordée.

La caractérisation de la couche de SiNx :Al « représentative » par EIS fait l'objet du dernier paragraphe du chapitre. La mesure de l'impédance de la couche et sa modélisation sont décrites. Les caractéristiques microstructurales de la couche telles que la surface totale de porosité traversante ou la distribution de pores dans la couche sont obtenues après interprétation des éléments du circuit équivalent utilisé pour modéliser l'impédance.

## 4.1 Etude électrochimique d'une couche mince

### 4.1.1 Techniques d'analyse électrochimiques et applications

#### Techniques d'analyse électrochimiques

Les matériaux solides étudiés par électrochimie se présentent sous différentes formes et morphologies. Dans de nombreux cas, une analyse électrochimique est entreprise dans le but d'accéder à plusieurs informations sur le matériau : quantification de la porosité, information sur l'état redox des éléments électro actifs, ou composition des phases constitutives du matériau.

Certaines techniques permettent une analyse quantitative de la réponse électrochimique de la surface du matériau en interaction avec un électrolyte ou un environnement donné. Parmi ces techniques, la voltamétrie cyclique (*Cyclic Voltammetry*, CV), à balayage linéaire en potentiel (*Linear Sweep Voltammetry*, LSV), à signaux carrés (*Square Wave Voltammetry*, SWV), ou la voltamétrie impulsionnelle différentielle (*Differential Pulse Voltammetry*, DPV) sont largement utilisées dans la compréhension de la nature des réactions d'oxydo-réduction, de leur quantification et de leur stabilité. Ces techniques peuvent également être appliquées pour la détermination de constantes de diffusion de réactifs redox ([97]).

D'autres techniques sont couramment utilisées en complément des techniques présentées précédemment, telles que la chronoampérométrie ([98]), la chronopotentiométrie ([99]), la mesure de bruit électrochimique ([100]) ou encore la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (EIS). Ces techniques permettent l'analyse des constantes de temps de systèmes complexes. L'étude de ces constantes de temps permet, selon les cas, soit de déterminer l'évolution temporelle d'un système (processus de corrosion par exemple), soit de caractériser les constantes cinétiques des réactions électrochimiques impliquées, soit de caractériser les propriétés physico-chimiques du matériau. Dans le cas d'une porosité distribuée dans une couche mince isolante par exemple, le passage des ions d'un électrolyte peut s'accompagner de plusieurs constantes de temps analysables par EIS. Le choix de cette dernière technique semble donc la plus adaptée pour l'étude de la porosité des couches minces de nitrure de silicium.



### Préparation des échantillons

Le point commun de l'étude de ces matériaux par des techniques d'analyse électrochimiques réside dans le contact direct avec une électrode conduisant les électrons ou la dispersion dans une matrice conductrice. Cette condition entraîne une première étape de préparation des échantillons en vue de leur analyse : dépôt sur une électrode de particules solides en suspension dans un solvant volatile puis évaporation de ce dernier ([101]), encapsulation du solide dans un polymère conducteur ou dans une électrode à pâte de carbone ([102], [103]), utilisation d'électrodes composites obtenues par mélange du solide avec une poudre de graphite ([104]), utilisation du solide comme électrode de travail ([105]). Dans le cadre de l'étude de matériaux en couches minces, la couche à analyser recouvre généralement la surface d'une électrode. C'est par exemple le cas des couches de passivation ou d'oxydes natifs pour lesquels l'électrode est naturellement recouverte de la couche à analyser ([106], [107]). Pour certains systèmes d'études, la couche mince à analyser est déposée sur une électrode conductrice avant mesure ([108]).

### Applications

Les différentes techniques d'analyses par électrochimie décrites au début de ce sous-paragraphe peuvent s'appliquer pour la plupart à l'étude de matériaux bruts ou de matériaux en couches minces. Parmi les matériaux bruts analysés principalement par électrochimie, les batteries et super-capacités occupent une place primordiale. C'est en particulier le cas pour l'étude de batteries à insertion de lithium pour lesquelles de nouvelles technologies sont sans cesse éprouvées et comparées par le biais de techniques d'analyse par électrochimie ([109]). De même, de nombreux progrès ont été accomplis dans la fabrication de nouveaux matériaux nanostructurés permettant d'améliorer le stockage énergétique de super-capacités ([110]).

Les techniques d'analyse par électrochimie de surface peuvent être appliquées à l'étude de matériaux en couches minces, ces derniers présentant généralement une grande surface en contact avec leur environnement ([111]).

De nombreuses techniques d'électrodéposition ont été utilisées pour la fabrication d'une grande variété de couches minces, telles que la croissance de couches d'oxydes (exemple : électrodéposition de Cu<sub>2</sub>O, [112]), la génération et le dépôt de nanoparticules métallique

## 4.1 Etude électrochimique d'une couche mince

(exemple : électrodéposition de nanoparticules de métaux nobles sur nanotubes de carbone, [113]), ou encore l'électrodéposition de matériaux composites ([114]).

La caractérisation de l'adsorption de solutions ioniques fait également l'objet d'analyses par des techniques électrochimiques de surface. C'est par exemple le cas de l'étude de l'adsorption de brome sur une surface de platine (111) après immersion de cette dernière dans des solutions aqueuses contenant des ions bromures ([115]). Certains systèmes constitués d'adsorbats moléculaires font également l'objet d'une caractérisation électrochimique. L'étude de monocouches moléculaires auto-assemblées couvrant une électrode en fait partie ([116]).

La corrosion de couches minces est souvent étudiée grâce aux techniques d'analyse électrochimiques. Par exemple, les mécanismes de corrosion de l'acier doux en solution contenant du CO<sub>2</sub> ont été caractérisés par mesures de polarisation ([117]). Certaines études par électrochimie locale sont appliquées dans la description de phénomènes de corrosion localisés, telle que la corrosion d'alliages à base d'aluminium ([118]). Certains biomatériaux métalliques ont également fait l'objet d'analyses thermodynamiques et cinétiques par électrochimie (courbes potentiel-pH et mesures de polarisation) dans le but de comprendre les interactions des fluides corporels avec ces matériaux ([119]).

### 4.1.2 La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

#### Principe de la technique

La spectroscopie d'impédance électrochimique en mode potentiostat consiste à analyser le comportement d'une interface électrochimique matériau/solution soumise à une variation de potentiel de faible amplitude autour d'un point de polarisation. Le principe (dans ce mode potentiostat) repose sur la mesure du courant, à l'aide d'une contre-électrode, traversant l'électrode de travail suite à une variation de la fréquence d'un potentiel sinusoïdal imposé entre l'échantillon et l'électrode de référence. L'impédance correspond à la fonction de transfert du système et s'écrit donc comme le rapport de la variation du potentiel existant entre l'électrode de travail et l'électrode de référence par la variation du courant traversant l'électrode de travail. En introduisant la pulsation  $\omega$  (produit de la fréquence par  $2\pi$ ), l'impédance s'écrit :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta V(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (29)$$

#### 4 Caractérisation par EIS d'une couche de SiNx :Al «représentative»

L'impédance est un nombre complexe comprenant une partie réelle  $Re[Z]$  et une partie imaginaire  $Im[Z]$  dépendant de la pulsation  $\omega$  (ou de la fréquence). La partie réelle et la partie imaginaire s'expriment en fonction du module  $|Z|$ , et de la phase  $\phi$  selon :

$$Re[Z] = |Z| \cos(\phi) \text{ et } Im[Z] = |Z| \sin(\phi) \quad (30)$$

L'impédance de composants élémentaires s'exprime par les équations 31 à 34.

- Pour une résistance  $R$  :  $Z(\omega) = R$  (31)

- Pour un condensateur  $C$  :  $Z(\omega) = \frac{1}{jC\omega}$  (32)

- Pour  $Z_1$  en série avec  $Z_2$  :  $Z(\omega) = Z_1(\omega) + Z_2(\omega)$  (33)

- Pour  $Z_1$  en parallèle avec  $Z_2$  :  $Z(\omega) = \frac{1}{1/Z_1(\omega) + 1/Z_2(\omega)}$  (34)

L'impédance est usuellement exprimée en  $\Omega \text{ cm}^2$  et tient compte du produit des impédances mesurées par la surface d'analyse.

#### Représentation de l'impédance : diagrammes de Bode et Nyquist

Plusieurs diagrammes sont couramment utilisés pour représenter l'évolution de grandeurs complexes. Deux représentations usuelles de l'impédance sont présentées dans ces travaux : le diagramme de Bode et la représentation de Nyquist.

Le diagramme de Bode consiste à tracer l'évolution du module  $|Z|$  et de la phase  $\phi$  de l'impédance en fonction de la pulsation  $\omega$  (ou de la fréquence). Le diagramme de Nyquist représente la variation de la partie imaginaire de l'impédance  $Im[Z]$  en fonction de sa partie réelle  $Re[Z]$ . La partie imaginaire de l'impédance étant classiquement négative pour la plupart des systèmes étudiés, c'est en réalité l'opposé de la partie imaginaire qui est représentée en fonction de la partie réelle dans la représentation de l'impédance dans le plan de Nyquist.

#### Représentation de la capacité complexe

Il est possible d'accéder à d'autres informations quantitatives sur la couche étudiée en utilisant d'autres formes de représentations de l'impédance. Parmi celles-ci, la représentation de la capacité complexe (ou diagramme de Cole-Cole) présente un grand intérêt comme première approche dans l'analyse des impédances mesurées ([120]).

#### 4.1 Etude électrochimique d'une couche mince

La couche peut être vue du point de vue d'une capacité complexe  $C(\omega)$  qui est obtenue à partir de la mesure d'impédance  $Z(\omega)$ . Cette représentation Cole-Cole présente l'évolution de l'opposé de la partie imaginaire de cette capacité  $C(\omega)$  en fonction de sa partie réelle.

$$C(\omega) = \frac{1}{j\omega(Z(\omega) - R_e)} \text{ avec } R_e \text{ la résistance de l'électrolyte} \quad (35)$$

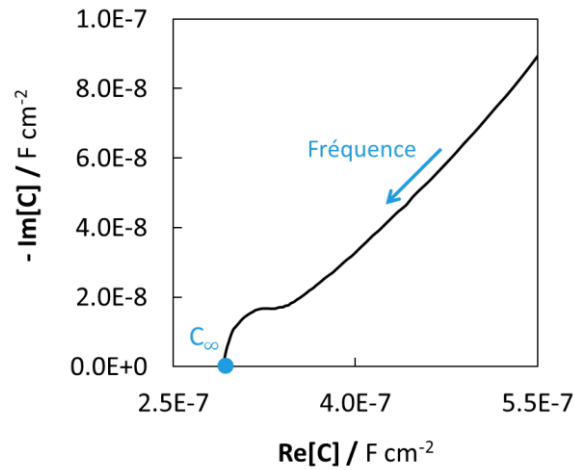


Figure 46 : Représentation de la capacité complexe obtenue à partir de la mesure d'impédance d'une couche de nitrure de silicium déposée à haute pression sur or et d'épaisseur 30 nm. La valeur de capacité extrapolée à fréquence infinie est notée  $C_\infty$ .

L'extrapolation de la courbe en hautes fréquences donne une intersection de celle-ci avec l'axe réel. La valeur ainsi obtenue correspond à une capacité notée  $C_\infty$  qui peut être reliée à la permittivité du revêtement mesurée par l'épaisseur de ce dernier.

$$\varepsilon = \frac{dC_\infty}{\varepsilon_0} \quad (36)$$

avec  $\varepsilon$  la permittivité du revêtement,  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide, et  $d$  l'épaisseur du revêtement.

L'épaisseur des couches mesurées étant connue avec une bonne précision (cf paragraphe 2.2), la représentation Cole-Cole permet donc d'obtenir aisément la valeur de la permittivité du revêtement. Cette approche a été développée par Benoit *et al.* ([121]) qui l'ont validé dans le cas réciproque de la détermination de l'épaisseur de couches d'oxydes en comparant les valeurs obtenues par des mesures par XPS.

### 4.1.3 EIS sur revêtement poreux

#### Application de mesures EIS à l'étude de couches minces poreuses

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*, EIS) est une technique bien adaptée à l'étude des couches minces diélectriques et en particulier au cas de couches minces diélectriques poreuses. Dans ce cas, la couche à étudier est directement déposée sur un substrat conducteur ou bien une couche conductrice. L'ensemble constitue l'électrode de travail au sein d'un système à trois électrodes qui est celui le plus utilisé. Les autres éléments de ce système sont : l'électrode de référence (pour la prise de potentiel) et la contre-électrode (pour le contrôle et/ou la mesure de courant). Ces électrodes sont immergées dans une solution électrolytique en contact avec la surface supérieure de la couche à analyser (Figure 47). Cette technique a été éprouvée dans le cas de couches d'épaisseurs variées, de quelques nanomètres à quelques centaines de microns, et pour des natures de couches très différentes. Zhang *et al.* ont réalisé des mesures par EIS sur des couches d'oxydes poreuses d'épaisseurs comprises entre 100 et 600 microns ([122]). Les mesures par EIS ont permis, dans leur cas, la détermination des épaisseurs de leurs couches, de la morphologie des pores présents dans leurs matériaux et du diamètre de ces pores (de l'ordre de 15  $\mu\text{m}$ ). Une autre étude s'est intéressée à la détermination de la porosité traversante dans un multicouche alternant des couches de WC-Cr<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N et des couches de WC-Cr déposées par pulvérisation cathodique magnétron ([123]). L'épaisseur totale mesurée est de l'ordre du micron. La mesure de l'impédance du système par EIS a permis la détermination d'une valeur de porosité traversante basée sur l'interprétation d'un modèle simple d'impédance. Chu *et al.* ont montré dans leurs travaux une application de ces mesures EIS pour l'évaluation des performances barrière d'une couche SiNx au sein d'un empilement comportant une couche mince d'argent et de la durabilité finale de l'empilement ([21]). L'objectif des travaux présentés dans cette publication est le dépôt d'une couche mince diélectrique sur une couche d'argent dans le but de protéger cette dernière contre la corrosion. Les mesures EIS leur ont permis de qualifier la durabilité de leur empilement en comparaison au cas d'une barrière idéale.

La mesure EIS peut être menée en mode potentiostatique (potentiel imposé) ou galvanostatique (courant imposé). Le mode potentiostatique est uniquement présenté dans ces travaux, le système étudié étant contrôlable en courant (la courbe courant-potentiel associée au

## 4.1 Etude électrochimique d'une couche mince

système d'étude est présentée dans le sous-paragraphe 4.2.3). Pour un système largement répandu à trois électrodes, un potentiel sinusoïdal est imposé entre une électrode de référence et l'électrode de travail (ensemble substrat + couche d'intérêt). La fréquence de ce potentiel varie dans une gamme fixée par l'expérience et un courant résultant traversant la couche mince et une contre-électrode est mesuré. L'impédance de cette couche est alors obtenue dans la gamme de fréquences étudiée. L'objectif est dans un deuxième temps de modéliser par un modèle électrique équivalent le comportement en fréquence de cette impédance mesurée, puis de lier les paramètres électriques de ce modèle aux paramètres physiques du matériau.

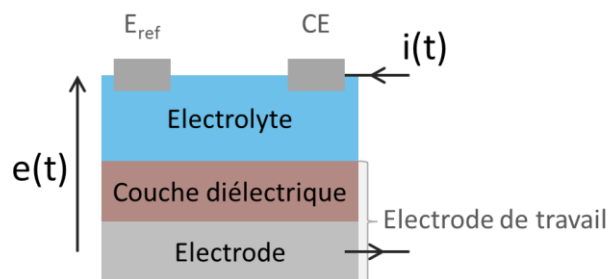


Figure 47 : Principe de la mesure d'impédance d'une couche mince diélectrique. L'ensemble couche diélectrique-électrode métallique est appelé électrode de travail. Un potentiel  $e(t)$  est imposé entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et le courant traversant la contre-électrode et l'électrode de travail est mesuré.

L'impédance des couches minces poreuses présente une grande sensibilité à la présence de pores dans la couche. En effet, dans le cas d'une couche mince isolante comportant plusieurs pores, la porosité se traduit par l'ajout d'une ou plusieurs constantes de temps sur les diagrammes d'impédance. Ces constantes de temps peuvent s'exprimer de manière très simplifiée comme la mise en parallèle d'éléments capacitifs correspondant à la couche dense et d'éléments résistifs correspondant à la pénétration de l'électrolyte dans les pores. Une modélisation plus fine de l'impédance permet souvent de remonter aux paramètres physiques de cette porosité (diamètre de pores, résistivité de l'électrolyte dans les pores, surface d'électrode accessible...).

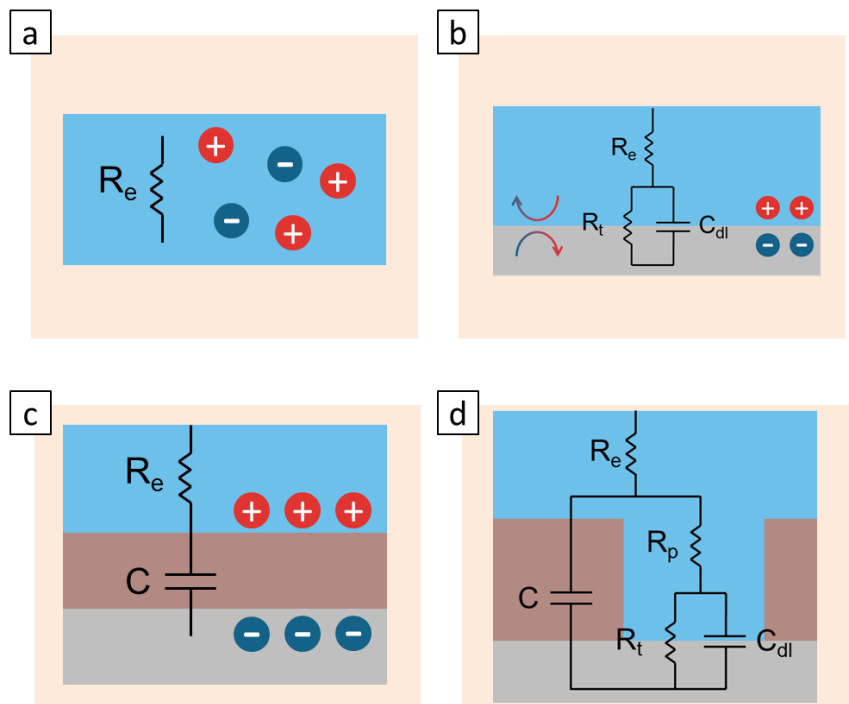
### Exemples de circuits électriques simples : impédance d'une porosité idéale

Plusieurs circuits électriques équivalents ont été représentés sur la Figure 48. Ils correspondent à quatre cas différents. Le schéma Figure 48a correspond à la solution électrolytique

#### 4 Caractérisation par EIS d'une couche de SiNx :Al «représentative»

seule et se traduit électriquement par une seule résistance. La résistance de l'électrolyte est notée  $R_e$ . Le cas de la Figure 48b correspond à la mise en contact direct d'une électrode avec la solution et donne lieu à deux phénomènes en parallèle: la formation d'une double couche ionique à l'interface entre l'électrode et la solution (capacité de double couche  $C_{dl}$ ) qui se produit en parallèle des réactions électrochimiques dont le transfert de charge apparaît dans le terme résistif  $R_t$ . La capacité de double couche électrique possède une valeur usuelle de l'ordre de quelques dizaines de  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ . Dans le cas d'une couche isolante et non poreuse déposée sur une électrode parfaite, les charges présentes dans l'électrolyte s'accumulent de part et d'autre de la couche et forme une capacité  $C$  comme illustré sur la Figure 48c. Enfin, le cas d'une couche poreuse est représenté sur la Figure 48d. Ce schéma simplifié montre la mise en parallèle de la capacité  $C$  correspondant à la couche dense et de l'impédance d'un pore présentant un accès direct de l'électrolyte à l'électrode. Une résistance de pore  $R_p$  est alors prise en compte, correspondant au passage des ions de la solution dans le pore.

Figure 48 : Schémas de quatre systèmes électrochimiques et leur circuit électrique équivalent. L'électrolyte est représenté en bleu, la couche isolante en marron et l'électrode en gris. a. Electrolyte seul. b. Electrode conductrice plongée dans un électrolyte. c. Couche non poreuse déposée sur électrode conductrice plongée dans un électrolyte. d. Couche poreuse déposée sur électrode.



La Figure 49 présente plusieurs diagrammes de Bode correspondant à des simulations simplifiées de l'impédance pouvant être mesurée dans le cas d'une électrode parfaitement conductrice (b), d'une couche dense déposée sur une électrode (c), ou encore d'une couche poreuse déposée sur électrode (d). Le module et la phase de l'impédance sont représentées, dans chaque cas, avec et sans la contribution de la résistance de l'électrolyte. Ces résultats ont été

simulés à partir des paramètres  $R_e$ ,  $C$ ,  $R_t$ ,  $C_{dl}$ , et  $R_p$  présentés dans la figure précédente (Figure 48) et dont les valeurs sont données dans le Tableau 3.

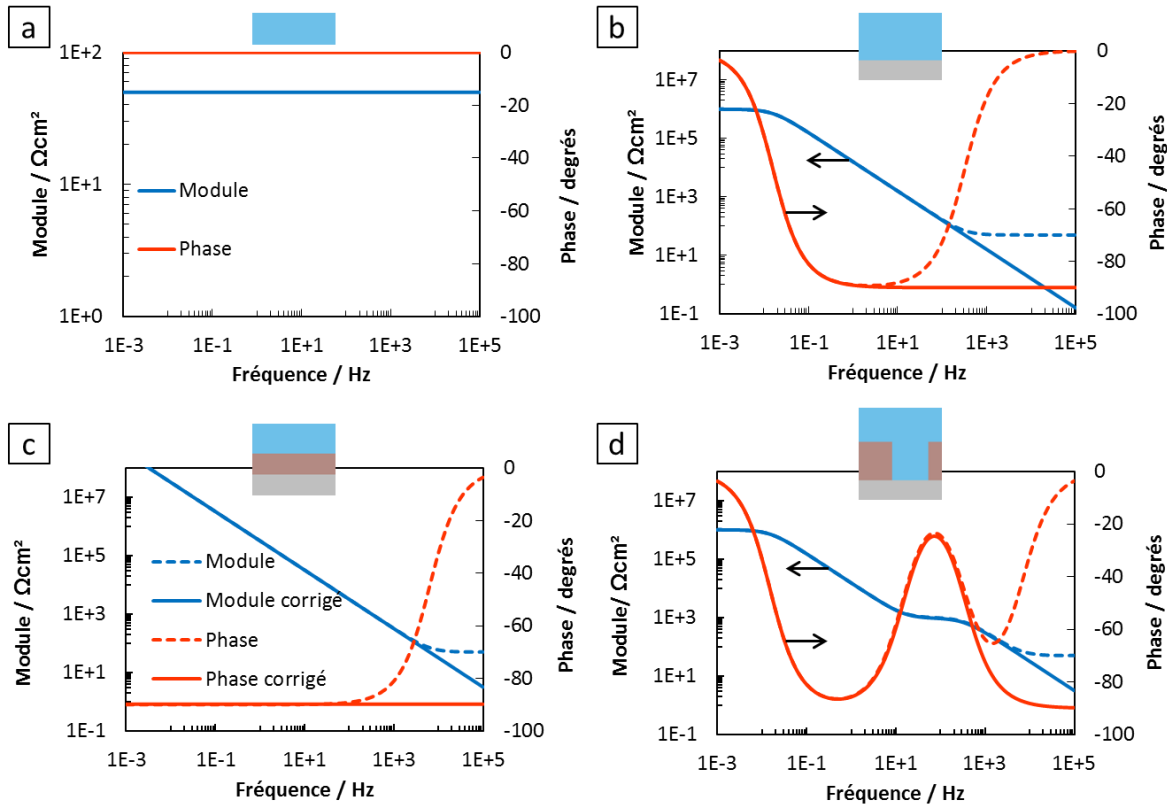


Figure 49 : Diagrammes de Bode obtenus par simulation des circuits électrique équivalents présentés sur la Figure 48 pour les valeurs de paramètres décrits dans le Tableau 3. Le module est présenté en bleu et la phase en rouge. Les courbes en trait pointillé correspondent aux circuits électriques complets et les courbes en trait plein correspondent aux impédances soustraites de la résistance de l'électrolyte a. Electrolyte seul. b. Electrode parfaitement conductrice plongée dans un électrolyte. c. Couche non poreuse déposée sur électrode parfaitement conductrice plongée dans un électrolyte. d. Couche poreuse déposée sur une électrode plongée dans un électrolyte.

Tableau 3: Paramètres des circuits électriques présentés sur le Figure 48 utilisés pour les simulations des diagrammes d'impédance

$R_e$	$C_{dl}$	$R_t$	$R_p$	$C$
$\Omega cm^2$	$F cm^{-2}$	$\Omega cm^2$	$\Omega cm^2$	$F cm^{-2}$
50	1.00E-05	1.00E+06	1.00E+03	5.00E-07



## 4 Caractérisation par EIS d'une couche de SiNx :Al «représentative»

La résistance de l'électrolyte est généralement soustraite des diagrammes d'impédance afin de visualiser le comportement du module et de la phase en hautes fréquences ([124]). Après correction de cette résistance, l'impédance d'une couche parfaitement non poreuse montre une phase constante valant  $-90$  degrés, tandis que l'impédance de l'électrode seule présente une constante de temps caractérisée par une remontée de la phase en basses fréquences. Le diagramme correspondant à la couche poreuse laisse apparaître deux constantes de temps : une première en basse fréquence liée à l'accès de l'électrolyte à l'électrode en fond de pore, et une deuxième en moyenne fréquence liée à la couche dense. A travers ces quelques simulations simplifiées, les mesures par spectroscopie d'impédance sont donc tout à fait adaptées pour améliorer la compréhension de la porosité de couches minces isolantes.

### 4.1.4 Modélisation de l'impédance de couches minces : théorie

#### Elément à phase constante

L'impédance de certains systèmes électrochimiques présente souvent une distribution non uniforme de constantes de temps. L'impédance de ce genre de système peut se modéliser par un élément à phase constante (*Constant Phase Element*, CPE). L'impédance d'un CPE est donnée par l'équation 37.

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (37)$$

Avec  $Q$  exprimé en  $Fcm^{-2}s^{\alpha-1}$  et  $\alpha$  adimensionnel respectant  $0 < \alpha < 1$

Les distributions non uniformes de constantes de temps justifiant l'emploi d'un CPE peuvent être surfaciques (rugosité, faces cristallines ou induit par la géométrie de l'électrode) ou normales (variation de conductivité au sein d'une couche, porosité).

L'impédance d'un CPE se caractérise par une droite de pente  $\tan(\frac{\alpha\pi}{2})$  dans le plan de Nyquist et par une phase constante de valeur  $\alpha \times (-90^\circ)$  dans le diagramme de Bode.

#### Distribution normale de constantes de temps

L'impédance d'une couche mince diélectrique admettant une distribution normale de constantes de temps peut être modélisée par la mise en série de plusieurs éléments de Voigt (une

résistance  $R_i$  en parallèle avec une capacité  $C_i$ ). Le schéma du circuit électrique équivalent est donné à la Figure 50.

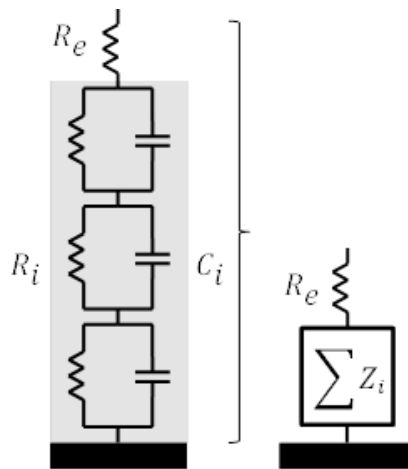


Figure 50 : Circuit électrique équivalent modélisant l'impédance d'une couche mince diélectrique.

Un ensemble d'éléments de Voigt en série est représenté sur la gauche. Cet ensemble peut se représenter sous la forme de la somme de chaque élément (à droite sur la figure).

Cet ensemble d'éléments de Voigt tend vers une résistance à basse fréquence, et une pure capacité à haute fréquence. Cette pure capacité peut être obtenue graphiquement dans la représentation de l'impédance sous forme d'une capacité complexe (voir sous-paragraphe 4.1.2). A chacun de ces éléments peut être associée une couche d'épaisseur  $dx$ . Ainsi, la résistance et la capacité locale s'expriment en fonction de la résistivité locale  $\rho(x)$ , de l'épaisseur  $dx$  de la tranche considérée, de la permittivité locale  $\varepsilon(x)$ , et de la permittivité du vide  $\varepsilon_0$ . En prenant la variable  $x$  croissante dans l'épaisseur, égale à 0 à l'interface électrode/couche, il vient les équations suivantes :

$$R_n = \rho(x)dx \quad C_n = \varepsilon(x)\varepsilon_0/dx \quad (38)$$

L'impédance locale s'exprime à partir des résistances et capacités locales, et l'impédance globale est obtenue par intégration sur l'épaisseur  $d$  de la couche.

$$dZ = \frac{\rho(x)dx}{1+j\omega\rho(x)\varepsilon(x)\varepsilon_0} \quad Z = \int_0^d \frac{\rho(x)dx}{1+j\omega\rho(x)\varepsilon(x)\varepsilon_0} \quad (39)$$

En prenant l'hypothèse de l'invariance de la permittivité dans l'épaisseur, il vient :

$$Z = \int_0^d \frac{\rho(x)dx}{1+j\omega\rho(x)\varepsilon\varepsilon_0} \quad (40)$$

#### 4 Caractérisation par EIS d'une couche de SiNx :Al «représentative»

L'impédance dépend de la distribution de résistivité dans la couche. Deux distributions sont couramment présentées dans la littérature : l'impédance de Young ([125]) et la distribution en loi de puissance qui a été proposées par Hirschorn *et al.* [126]

L'impédance de Young est obtenue dans le cas d'une décroissance exponentielle de la résistivité en fonction de la position locale dans la direction de la normale à la surface. La résistivité prise en  $x = 0$  correspond à la valeur intrinsèque du matériau  $\rho_0$  en absence de pores à l'interface entre l'électrode et la couche (équation 41).

$$\rho(x) = \rho_0 \exp(-x/l) \quad (41)$$

Le calcul analytique de l'impédance correspondant à cette distribution exponentielle de résistivité donne l'expression de l'équation 42. Cette expression a été utilisée pour la première fois par Schiller *et al.* [108] dans le cadre de l'étude de revêtements et plus tard par Nguyen *et al.* [127].

$$Z_c(\omega) = \frac{-l}{j\omega\varepsilon\varepsilon_0} \ln \left[ \frac{1+j\omega\varepsilon\varepsilon_0\rho_0\exp(-d/l)}{1+j\omega\varepsilon\varepsilon_0\rho_0} \right] \quad (42)$$

Le modèle d'Young présente une phase variable sur la gamme de fréquence et ne peut donc pas être utilisé dans la modélisation d'un comportement de phase constante (Constant Phase Element, CPE) rencontré dans certaines expériences. Ainsi Hirschorn *et al.* [126] ont proposé un autre modèle d'impédance s'appuyant sur une distribution de résistivité en loi de puissance. L'équation 43 donne l'expression de cette résistivité en fonction de l'épaisseur de la couche  $d$ , d'un facteur  $\gamma$ , de la profondeur  $x$  et des valeurs limites  $\rho_0$  and  $\rho_d$  respectivement aux interfaces  $x = 0$  et  $x = d$ .

$$\frac{\rho}{\rho_d} = \left( \frac{\rho_d}{\rho_0} + \left(1 - \frac{\rho_d}{\rho_0}\right) \left(\frac{x}{d}\right)^\gamma \right)^{-1} \quad (43)$$

Pour une fréquence  $f < (2\pi\varepsilon\varepsilon_0\rho_d)^{-1}$ , l'impédance s'écrit à partir des équations 40 et 43 selon:

$$Z_c(\omega) = (1 + 2.88\gamma^{-2.375}) \frac{d\rho_d^{1/\gamma}}{(\rho_0^{-1} + j\omega\varepsilon\varepsilon_0)^{(\gamma-1)/\gamma}} \quad (44)$$

Cette impédance montre un comportement CPE avec un coefficient  $\alpha = \gamma - 1/\gamma$  pour une gamme de fréquence définie par  $(2\pi\varepsilon\varepsilon_0\rho_0)^{-1} < f < (2\pi\varepsilon\varepsilon_0\rho_d)^{-1}$ .

## 4.2 Méthodes électrochimiques : système expérimental et substrat

### 4.2.1 Système expérimental

Un système à trois électrodes est utilisé pour réaliser les mesures électrochimiques. La cellule est composée d'un cylindre de PMMA (poly(methyl methacrylate)) maintenu sur la surface de l'échantillon pour une surface de travail totale de 10 cm<sup>2</sup> (Figure 51). Le contact électrique est assuré par la soudure par ultrasons d'un connecteur avec la couche conductrice au travers de la couche à analyser. Le transport non parfait des électrons dans l'électrode se traduit par une résistance de faible valeur qui vient s'ajouter à la résistance de l'électrolyte. L'électrode de référence utilisée est une électrode de type mercure-sulfate mercurieux et une feuille de platine de géométrie cylindrique de 10 cm<sup>2</sup> de surface sert de contre-électrode. Afin de réduire l'artefact en haute fréquence lié à la grande impédance de l'électrode de référence, une capacité de 47 nF, connectée à un fil de platine est placée en parallèle de cette électrode ([128]). Plusieurs solutions électrolytiques ont été testées mais la majorité des travaux présentés est réalisée avec une solution de sulfate de sodium Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0.5 mol/L à pH 5.5.

Les mesures électrochimiques ont été réalisées sur un équipement Biologic SP 300 permettant de réaliser les acquisitions suivantes : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (EIS), mesures de polarisation, voltammétrie cyclique. Les mesures d'impédance sont faites en mode potentiostat au potentiel de corrosion. Une perturbation sinusoïdale d'amplitude 14mV crête-à-crête (10 mV RMS) est imposée entre l'électrode de référence et la couche conductrice. La gamme de fréquence du signal s'étend de 100 kHz à 1 mHz avec 11 points par décade (trois mesures sont accumulées pour chaque valeur de fréquence). Le courant résultant est mesuré entre la couche conductrice et la contre-électrode (Figure 52).

#### 4 Caractérisation par EIS d'une couche de SiNx :Al «représentative»

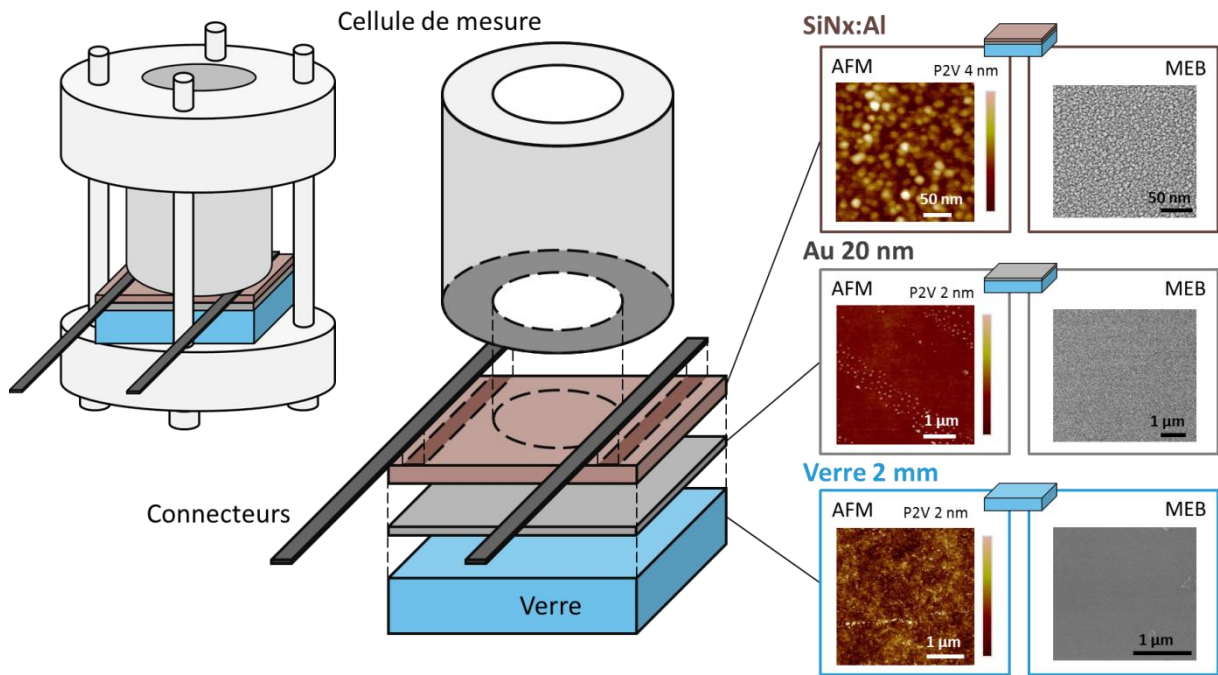


Figure 51 : Schémas représentant le système expérimental. L'échantillon est constitué d'un substrat, d'une couche conductrice servant d'électrode et de la couche à étudier. La cellule est maintenue par un joint de caoutchouc (Viton®) sur l'échantillon. Le volet droit de la figure présente l'aspect de surface du substrat et des différentes couches de l'échantillon en AFM et MEB (microscope électronique à balayage).

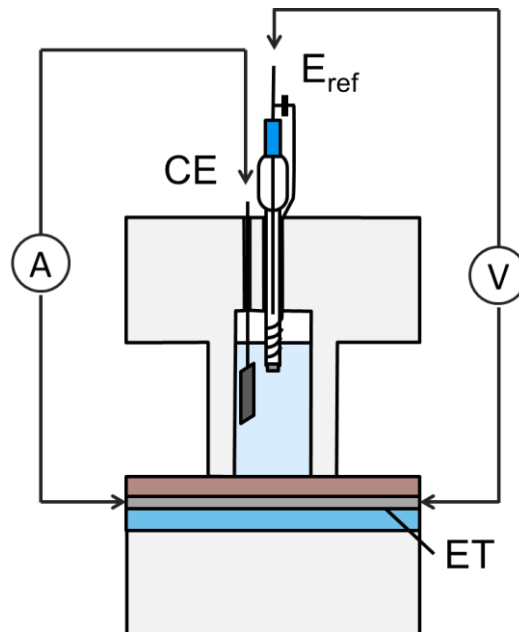


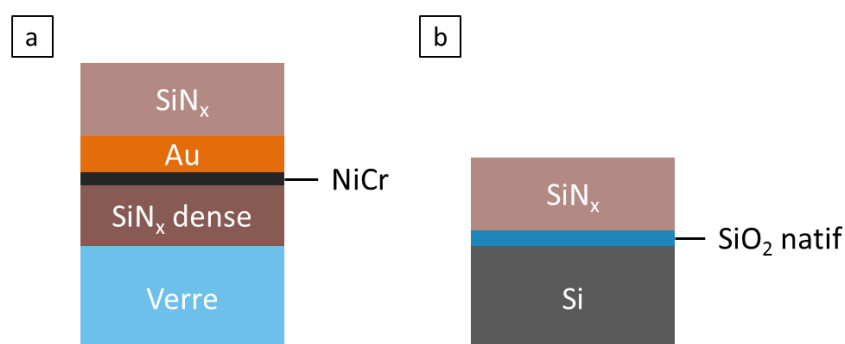
Figure 52 : Schéma représentant la cellule de mesure en fonctionnement.

### 4.2.2 Choix du substrat-électrode

L'étape préliminaire à la mesure de l'impédance de la couche diélectrique est le choix du substrat-électrode sur lequel réaliser le dépôt de cette couche. Ce substrat doit être conducteur, inerte vis-à-vis de l'électrolyte, sans influence sur la croissance de la couche déposée par pulvérisation cathodique magnétron. Il doit également présenter une bonne adhésion avec la couche de nitrure de silicium déposée sur celui-ci. Enfin, il est également nécessaire que l'impédance mesurée sur le substrat sans dépôt de couche soit facilement modélisable.

Afin de rester proche du contexte d'application des couches de nitrure de silicium dans des empilements à contrôle solaire constitués d'un empilement Verre/Diélectrique/Métal/Diélectrique, les deux interfaces Verre/SiN<sub>x</sub>:Al et SiN<sub>x</sub>:Al/Métal ont été conservées dans le choix de ces substrats-électrodes. Deux types de substrats ont été retenus pour répondre à ce cahier des charges. Le premier est constitué d'une fine couche d'or de 20 nm d'épaisseur déposée par pulvérisation magnétron sur verre. Deux autres couches sont déposées par la même techniques afin de s'affranchir de la diffusion d'espèces provenant du verre d'une part, et de promouvoir l'adhésion de la couche d'or sur le verre d'autre part (Figure 53.a). Il s'agit d'une couche de 15 nm de nitrure de silicium déposée à basse pression et dont la grande densité permet de faire barrière à la diffusion d'alcalins provenant du verre ; et d'une couche de 2 nm de NiCr qui est connue pour promouvoir l'adhésion de l'or sur le nitrure de silicium ([129]). Le deuxième substrat étudié (Figure 53.b) est un wafer de silicium dopé au bore (dopage p) de 4 pouces de diamètre, soit environ 10,2 cm de diamètre. Le silicium présente en surface une couche d'oxyde natif d'une épaisseur de 2 à 3 nm. La croissance du nitrure de silicium se produit donc sur une couche de silice dont on peut supposer que la surface est analogue à celle du verre.

Figure 53 : Schémas de l'empilement mesuré par EIS. a. Verre/ SiN<sub>x</sub>/ NiCr/ Au/ SiN<sub>x</sub>. b. Si (wafer)/ SiN<sub>x</sub>. Une couche de silice native recouvre le wafer de silicium dans la figure de droite.



##### **Propriétés de conduction du substrat et interaction avec l'électrolyte**

La couche d'or ne subit que très peu de processus de corrosion dans les solutions électrolytiques utilisées ([130]) et possède de bonnes propriétés de conduction avec une valeur de résistivité de  $2.44 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$  ([131]).

Une mesure quatre points (Napson) de résistance a été réalisée sur cette couche d'or déposée sur verre. Une valeur de  $2.63 \Omega/\square$  est obtenue pour une couche d'or de 20 nm d'épaisseur environ. La valeur de résistivité donnée en référence ( $2.44 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$ ) correspond, dans le cas d'une couche de 20 nm d'épaisseur, à une valeur de résistance de surface de référence de  $1.22 \Omega/\square$ . La valeur obtenue est donc relativement proche de la valeur de référence donnée dans le cas idéal, ce qui permet de valider son utilisation comme bon conducteur dans le système d'étude ([132]). Le dopage du wafer de silicium lui confère une conductivité suffisante et sa grande surface n'est pas limitante vis-à-vis de la surface de travail dégagée par la géométrie de la cellule de mesure. Par ailleurs, le silicium ne subit aucun processus de corrosion dans les solutions utilisées.

##### **Impact du substrat sur la croissance**

L'impact de ce substrat d'or sur la croissance de la couche a été investigué par STEM EELS. L'objectif est de comparer qualitativement la morphologie de la couche et la porosité lors de la croissance de la couche sur membrane TEM (composée de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , voir paragraphe 2.4) et la croissance sur or. L'imagerie STEM-HAADF ne permet pas d'observer les pores de la couche diélectrique en vue de face en présence d'or à cause de la forte diffusion des électrons par les joints de grains de la couche d'or. Les cartes de l'azote ont été acquises par STEM-EELS et permettent de comparer les morphologies de croissance de ces deux couches sans la contribution des joints de grains de l'or. La Figure 54 montre les deux cartes acquises en absence et en présence de la couche d'or. La taille des domaines délimités par les pores semblent qualitativement comparables. Par ailleurs, le diamètre et la densité des pores sont aussi analogues entre ces deux images. En effet, le diamètre moyen des pores mesuré est estimé entre 1.5 et 2.5 nm par simple seuillage sur chacune des images. Le diamètre moyen des domaines formés par ces pores se montre également similaire entre ces deux images avec une valeur comprise entre 15 et 20 nm dans chaque cas. Donc il semble que la croissance sur or ne modifie pas notablement la croissance de la couche en comparaison avec une croissance sur nitrure de silicium.

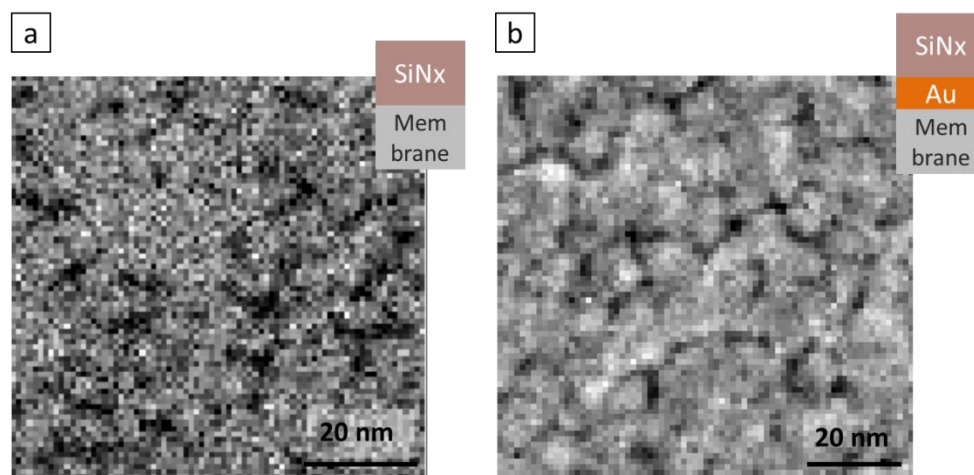


Figure 54 : Cartes élémentaires correspondant au seuil K de l'azote, acquises par STEM-EELS. a. Observation en vue de face de la couche de nitrure de silicium représentative déposée sur membrane TEM. b. Observation en vue de face d'un empilement d'or (10 nm) et de nitrure de silicium (représentative) déposé sur membrane TEM.

### Mesure de l'impédance des substrats

La figure suivante (Figure 55) présente des mesures d'impédance réalisées sur les deux substrats précédents non recouverts de la couche de nitrure de silicium (Verre/ SiN<sub>x</sub>/ NiCr/ Au et Si/ SiO<sub>2</sub> natif).

Les diagrammes de Nyquist et Bode corrigés de la résistance de l'électrolyte correspondant à l'électrode d'or sont présentés sur la Figure 55a. Le module corrigé tend vers 0 à hautes fréquences et devient plus faible que la résistance de l'électrolyte lorsque la fréquence dépasse quelques dizaines de hertz. Le rapport signal sur bruit se dégrade donc fortement en dépassant quelques dizaines de hertz. L'encart présent dans le diagramme de Bode de la Figure 55a montre le comportement de l'impédance au-delà de cette fréquence. En dessous de cette fréquence, la phase ne présente que peu de variation et reste quasi constante sans pour autant atteindre -90 degrés. Ce comportement semble correspondre à l'impédance d'une double couche électrique présente à l'interface métal/solution. Le comportement de l'impédance mesurée sur le wafer de silicium seul diffère de celui présenté sur or (Figure 55b). La valeur du module obtenue sur silicium est un ordre de grandeur plus grande que dans le cas précédent. Une boucle quasi complète apparaît sur le diagramme de Nyquist, suggérant une boucle RC de fréquence caractéristique environ 100 mHz. La phase est ensuite quasiment constante en moyennes et hautes fréquences.



#### 4 Caractérisation par EIS d'une couche de SiNx :Al «représentative»

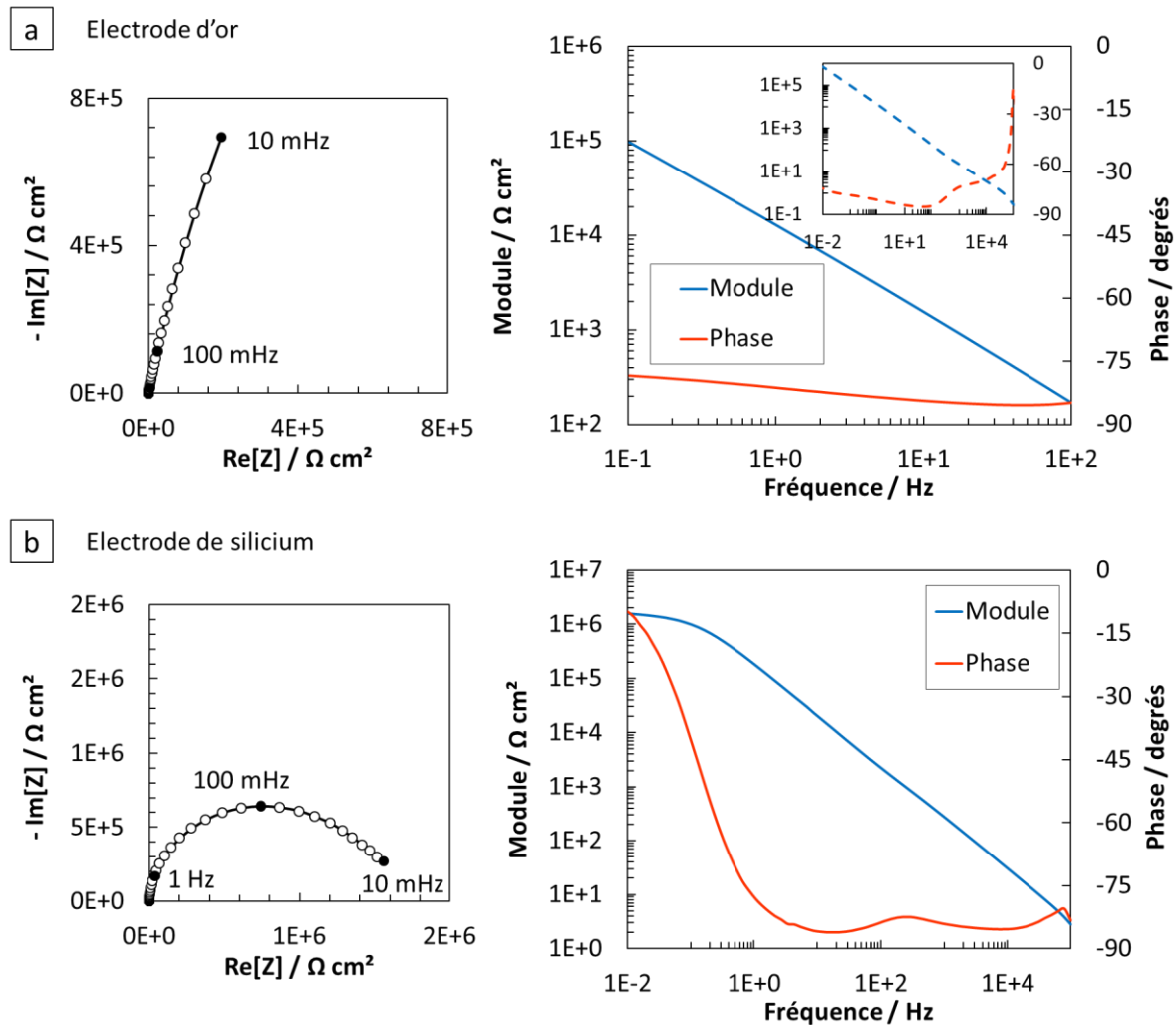


Figure 55 : Diagrammes de Nyquist et représentation de Bode corrigée de la chute ohmique des impédances. a. Verre/ SiNx/ NiCr/ Au. En insert : diagramme de Bode représenté sur une plus large gamme de fréquences [10 mHz, 100 kHz]. b. Wafer de silicium et sa couche de silice native.

La constante de temps supplémentaire qui apparaît nettement sur la phase du diagramme de Bode correspondant à la mesure du wafer de silicium peut compliquer l'analyse de l'impédance lors du dépôt de la couche de nitrure de silicium au-dessus. En effet, la présence de la couche de silice native ajoute des paramètres inconnus à l'étude du SiNx :Al. Il est possible de réaliser une gravure chimique par HF de cette couche d'oxyde native avant dépôt de la couche de SiNx :Al mais la surface gravée demeure instable et s'oxyde de nouveau en quelques heures. Le mauvais contrôle de l'état de surface après gravure a conduit à écarter ce protocole. Le choix de l'électrode d'or semble être le plus adapté à notre étude, présentant une bonne conductivité, une bonne résistance à la corrosion, et dont les diagrammes d'impédances ne présentent pas de constante de

## 4.2 Méthodes électrochimiques : système expérimental et substrat

temps supplémentaire susceptible d'interférer avec la couche de  $\text{SiN}_x:\text{Al}$  en moyennes ou basses fréquences.

### Adhésion du nitrure de silicium sur l'électrode d'or

Les substrats ont également été étudiés du point de vue du système complet constitué de l'empilement couche conductrice + couche de  $\text{SiN}_x:\text{Al}$  à étudier. Afin d'étudier l'influence de l'état de surface de l'or sur les propriétés d'adhésion entre la couche de nitrure de silicium et la couche d'or sur les mesures d'impédances, deux procédés différents ont été employés. Le premier procédé consiste à faire un premier dépôt de la partie « électrode » composée de Verre/  $\text{SiN}_x$ / NiCr/ Au puis de laisser l'échantillon à l'air quelques heures avant de réaliser le dépôt de  $\text{SiN}_x$  final. D'expérience, ce protocole induit des défauts d'adhésion au niveau de l'interface « vieillie » à l'air. Le second procédé consiste à faire en une seule étape l'empilement complet. (Figure 56.a et b)

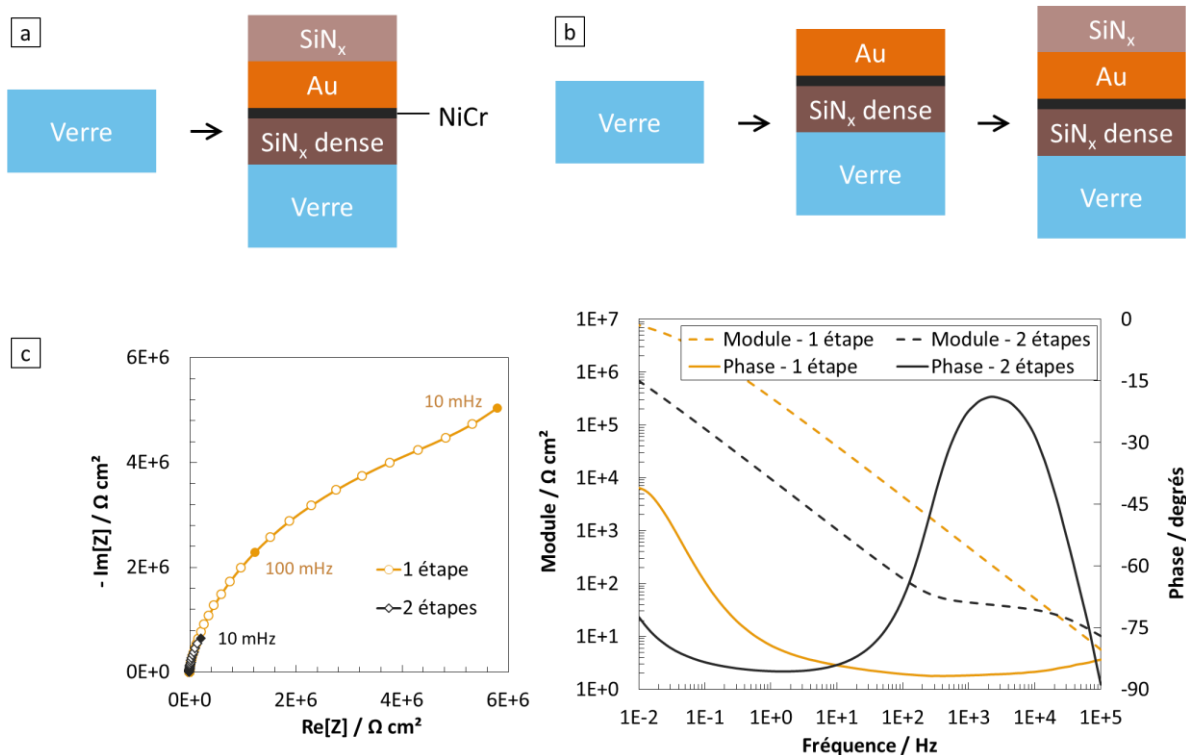


Figure 56 : a. Schéma représentant le dépôt en une seule étape de l'électrode d'or et de la couche. b. Schéma représentant le dépôt en deux étapes de l'électrode d'or et de la couche. c. Diagrammes de Nyquist et représentation de Bode corrigée de la chute ohmique des impédances correspondant aux deux cas précédents : la phase est représentée en trait plein et le module en trait pointillé. En jaune : procédé en une étape, en noir : procédé en deux étapes.

#### 4 Caractérisation par EIS d'une couche de SiNx :Al «représentative»

La Figure 56.c présente les diagrammes de Nyquist et Bode corrigé de la chute ohmique acquis pour le système Verre/ SiNx/ NiCr/ Au/ SiNx dans le cas de la couche de SiNx dite « représentative » selon les deux procédés décrits précédemment.

Le module de l'impédance est dix fois plus faible dans le cas d'un dépôt de l'empilement en deux étapes que dans le cas d'un dépôt en une seule étape. La valeur du module dans le cas d'un passage à l'air entre le dépôt d'or et de la couche correspond à la valeur mesurée sur l'électrode d'or seule (Figure 55a). La phase présente aussi un comportement singulier sur une large gamme de moyenne à haute fréquence dans le cas d'un dépôt en deux étapes avec la présence d'une deuxième constante de temps.

Après mesure d'impédance et immersion dans la solution électrolytique de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0.5 M pendant 60 h, l'état de surface de la couche a été observé par microscopie optique (Figure 57).

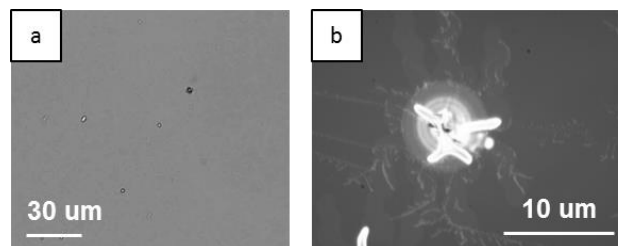


Figure 57 : Observations en microscopie optique de l'état de surface des échantillons Verre/ SiNx/ NiCr/ Au/ SiNx après 60h de mesures EIS. a. Empilement déposé en une seule étape b. Empilement déposé en deux étapes.

Les images obtenues montrent la présence de nombreuses cloques sur la surface de l'échantillon déposé en deux étapes. Cette observation traduit une délamination de la couche dans ce cas tandis que l'empilement est resté intact après immersion dans le cas de la couche déposée en une seule étape. Le passage à l'air entre le dépôt d'or et de nitrure de silicium dégrade donc fortement l'adhésion de ce dernier sur l'électrode.

Le choix du substrat pour l'étude de l'impédance des couches minces de nitrure de silicium s'est donc porté sur l'électrode d'or, avec la nécessité de réaliser le dépôt de l'empilement complet Verre/ SiNx/ NiCr/ Au/ SiNx en une seule étape dans un même équipement de pulvérisation cathodique magnétron.

### 4.2.3 Caractérisation des propriétés électrochimiques de l'électrode d'or

Une étude préliminaire de l'électrode d'or a été entreprise dans le but de déterminer les réactions électrochimiques se produisant à la surface de cette électrode, de mesurer sa résistance de polarisation et son courant de corrosion, et également de décrire les principaux éléments électriques qui caractérisent son impédance : la double couche électrique et l'impédance faradique.

Pour déterminer la nature des réactions ayant lieu à la surface de l'électrode d'or, des mesures de voltamétrie cyclique ont été réalisées dans une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 0.5 M à un pH stable de 5.5. Le potentiel est imposé et varie de -1.5 à 1.0 V en décrivant 11 cycles. L'évolution du courant est présentée en fonction du potentiel appliqué sur le graphique de la Figure 58.

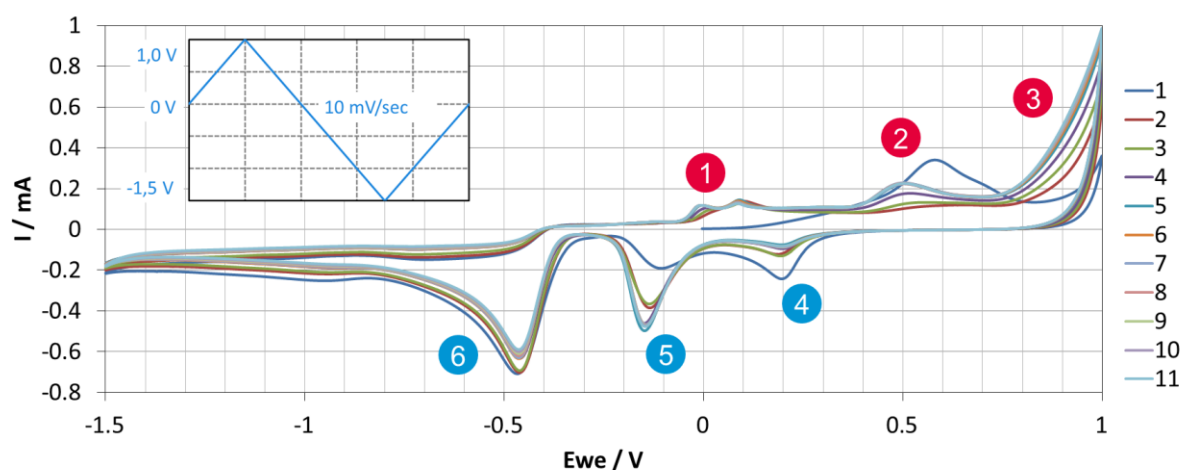


Figure 58 : Voltamogramme acquis pour 11 cycles de mesure de l'échantillon Verre/ SiNx/ NiCr/Au dans une solution à 0.5 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . En encart : cycle décrit par le potentiel.

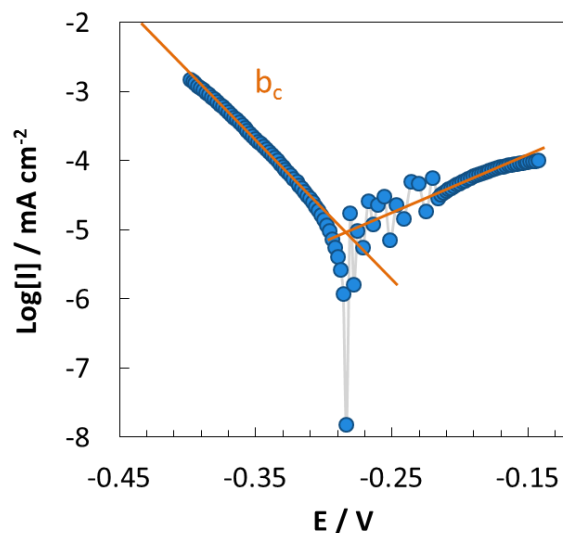
Plusieurs réactions se produisent à la surface de l'or. Le cycle est parcouru dans le sens positif avec la convention suivante : le potentiel est augmenté de 0 à 1.0 V puis décroît de 1.0 V à -1.5 V avant d'être augmenté de nouveau de -1.5 V à 0 V. Dans le sens anodique, le pic 1 s'apparente à un large plateau et s'étend sur 0.4 V. Sa forme caractéristique est bien décrite dans la littérature et correspond à la formation d'un premier oxyde à la surface de l'or ([133], [134]). Durant cette première oxydation, des dipôles ( $\text{Au}^{\delta+}.\text{OH}^{\delta-}$ ) sont créés. La répulsion entre ces dipôles étant importante, un réarrangement de la monocouche de surface survient pour inscrire le système dans une configuration plus stable. C'est ce réarrangement qui est à l'origine de la forme en plateau de ce pic 1. Le pic 2 semble correspondre à la formation d'une deuxième forme oxydée ou

#### 4 Caractérisation par EIS d'une couche de SiNx :Al «représentative»

hydroxylée sur la surface de plus grande stabilité que la première (Burke 1997 [133]). La forte augmentation du courant en 3 est liée à la génération de dioxygène. Dans le sens cathodique, trois pics sont rencontrés. Les pics 4 et 5 correspondent à la réduction des oxydes formés en 1 et 2. Le pic 6 est attribué à la réduction de l'oxygène dissous. Cette réduction semble limitée par la diffusion de l'oxygène comme le montre la limitation en courant du pic 6. Lors du cyclage en potentiel, le premier cycle semble très différent des suivants. Cet écart peut s'expliquer par la présence d'une fine couche organique en surface de l'électrode qui s'oxyde en augmentant le potentiel et quitte la surface ensuite. Au potentiel de corrosion, les réactions mises en jeu semblent donc correspondre à la formation d'une première forme oxydée sur l'or et à la réduction de l'oxygène dissous pour les réactions anodique et cathodique respectivement.

Des mesures de polarisation ont également été réalisées sur l'électrode d'or (Figure 59).

Figure 59 : Courbe de polarisation acquise sur l'échantillon Verre/ SiNx/ NiCr/Au dans une solution à 0.5 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> avec une variation du potentiel de 10 mV/min.



Cette représentation de Tafel permet de déduire plusieurs informations sur la couche d'or. Le courant de corrosion est estimé à 10 nA.cm<sup>-2</sup>, confirmant la faible corrosion de l'or dans la solution de sulfate de sodium. Par ailleurs, la détermination de la pente de la droite de Tafel en régime cathodique, b<sub>c</sub>, correspondant à la réduction de l'oxygène dissous affiche une valeur de -119 mV/decade. Cette valeur semble être en accord avec un mécanisme de réduction de l'oxygène dissous mais les étapes intermédiaires de la réaction ne peuvent pas être déterminées par la seule valeur de la pente de Tafel ([135]). La résistance de polarisation est également mesurée et une valeur de 3.10<sup>6</sup> Ω cm<sup>2</sup> est obtenue.

## 4.2 Méthodes électrochimiques : système expérimental et substrat

Afin de quantifier les paramètres décrivant l'impédance de l'électrode d'or, il est nécessaire de déterminer dans un premier temps la capacité correspondant à la double couche électrique. Le diagramme de Bode associé à la mesure de l'impédance de la couche d'or seule a été présenté dans le paragraphe précédent (4.2.2). Une modélisation de l'impédance par le circuit électrique équivalent est proposée dans la Figure 60. Un bon ajustement est obtenu dans la gamme de fréquence considérée [10 mHz, 100 Hz].

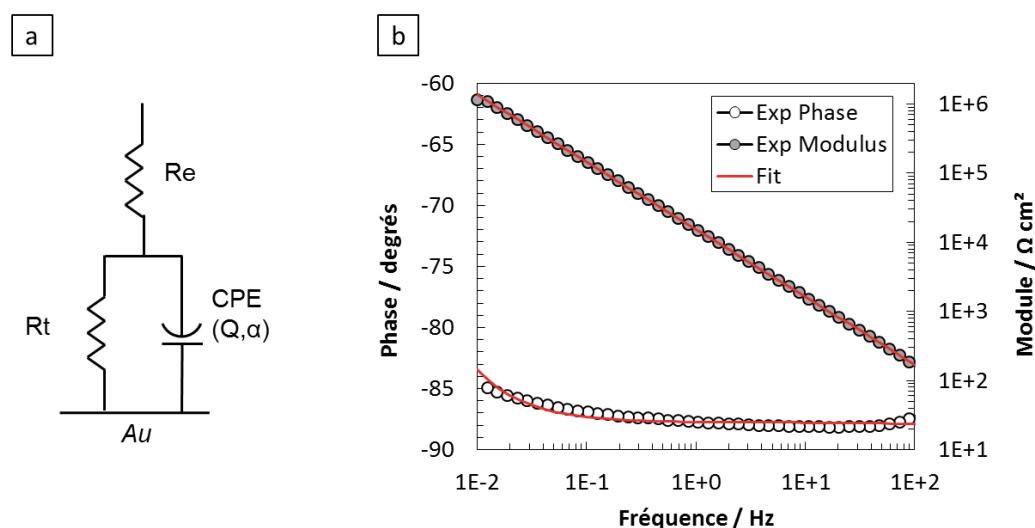


Figure 60 : a. Circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser l'impédance de l'électrode d'or au contact de l'électrolyte. b. Représentation de Bode corrigée de la chute ohmique de l'impédance mesurée sur l'électrode d'or en cercles noirs et modélisation de l'impédance en trait rouge.

Le plateau visible sur la phase à environ  $-87^\circ$  se modélise par un élément à phase constante (CPE) et correspond à une distribution surfacique de constantes de temps le long de la surface de l'électrode. La formule de ce CPE est rappelée dans l'équation 45.

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{Q(j\omega^\alpha)} \quad (45)$$

## 4.3 Caractérisation de la couche « représentative » par EIS

### 4.3.1 Mesures et Modélisation de l'impédance

L'impédance d'une couche de nitrure de silicium déposée sur or a été mesurée au potentiel de corrosion (potentiel en circuit ouvert) dans une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 0.5 M. Une durée d'immersion de 60h a été respectée avant mesure afin de s'assurer de la bonne stationnarité du système électrochimique. Le protocole de mesure correspond à celui décrit dans le sous-paragraphe 4.2.1. L'impédance mesurée est représentée sur les diagrammes de Nyquist et de Bode présentés à la Figure 61. La résistance de l'électrolyte  $R_e$  est mesurée graphiquement sur le diagramme de Nyquist et une valeur de  $56.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$  est obtenue. Le diamètre de la boucle visible sur ce diagramme correspond à une valeur de résistance en basses fréquences de l'ordre de plusieurs centaines de  $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ . La représentation de Bode est corrigée de cette valeur de résistance d'électrolyte afin de mettre en évidence le comportement de l'impédance dans la gamme des hautes fréquences. Cette correction consiste à soustraire la valeur de  $R_e$  à la partie réelle de l'impédance mesurée.

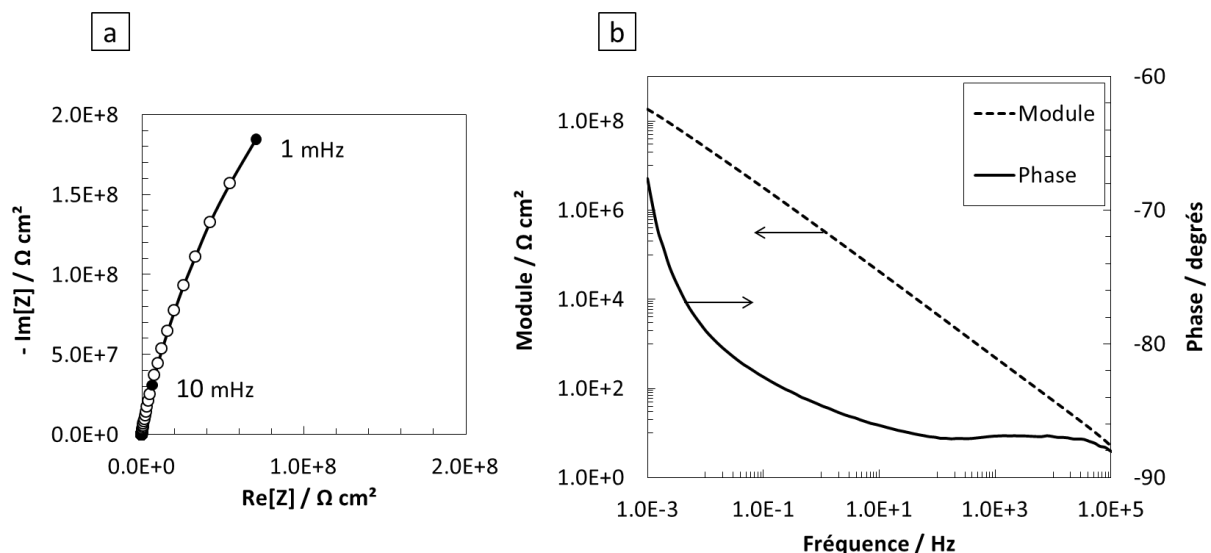


Figure 61 : a. Diagramme de Nyquist. b. Représentation de Bode corrigée de la chute ohmique de l'impédance de la couche de SiNx « représentative » sur électrode d'or.

La phase présente une forte diminution avec la fréquence pour la gamme des basses fréquences correspondant à [1 mHz, 10 mHz]. Une faible diminution de la phase apparaît ensuite

### 4.3 Caractérisation de la couche « représentative » par EIS

sur la gamme [10 mHz, 100 Hz]. Un plateau avec un pic très peu marqué parcourt le reste du domaine fréquentiel jusqu'à 100 kHz. La forte évolution de la phase en basses fréquences semble correspondre à une première constante de temps dans le système étudié. La lente variation présente en moyennes fréquences est caractéristique d'une impédance de Young décrite dans le paragraphe 4.1.4. Enfin, le plateau en hautes fréquences suggère un comportement de type CPE.

La figure suivante (Figure 62) présente l'évolution de la capacité complexe de l'impédance pour la gamme de fréquences considérée (représentation de Cole-Cole). L'extrapolation à hautes fréquences permet d'obtenir une valeur de capacité à fréquence « infinie » de  $2.9 \cdot 10^{-7} \text{ F.cm}^{-2}$  (cf 4.1.3). Pour une épaisseur de couche de 30 nm, une valeur de constante diélectrique de 9.8 est obtenue pour la couche de nitrure de silicium, dans la gamme supérieure des valeurs données dans la littérature ([136], [68], [137], [138]), qui s'échelonnent de 6.3 à 10.

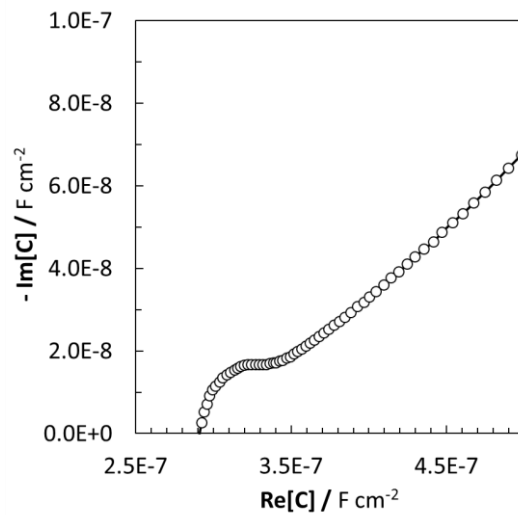


Figure 62 : Représentation de la capacité complexe de la couche de nitrure de silicium dans la gamme de fréquence [1mHz, 100 kHz] après soustraction de la résistance de l'électrolyte

La modélisation de l'impédance par un circuit électrique équivalent consiste à ajuster l'impédance du circuit donné aux données expérimentales. Cette régression est réalisée par un logiciel non commercial développé au Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques du CNRS (Paris) et repose sur une méthode simplex consistant à minimiser la fonction  $\chi^2$  dont l'expression est donnée dans l'équation 46 ([139]).

$$\chi^2 = \frac{1}{v} \sum_{i=1}^{nf} \left[ \left( \frac{Re(Z_{e,i}) - Re(Z_{c,i})}{0.005 \cdot |Z_c|} \right)^2 + \left( \frac{Im(Z_{e,i}) - Im(Z_{c,i})}{0.005 \cdot |Z_c|} \right)^2 \right] \quad (46)$$



#### 4 Caractérisation par EIS d'une couche de SiNx :Al «représentative»

Avec  $nf$  le nombre de fréquences contenues dans le spectre expérimental,  $Z_e$  et  $Z_c$  l'impédance expérimentale et calculée respectivement,  $\nu$  le nombre de degrés de liberté, et le coefficient 0.005 qui correspond à une erreur de mesure de 0.5 % connue.

Le circuit électrique équivalent utilisé pour la modélisation de l'impédance est donnée à la Figure 63.

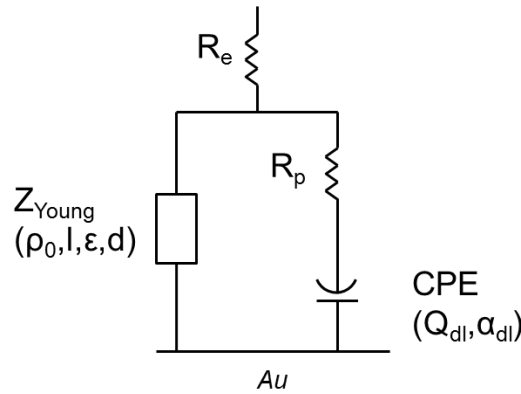


Figure 63 : Circuit électrique équivalent utilisé pour la modélisation de l'impédance de la couche mince de nitrure de silicium déposée sur or. L'impédance de Young s'exprime selon :

$$Z_{Young}(\omega) = \frac{-l}{j\omega\epsilon\epsilon_0} \ln \left[ \frac{1+j\omega\epsilon\epsilon_0\rho_0 e^{-d/l}}{1+j\omega\epsilon\epsilon_0\rho_0} \right] \text{ (équation 42).}$$

A partir des informations extraites du diagramme de Bode de la Figure 61, il convient d'employer dans le modèle un CPE pour modéliser le comportement en hautes fréquences de la phase et une impédance de Young correspondant à la lente variation observée en moyennes fréquences. Le circuit équivalent est donc divisé en deux branches modélisant les pores traversant et non traversant. Les pores traversant offrent une interface entre la solution électrolytique et l'électrode sur laquelle se forme une double-couche électrique. La double couche électrique est modélisée par un CPE de paramètres  $Q$  et  $\alpha$ . Le déplacement des ions de l'électrolyte dans ces pores traversant est modélisé par une résistance  $R_p$ . La résistance de transfert de charge est négligée dans ce modèle à cause de sa grande valeur comparativement à l'impédance du CPE de la double couche électrique. Les pores non traversant sont pris en compte dans l'expression de l'impédance de Young. La résistance de transfert de charge présente à l'interface électrode/solution en fond de pores traversant est négligée compte tenu de sa grande valeur en parallèle avec la double-couche électrique. L'impédance de Young met en jeu quatre paramètres différents dont deux sont fixés dans le modèle. Il s'agit de la résistance de l'électrolyte déterminée graphiquement

### 4.3 Caractérisation de la couche « représentative » par EIS

dans le diagramme de Nyquist et de la constante diélectrique de la couche déterminée par une extrapolation en hautes fréquences de la capacité complexe. Les deux autres paramètres obtenus par régression sont la résistivité intrinsèque du matériau  $\rho_0$  et une longueur caractéristique  $l$  de la décroissance exponentielle de résistivité prise en compte dans l'expression de l'impédance de Young.

Le résultat de l'ajustement est présenté dans le Tableau 4. La valeur de  $\chi^2$  montre le bon ajustement du modèle aux données expérimentales. La résistivité de la couche de nitrure de silicium est estimée à  $8.00 \cdot 10^{14} \pm 0.13 \cdot 10^{14} \Omega \text{ cm}$ , ce qui correspond à des valeurs données pour ce type de couche dans la littérature comprises entre  $10^{10}$  et  $10^{16} \Omega \text{ cm}$  ([67], [140]). Le léger écart de  $\alpha$  avec l'unité correspond à une distribution surfacique de courant le long de l'électrode en fond de pore.

Tableau 4: Paramètres de la régression des données expérimentales d'impédance par le modèle électrique équivalent de la Figure 63. La première ligne du tableau correspond aux valeurs des paramètres et la deuxième ligne donne les intervalles de confiance à 95% de chaque paramètre de la régression.

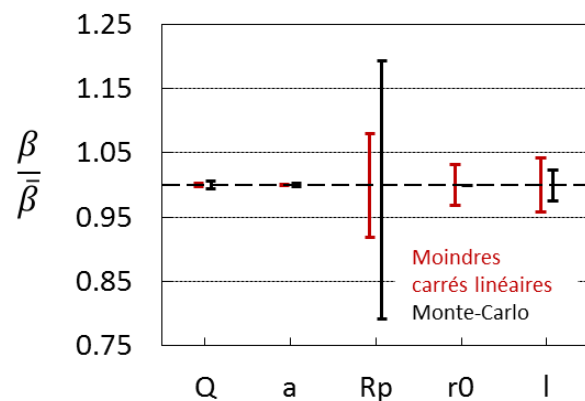
$d$ $\text{cm}$	$\varepsilon$	$R_e$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Q_{dl}$ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\alpha$	$\alpha_{dl}$	$R_p$ $\Omega \text{ cm}^2$	$\rho_0$ $\Omega \text{ cm}$	$l$ $\text{cm}$	$\chi^2$
$3.0 \cdot 10^{-7}$	9.8	56.2	$1.96 \cdot 10^{-7}$	0.814	761	$8.00 \cdot 10^{14}$	$1.61 \cdot 10^{-6}$	1.45
-	-	-	$\pm 0.01 \cdot 10^{-7}$	$\pm 0.001$	$\pm 31$	$\pm 0.13 \cdot 10^{14}$	$\pm 0.03 \cdot 10^{-6}$	-
AFM	Cole-Cole	Nyquist	Fit	Fit	Fit	Fit	Fit	-

La sensibilité des paramètres a été évaluée et l'intervalle de confiance à 95 % est donné pour chaque paramètre dans la troisième ligne du Tableau 4. La méthode simplex de régression est connue pour sa robustesse vis-à-vis de la convergence des paramètres et apparaît comme la plus adaptée pour une première détermination des paramètres du modèle. Dans un deuxième temps, la méthode de Levenberg-Marquardt a été utilisée pour la détermination des intervalles de confiance en prenant comme paramètres initiaux les paramètres déterminés par la méthode simplex. Une variation de la valeur de chaque paramètre de la régression entraîne une variation de l'impédance modélisée. Il est possible de déterminer l'influence de chaque paramètre sur l'impédance en évaluant la différence entre l'impédance calculée par méthode de moindres carrés pour des paramètres s'écartant de la régression optimale et l'impédance calculée avec les paramètres initiaux. La sensibilité de chaque paramètre peut alors être obtenue. Dans l'hypothèse d'une distribution normale des erreurs de régression, il est également possible de déterminer directement

#### 4 Caractérisation par EIS d'une couche de SiNx :Al «représentative»

les intervalles de confiance à partir de l'écart-type de chaque paramètre précédemment calculé. Le résultat obtenu pour ces intervalles de confiance a été comparé à l'évaluation de la dispersion de la valeur de chaque paramètre par simulation Monte-Carlo. Un bruit stochastique a été ajouté à chaque paramètre lors de cette simulation. Les intervalles de confiance obtenus par régression linéaire de moindres carrés et par simulation Monte-Carlo sont très proches pour  $Q_{dl}$ ,  $\alpha_{dl}$ ,  $\rho_0$  et  $l$ , mais présente un écart dans le cas de la résistance de pore (voir Figure 64 représentant le rapport des intervalles de confiance de chaque paramètre par leur valeur obtenue par régression). Toutefois, il est important de noter que même dans le cas le moins favorable du plus grand intervalle de confiance déterminé par simulation Monte-Carlo, l'incertitude sur la valeur de la résistance de pore reste assez faible.

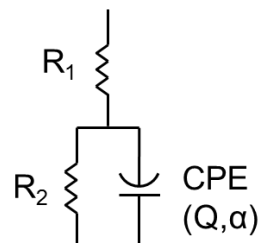
Figure 64 : Représentation des intervalles de confiance des paramètres du modèle de la Figure 63 obtenus par méthode des moindres carrés linéaires (en rouge) et par simulation Monte-Carlo (en noir).



#### 4.3.2 Quantification de la porosité traversante

Brug *et al.* [141] ont montré qu'un CPE correspondant à une distribution surfacique de constante de temps peut s'écrire sous la forme d'une capacité équivalente dans le cas d'un circuit tel que celui représenté dans la Figure 65.

Figure 65 : Schéma électrique général permettant l'application de la formule de Brug *et al.* dans le cas d'une distribution surfacique de constantes de temps pour le CPE.



### 4.3 Caractérisation de la couche « représentative » par EIS

La formule donnée par Brug *et al.* pour estimer la capacité  $C$  s'écrit en fonction des paramètres du circuit de la Figure 65 comme :

$$C = Q^{\frac{1}{\alpha}} \cdot (R_1^{-1} + R_2^{-1})^{\frac{\alpha-1}{\alpha}} \quad (47)$$

Cette formule a été appliquée dans le cas du modèle présenté dans le sous-paragraphe 4.3.1 (Figure 63) pour déterminer la capacité de la double-couche électrique formée en fond de pores traversant de la couche de nitrure de silicium. La résistance  $R_1$  correspond alors à la résistance de pore  $R_p$  et la résistance  $R_2$  est assimilée à la résistance de transfert de charge  $R_t$ , dont l'inverse est négligé dans l'expression 47. La valeur de la résistance de transfert de charge étant très élevée en comparaison de la résistance de pore, ce terme est négligé dans l'équation. Une valeur de  $2.6 \cdot 10^{-8} \pm 0.2 \cdot 10^{-8} \text{ Fcm}^{-2}$  est obtenue pour la capacité de la double-couche électrique en fond de pores.

Le même raisonnement peut être appliqué dans le cas de l'électrode d'or seule, en l'absence de la couche de nitrure de silicium. Le circuit électrique équivalent est représenté sur la Figure 60. La capacité de double-couche électrique obtenue sur l'électrode d'or seule est de  $9.0 \cdot 10^{-6} \pm 0.2 \cdot 10^{-6} \text{ Fcm}^{-2}$ .

Les valeurs de ces capacités sont proportionnelles à la surface d'électrode en contact avec la solution. Le rapport de ces deux capacités en présence ou non de couche permet donc d'obtenir la surface d'électrode accessible en fond de pores traversant. L'évaluation de ce rapport  $C_{Au/SiNx} / C_{Au}$  donne une valeur de surface accessible en fond de pores traversants de  $0.29 \pm 0.01 \%$  de la surface totale de l'électrode.

Il est également possible de déterminer cette surface d'électrode accessible par des mesures électrochimiques stationnaires. En effet, la valeur du courant de corrosion mesuré sur le tracé de la courbe de polarisation ou encore la valeur du courant de réduction d'oxygène mesuré après le maintien d'un potentiel cathodique sont des courants proportionnels à la surface d'électrode accessible. Le rapport des valeurs de ces courants en présence et en absence de la couche diélectrique permet d'obtenir cette valeur de surface accessible. Cette comparaison a été réalisée sur la même couche que celle mesurée par EIS. La courbe de polarisation utilisée pour la mesure du courant de corrosion sur or seul a été présentée en Figure 59. Une mesure analogue a été réalisée en présence de la couche. Le rapport de ces deux courants donne une surface d'électrode

#### 4 Caractérisation par EIS d'une couche de SiNx :Al «représentative»

accessible égale à 0.24 % de la surface totale. Un troisième protocole consiste à imposer un potentiel cathodique de -75 mV aux bornes de la cellule de mesure. Après une stabilisation du courant, la valeur de ce dernier est relevée dans le cas de l'électrode d'or seule ou du système or/SiNx. La valeur de surface accessible obtenue par rapport de ces courants est de 0.32 % de la surface totale.

Le Tableau 5 résume la comparaison de ces trois protocoles. L'erreur faite lors de la détermination de la surface accessible par EIS tient compte à la fois des erreurs de régression (estimée à 0.1 %) et de la réalisation de la mesure sur 4 échantillons déposés dans les mêmes conditions. Les erreurs renseignées dans les deux dernières lignes du tableau proviennent de la comparaison de la mesure de 4 échantillons.

Tableau 5: Comparaison des trois protocoles utilisés pour la détermination de la surface d'électrode accessible en fond de pores traversant.

Mesure	Grandeur mesurée	Résultat %	Erreur %
EIS	Capacité efficace	0.27	0.07
Polarisation	Courant corrosion	0.24	0.11
Application potentiel cathodique	Courant (exp. décroissante)	0.32	0.22

Un bon accord est trouvé entre ces trois mesures avec une erreur plus importante dans le cas de la mesure d'un courant que dans le cas de la mesure par EIS. La détermination de la surface accessible par l'impédance de la couche est retenue dans la suite de ces travaux pour la fiabilité et la précision de la valeur obtenue. En effet, la mesure du courant par polarisation est en pratique réalisée en imposant un potentiel variant avec une fréquence faible mais non nulle. Les paramètres déduits de cette variation de potentiel, tels que le courant de corrosion ou la résistance de polarisation, peuvent donc présenter des écarts dû à cette fréquence non nulle du potentiel imposé.

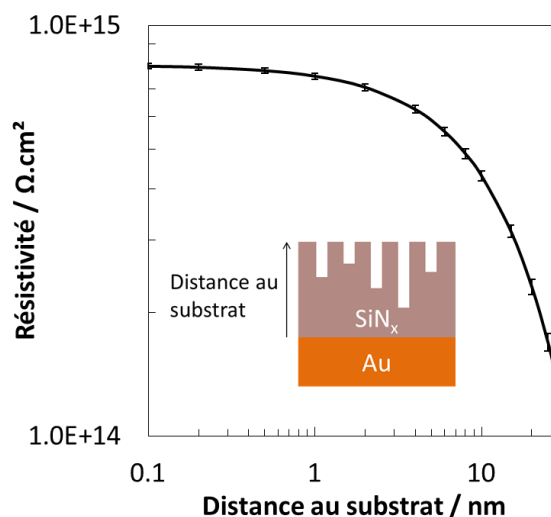
#### 4.3.3 Description de la porosité non traversante

La branche de l'impédance correspondant aux pores traversant a été analysée dans le sous-paragraphe précédent. L'impédance liée à la porosité des pores non traversant est décrite par l'impédance de Young. Une variation exponentielle de résistivité parcourt l'épaisseur de la couche

### 4.3 Caractérisation de la couche « représentative » par EIS

(Figure 66) et donne l'expression de l'impédance de Young décrite dans le sous-paragraphe 4.1.4. Cette variation de résistivité est associée à une variation de la distribution de pores dans l'épaisseur. En effet, une diminution de la densité de pores non traversant en s'approchant du substrat entraîne une diminution de la résistivité apparente du matériau. La distribution de pore dans l'épaisseur est donc implicitement considérée comme exponentielle par l'utilisation d'une impédance de Young.

Figure 66 : Graphique représentant l'évolution de la résistivité obtenue à partir des paramètres de l'impédance de Young utilisée dans la régression des données expérimentales en fonction de la distance au substrat dans le cas de la couche de nitrure de silicium représentative.



#### 4.3.4 Optimisation des conditions de mesures et incertitudes

##### Détermination des incertitudes liées à la géométrie du dépôt

Des incertitudes de mesure liées à la non stationnarité de la mesure ou à l'inhomogénéité du dépôt doivent être prises en compte ([142]). Le dépôt par pulvérisation cathodique magnétron admet des inhomogénéités sur la surface totale déposée liées à la géométrie de la cible et à la vitesse de défilement.

La mesure d'impédance doit également être réalisée sur un système à équilibre électrochimique. Hors il a été constaté qu'une dérive du système affecte les spectres en basses fréquences.

#### 4 Caractérisation par EIS d'une couche de SiNx :Al «représentative»

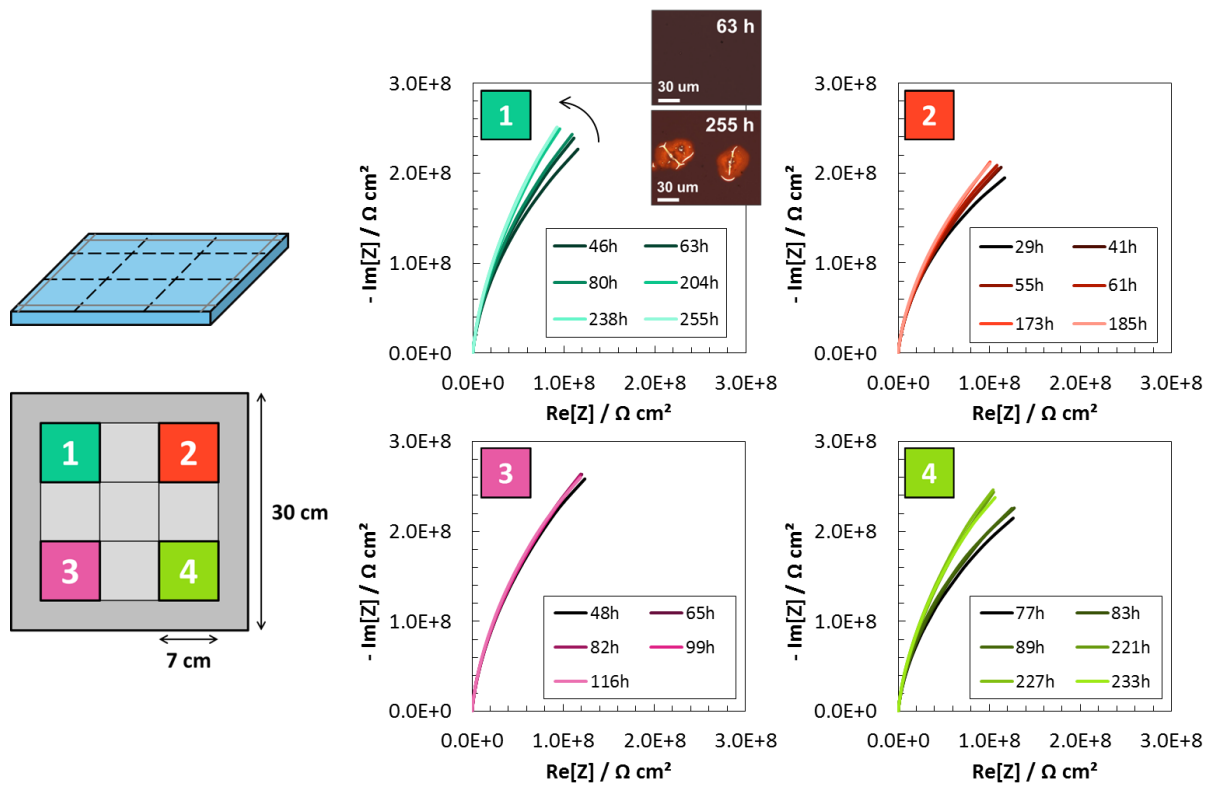


Figure 67 : A gauche : plan de découpe de la plaque après dépôt de l'empilement en 9 échantillons de 7x7 cm<sup>2</sup>. Les échantillons 1, 2, 3, 4 correspondant aux angles de la plaque sont mesurés par EIS. A droite : diagrammes de Nyquist des 4 échantillons 1, 2, 3, 4 en fonction du temps d'immersion. En encart : images de microscopie optique de l'échantillon n°1 pour deux durées d'immersion de 63h et 255h.

Une série de mesures temporelles d'impédances a été réalisée dans le but d'optimiser les conditions de mesures et de déduire les éventuelles incertitudes de mesures liées à une mauvaise stationnarité du système. La Figure 67 présente les résultats obtenus sur quatre échantillons de 7x7 cm<sup>2</sup> découpés au sein d'une même plaque de 30x30 cm<sup>2</sup> comportant l'empilement SiNx/ NiCr/ Au/ SiNx :Al avec une couche un peu différente de la couche dite « représentative » (30 nm, 8 μbar).

La non stationnarité des mesures induit de lentes variations de l'impédance visibles dans le domaine basses fréquences. Le diagramme de Nyquist est donc privilégié pour la visualisation de ces phénomènes en basses fréquences. La comparaison des diagrammes de Nyquist montre des variations des impédances mesurées en basses fréquences en fonction de la durée d'immersion et de la position de l'échantillon sur la plaque. Pour des durées d'immersion intermédiaires (de 46 à 116h), les courbes sont analogues et se superposent pour un même échantillon. La comparaison des

### 4.3 Caractérisation de la couche « représentative » par EIS

courbes entre les quatre échantillons présente cependant des différences qui témoignent d'une inhomogénéité spatiale du dépôt.

#### **Impact du temps d'immersion**

Les séries temporelles présentent des variations importantes de l'impédance en comparant des durées d'immersion intermédiaires (60 h environ) et à temps long (plus de 200 h). Des images de microscopie optique ont été ajoutées en encart de la première série temporelle. Une délamination partielle de la couche est constatée à temps long (255h d'immersion) alors qu'un temps d'immersion intermédiaire (60h d'immersion) laisse la surface intacte. Il semble donc qu'une meilleure stationnarité du système est atteinte pour des durées d'immersion minimales comprises entre 48h et 80h. Au-delà de 170h d'immersion, une délamination de la couche survient et la stationnarité du système se dégrade alors. Dans la suite de ces travaux, le temps d'immersion minimal de 48h a été choisi.

#### **Variation de la concentration de l'électrolyte**

L'impact d'une variation des propriétés de l'électrolyte sur la mesure de l'impédance de la couche a été investigué. La concentration de la solution de sulfate de sodium a été modifiée de 0.1 M à 1.0 M afin de faire varier la force ionique de la solution. La Figure 68 présente les résultats de cette variation sur l'impédance dans la représentation de Bode. Deux échantillons ont servi à obtenir ces mesures, ce qui explique la présence de ces deux diagrammes séparés.

Une diminution de la concentration de l'électrolyte entraîne une modification de la phase en moyenne fréquence. Un pic en moyenne fréquence apparaît sur la phase pour des concentrations inférieures ou égales à 0.2 M, suggérant la prise en compte d'une nouvelle constante de temps dans le système. Ce comportement en fréquence a été modélisé par le circuit électrique équivalent présenté sur la Figure 69. La résistance de transfert de charge a été prise en compte dans ce modèle, sa valeur étant dans ce cas du même ordre de grandeur que le module de l'impédance du CPE correspondant à la double couche électrique. Une capacité  $C_l$  a été également ajoutée en série avec l'impédance de Young afin de modéliser la constante de temps apparaissant à une fréquence caractéristique d'environ 1 Hz sur le diagramme de Bode (Figure 68). Les paramètres de la modélisation des données représentées en Figure 68 sont donnés dans le Tableau



#### 4 Caractérisation par EIS d'une couche de SiNx :Al «représentative»

6. Les données obtenues pour les concentrations plus élevées (0.5 M et 1.0 M) sont modélisées par le circuit donné à la Figure 63.

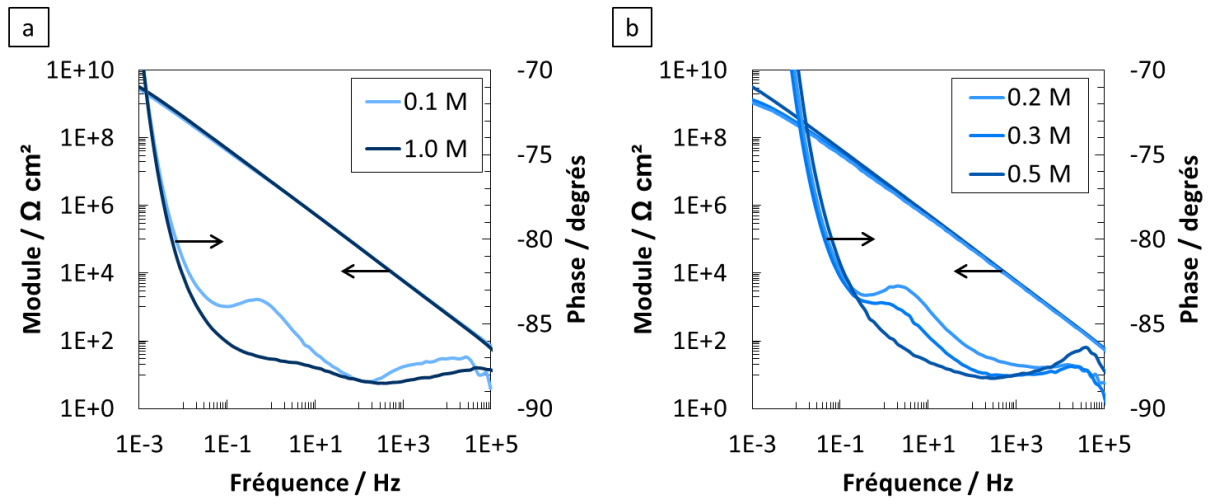
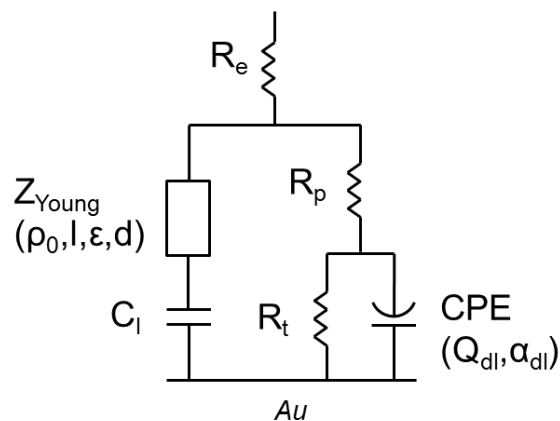


Figure 68 : Représentation de Bode corrigée de la chute ohmique comparant les impédances de deux couches de 30 nm de SiNx déposée à  $8 \mu\text{bar}$  sur électrode d'or mesurées dans deux solutions de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentration variable. a.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M et 1.0 M. b.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.2 M, 0.3 M, et 0.5 M.

Un bon ajustement est obtenu entre le modèle et les données expérimentales à basses concentrations. Lorsque la concentration de la solution électrolytique descend sous 0.5 M, une capacité parfaite est nécessaire en série avec l'impédance de Young pour modéliser la nouvelle constante de temps présente en moyennes fréquences. Cette capacité correspond à une imperméable à l'électrolyte sous la porosité non traversante décrite par l'impédance de Young.

Figure 69 : Schéma électrique équivalent utilisé pour modéliser les impédances représentées en Figure 68



### 4.3 Caractérisation de la couche « représentative » par EIS

Tableau 6: Paramètres de la régression des données expérimentales d'impédance mesurées sur une couche de SiNx :Al de 30 nm déposée à 8  $\mu$ bar pour plusieurs valeurs de concentration de solution électrolytique (0.1 à 1.0 M).

Modèle	$[Na_2SO_4]$ $mol.L^{-1}$	$\varepsilon$	$R_e$ $\Omega cm^2$	$Q_{dl}$ $\Omega^{-1} cm^{-2} s^\alpha$	$\alpha_{dl}$	$R_p$ $\Omega cm^2$	$d$ $cm$	$\rho_0$ $\Omega cm$	$l$ $cm$	$R_t$ $\Omega cm^2$	$C_l$ $F cm^{-2}$	$\chi^2$
Figure 69	<b>0.10</b>	7.8	160	$6.2 \cdot 10^{-8}$	0.79	$2.5 \cdot 10^6$	$1.2 \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^{15}$	$5.4 \cdot 10^{-8}$	$1.0 \cdot 10^9$	$3.8 \cdot 10^{-7}$	1.2
Figure 69	<b>0.20</b>	9.1	92	$1.0 \cdot 10^{-7}$	0.77	$4.1 \cdot 10^5$	$1.5 \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^{15}$	$7.6 \cdot 10^{-8}$	$1.4 \cdot 10^8$	$5.3 \cdot 10^{-7}$	0.72
Figure 63	<b>0.50</b>	9.1	78	$1.3 \cdot 10^{-7}$	0.83	$2.9 \cdot 10^2$	$3.0 \cdot 10^{-6}$	$2.1 \cdot 10^{14}$	$9.1 \cdot 10^{-7}$	-	-	1.6
Figure 63	<b>1.0</b>	8.5	40	$8.5 \cdot 10^{-8}$	0.83	$1.2 \cdot 10^3$	$3.0 \cdot 10^{-6}$	$5.0 \cdot 10^{14}$	$4.8 \cdot 10^{-6}$	-	-	0.61

La Figure 70a présente les valeurs de surface d'électrode accessible en fonction de la concentration de l'électrolyte. Une diminution de cette surface accessible est constatée en fonction de la concentration en passant de 0.2 M à 0.5 M. Cette diminution est également mesurée sur la valeur de la résistance de pore ( $R_p$ ). D'après la formule de Brug donnée dans le sous-paragraphe 4.3.2, une diminution de la résistance de pore conduit à une diminution de la capacité correspondant à la double-couche électrique en fond de pores traversants et donc à une diminution de la surface d'électrode accessible. D'après la Figure 70a, il semble donc que la surface d'électrode accessible plus importante mesurée à faible concentration soit liée à l'augmentation de la résistance de pore. L'augmentation de cette résistance de pore à faibles concentrations est, par ailleurs, cohérente avec la diminution de la concentration ionique dans la solution. Cette même figure montre également une valeur similaire de surface d'électrode accessible pour des concentrations supérieures à 0.5 M. La concentration de la solution de  $Na_2SO_4$  idéale pour sonder la profondeur accessible de la couche doit être au minimum de 0.5 M.

La Figure 70b présente un graphique semi-log de la variation de résistivité apparente de la couche en fonction de la distance au substrat pour plusieurs valeurs de concentrations de l'électrolyte. Ces profils sont tracés à partir de la détermination des impédances de Young correspondantes (sous-paragraphe 4.3.3) et témoignent de l'imprégnation des ions de l'électrolyte dans les pores non traversant. Une couche imperméable à l'électrolyte est observée à proximité du substrat pour des concentrations inférieures à 0.5 M. La couche étant identique dans chaque cas, cette couche imperméable n'a pas de signification réelle et provient de la faible concentration de la solution utilisée. Une diminution de la concentration de l'électrolyte semble donc affaiblir la pénétration des ions en profondeur au sein de la couche diélectrique. Cet effet peut trouver son origine dans le potentiel Zeta existant sur les parois des pores, empêchant la diffusion des ions de la solution électrolytique pour une force ionique trop faible. La valeur de concentration de 0.5 M

#### 4 Caractérisation par EIS d'une couche de SiNx :Al «représentative»

permet également une bonne analyse des pores non traversant et est donc choisie dans la suite de ces travaux.

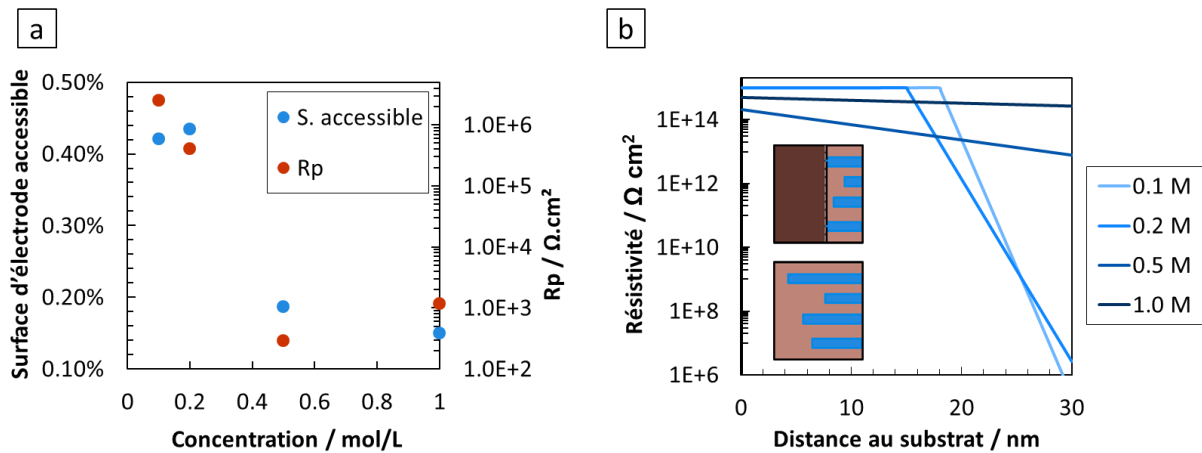


Figure 70 : a. Evolution de la valeur de la résistance de pore ( $R_p$ ) et de la surface d'électrode accessible calculée par la formule de Brug en fonction de la concentration de la solution de sulfate de sodium. b. Profils de résistivité (semi-log) déterminée à partir de l'impédance de Young.

Encart : schéma représentant la profondeur des pores non traversant sondée en fonction de la concentration de l'électrolyte.

#### Variation de la nature des ions de l'électrolyte

La nature des ions de l'électrolyte a également modifiée dans le but de faire varier la taille des ions susceptibles de pénétrer dans les pores de la couche. Les électrolytes testés sont :  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.5 M),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.5 M),  $\text{NaCl}$  (1.5 M),  $\text{KNO}_3$  (1.5 M). Le Tableau 7 présente les valeurs de rayons solvatés de ces ions selon plusieurs références ([143], [144], [145]).

Tableau 7: Comparaison des trois protocoles utilisés pour la détermination de la surface d'électrode accessible en fond de pores traversant.

Ion	Rayon ionique x 0.1 nm	Rayon solvaté x 0.1 nm
$\text{Na}^+$	0.98	2.50-3.58
$\text{K}^+$	1.33	2.32-3.31
$\text{SO}_4^{2-}$	2.90	3.79
$\text{CO}_3^{2-}$	2.66	3.94
$\text{NO}_3^{2-}$	2.64	1.98-3.35
$\text{Cl}^-$	1.81	2.00-3.32

### 4.3 Caractérisation de la couche « représentative » par EIS

La concentration des différentes solutions électrolytiques a été choisie pour conserver une force ionique constante. Les résultats de mesure d'impédance correspondant à quatre solutions sont présentés sur la Figure 71.

Des différences sont constatées en basse fréquence sur les diagrammes de Nyquist ou Bode. Cette variation en basse fréquence peut être qualitativement reliée à une variation de la résistance de transfert de charge. L'impédance faradique semble donc être la seule affectée par une modification de la nature de l'électrolyte. Le comportement de la phase présenté sur le diagramme de Bode est similaire dans les quatre cas en moyenne et haute fréquences. Ainsi, il semble que la nature et les différences de rayons solvatés des ions testés ne semble pas modifier les paramètres du CPE présent en fond de pores traversant ni la distribution de pores non traversants donnée par l'impédance de Young. Le diamètre des pores mesuré par STEM HAADF étant un ordre de grandeur plus grand que le rayon solvaté des ions de la solution électrolytique, cette différence pourrait expliquer l'absence d'encombrement stérique envisagée pour ces pores.

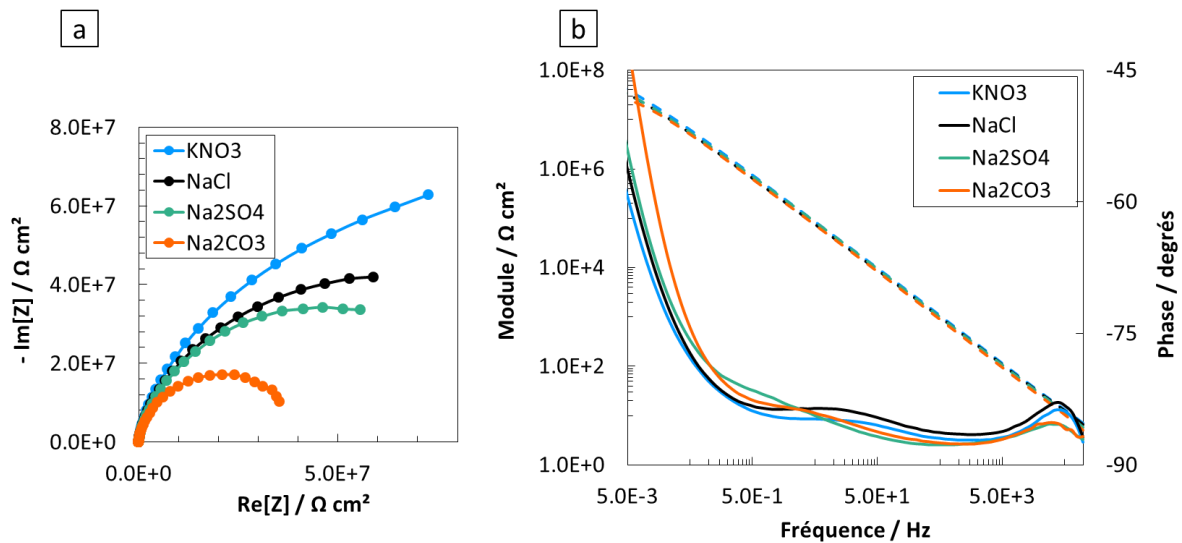


Figure 71 : Evolution de l'impédance d'une couche de SiNx représentative modifiée en fonction de la nature des ions de la solution électrolytique utilisée. a. Diagramme de Nyquist. b. Diagramme de Bode corrigé de la chute ohmique.

### Variation du pH de l'électrolyte

L'effet d'une modification du pH de la solution de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sur les spectres d'impédances a été étudié. Pour un pH supérieur à 5.7, aucune différence n'a été relevée sur les spectres expérimentaux. Pour un pH inférieur à cette même valeur, des points de délamination ont été constatés à la surface des échantillons, ne permettant pas de comparer les résultats obtenus. La variation du pH de la solution ne semble pas apporter de nouveaux éléments aidant à la compréhension de l'évolution de l'impédance de la couche.

### 4.3.5 Etude de l'impédance faradique

La résistance de transfert de charge a été négligée dans la modélisation précédente. Son impact sur les mesures a toutefois été étudié dans ce paragraphe dont l'objectif est de faire varier la valeur de cette résistance de transfert de charge pour améliorer la compréhension des phénomènes faradiques au contact avec l'électrode. Afin de confirmer la nature des réactions se déroulant à la surface de l'électrode d'or en fond de pores traversant et de décrire les processus faradiques susceptibles de se produire à la surface de la couche d'or, deux manipulations ont été entreprises. La première consiste à polariser l'électrode pendant la mesure EIS. Une évolution de potentiel a été réalisée de -75 mV à 0 mV sur l'empilement complet Verre/ SiNx/ NiCr/ Au/ SiNx puis de 0 mV à 75 mV sur un deuxième empilement similaire (même conditions de dépôt). Le résultat est présenté sur la Figure 72. Les variations positives et négatives ont été séparées en conséquence d'une dérive temporelle de la référence à 0 mV.

### 4.3 Caractérisation de la couche « représentative » par EIS

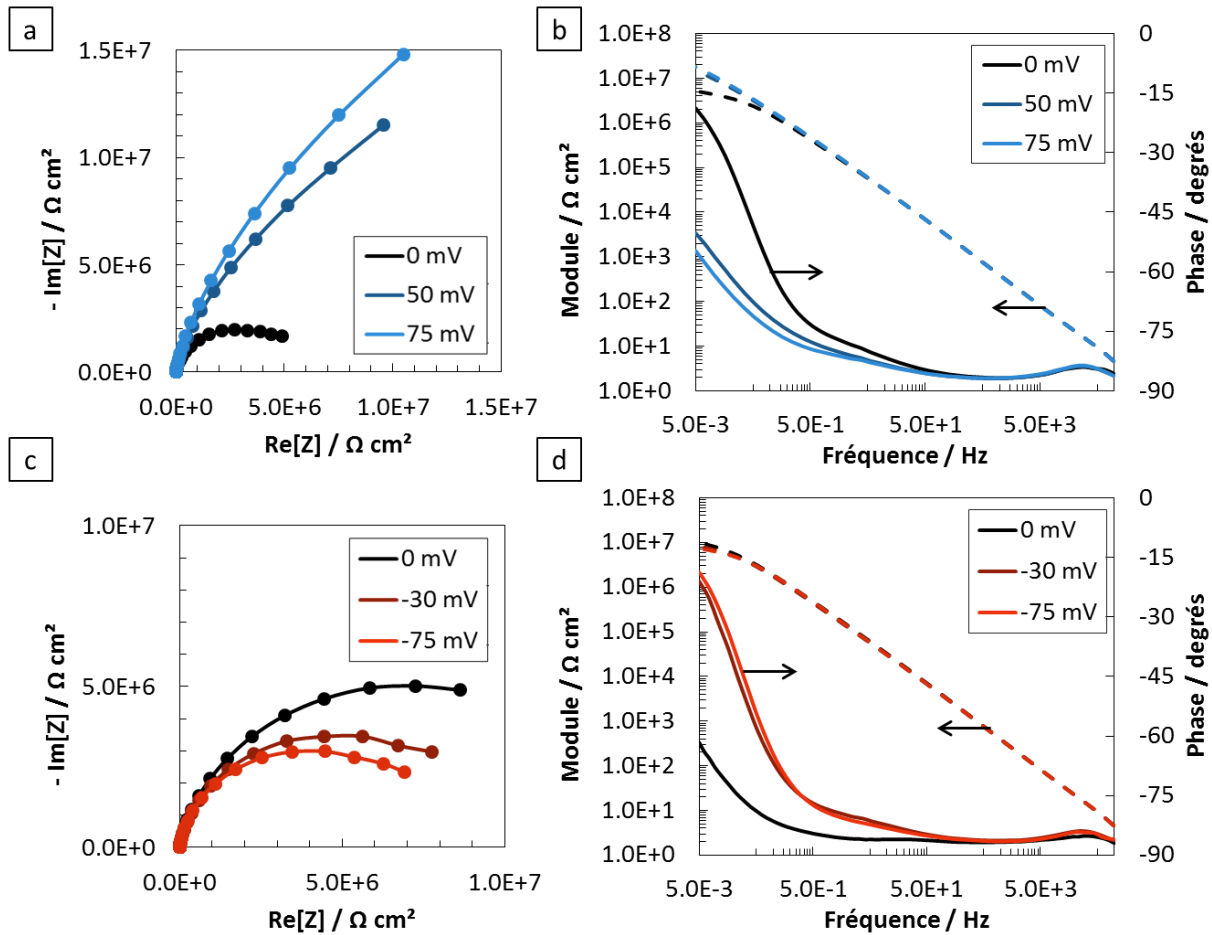


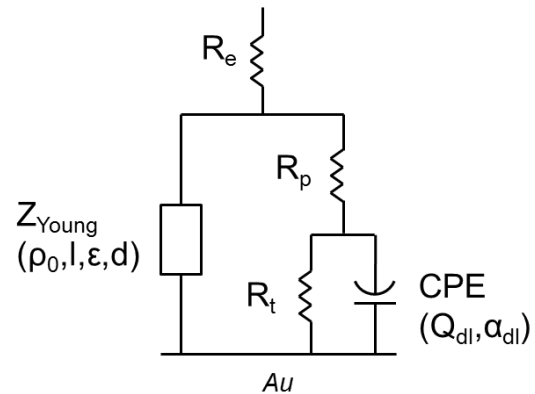
Figure 72 : Evolution de la mesure d'impédance sur la couche de SiNx représentative modifiée en fonction du potentiel imposé pendant la mesure. a. Augmentation du potentiel en diagramme de Nyquist. b. Augmentation du potentiel en diagramme de Bode (phase en trait plein et module en trait pointillé). c. Diminution du potentiel en diagramme de Nyquist. d. Diminution du potentiel en diagramme de Bode (phase en trait plein et module en trait pointillé).

Le diamètre de la boucle du diagramme de Nyquist est déterminé par la valeur de la résistance de transfert de charge. Une augmentation de cette dernière se traduit par une augmentation du diamètre de la boucle. Ainsi, la résistance de transfert de charge augmente avec le potentiel pendant la mesure (Figure 72a) et diminue avec ce dernier (Figure 72c). La phase présentée sur les diagrammes de Bode n'est modifiée qu'en basses fréquences (Figure 72b et Figure 72d). La principale modification des spectres réside donc dans le comportement en basses fréquences des couches, suggérant la seule variation de la résistance de transfert de charge. Cette proposition est vérifiée après régression de ces spectres d'impédance par le circuit électrique équivalent de la Figure 73. Ce modèle est similaire à celui de la Figure 63 et n'en diffère que par la prise en compte

#### 4 Caractérisation par EIS d'une couche de SiNx :Al «représentative»

de la résistance de transfert de charge en parallèle du CPE de la double couche électrique. Les paramètres du CPE montrent une variation inférieure à 5% tandis que la résistance de transfert de charge varie de plus de 25 %, justifiant la proposition d'une influence d'une variation du potentiel sur la résistance de transfert de charge uniquement.

Figure 73 : Circuit électrique équivalent utilisé pour la modélisation de l'impédance de la couche mince de nitrure de silicium déposée sur or prenant en compte une résistance de transfert de charge en fond de pore traversant.



Par ailleurs, il est possible de relier la résistance de transfert de charge à la pente de la demi-droite de Tafel de la réaction électrochimique correspondante. Dans le cas d'une réaction cathodique de réduction d'oxygène dissous prépondérante, la résistance de transfert de charge peut s'écrire en fonction de la pente de la demi-droite  $b_c$  déterminée précédemment comme :

$$R_t = \frac{-A}{b_c \cdot \exp(b_c \cdot E)} \quad \text{avec } A \text{ une constante} \quad (48)$$

La Figure 74 présente la superposition de points expérimentaux issus d'une autre série de données ainsi que la prédiction théorique décrite par l'équation 48. La détermination de la résistance de transfert de charge est réalisée par modélisation de la boucle basses fréquences observée sur les diagrammes de Nyquist à l'aide du modèle présenté en Figure 73.

Un bon accord est trouvé entre la prédiction réalisée à partir de la pente de la demi-droite de Tafel correspondant à la réduction de l'oxygène et la résistance de transfert de charge ajustée aux données expérimentales. Cette observation confirme que la réduction de l'oxygène dissous est bien la réaction prépondérante en fond de pore traversant et que la valeur de la résistance de transfert de charge est directement liée à cette réaction.

### 4.3 Caractérisation de la couche « représentative » par EIS

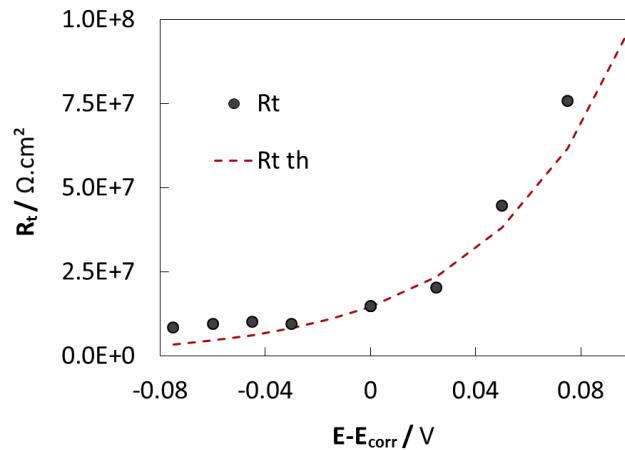


Figure 74 : Evolution de la résistance de transfert de charge avec le potentiel. Les points expérimentaux sont issus de la modélisation de l'impédance par le modèle de la Figure 73 et sont représentés par des cercles noirs. Le tracé pointillé rouge correspond à la modélisation de la résistance à partir de la valeur de la pente de la demi-droite de Tafel calculée en 4.2.3.

Il est donc également possible de faire varier la résistance de transfert de charge en modifiant la concentration de l'oxygène dissous dans la solution électrolytique. Le schéma de la Figure 75 résume le protocole suivi dans cette manipulation. Dans un premier temps, la solution a subi un dégazage par un pompage primaire pendant 1 h. Le résultat de la mesure d'impédance est présenté Figure 75 (courbe noire). Un bullage d'azote a ensuite été appliqué dans la même cellule pendant la mesure, en s'assurant au préalable de l'absence d'interférence du bullage avec la mesure d'impédance (bullage éloigné des électrodes et absence de bruit de mesure). Après 39h de bullage, ce dernier a été remplacé par la création d'un ciel d'azote au-dessus de la solution. Puis 104h après le début de l'expérience, la cellule a été replacée au contact du dioxygène de l'air avant de réaliser des mesures de 147 h à 159 h.

La Figure 75 présente des diagrammes de Nyquist et de Bode corrigé de la résistance de l'électrolyte pour les différentes conditions. La condition initiale de dégazage de la solution présente le plus grand diamètre de boucle et correspond donc à la valeur la plus grande de résistance de transfert de charge. Qualitativement, on observe une variation du diamètre de la boucle en Nyquist et donc une variation de la résistance de transfert de charge. La valeur de la résistance  $R_t$  augmente en diminuant la teneur en oxygène. Cela confirme donc la présence de la réaction de réduction de l'oxygène en fond de pore traversant. Par ailleurs, ces diagrammes permettent de comparer l'efficacité des différentes méthodes de désoxygénation de la solution. Le



#### 4 Caractérisation par EIS d'une couche de SiNx :Al «représentative»

dégazage initial est la technique la plus efficace. Le bullage directement dans la solution est également plus efficace que la création d'une atmosphère d'azote au-dessus de la solution.

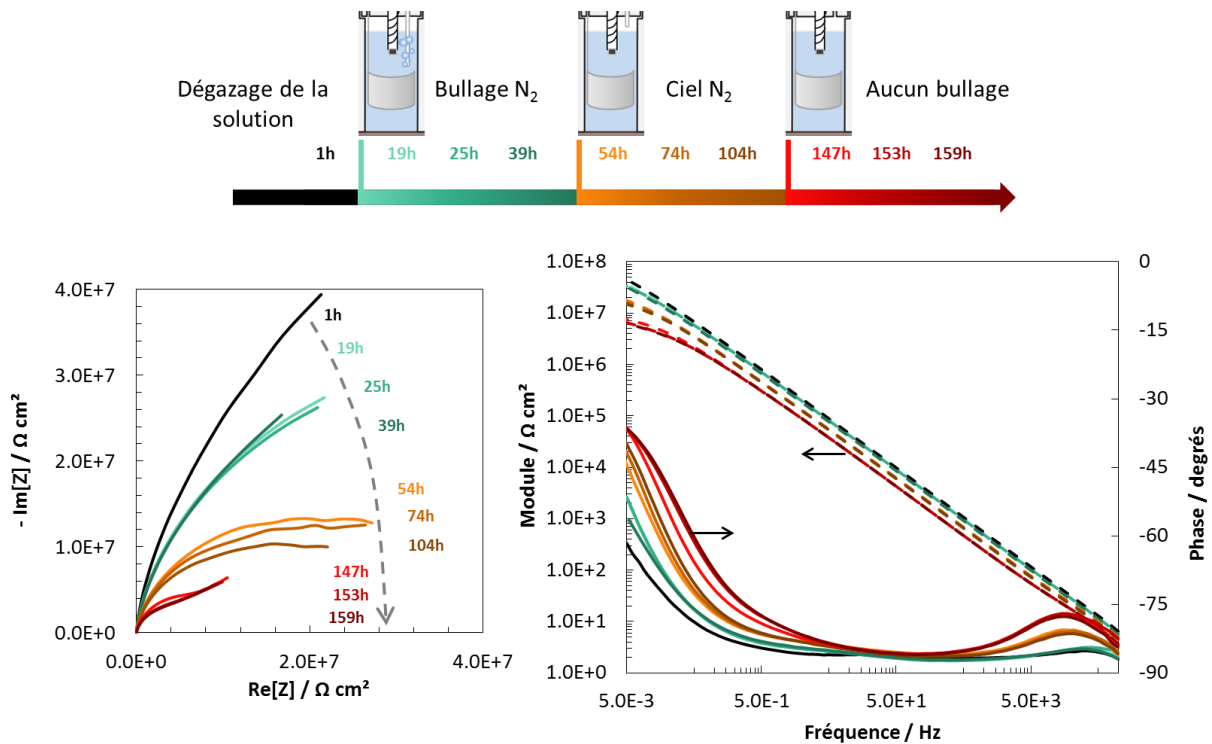


Figure 75 : En haut : schéma représentant le protocole suivi pour faire varier la quantité d'oxygène dissous dans la solution électrolytique pendant la mesure d'impédance. En bas : représentations de Nyquist et Bode correspondant au protocole décrit au-dessus sur une couche de 30 nm d'épaisseur de nitrure de silicium déposée à 8  $\mu\text{bar}$ .

## Bilan du chapitre

Une étude macroscopique de la porosité a été menée par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (EIS) sur une couche de SiNx :Al dite « représentative ».

Le système expérimental a été optimisé en termes de choix de substrat, de choix de la solution électrolytique et de temps d'immersion pour l'étude de cette couche de SiNx :Al « représentative ». Ainsi, le dépôt dans un même bâti sous vide de la de SiNx :Al sur une couche de 20 nm d'or a été retenu. L'électrolyte est une solution de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0.5 M et le temps d'immersion optimal est compris entre 48h et 80h.

La réaction prépondérante identifiée au contact de l'électrode correspond à la réduction de l'oxygène dissous et a été mise en évidence par voltamétrie cyclique, par mesure de polarisation, et par la variation de la résistance de transfert suite à une variation du potentiel imposé lors de la mesure EIS.

La représentation de l'impédance de la couche mesurée sous forme d'une capacité complexe (diagramme Cole-Cole) et l'extrapolation à hautes fréquences de la courbe obtenue a permis de déterminer une valeur de permittivité pour cette couche de 9.8.

Le modèle utilisé pour la régression des données d'impédance comprend deux branches en parallèles : une première constituée d'une impédance de Young et responsable de la porosité non traversante, et une seconde constituée d'une résistance de pore en série avec un CPE modélisant la porosité traversante.

L'analyse de l'impédance correspondant aux pores traversant par la formule de Brug a permis de quantifier la surface d'électrode accessible à 0.29 % de la surface totale. Cette valeur est comparable à celles obtenues par mesures statiques de courant.

Le gradient de résistivité, implicite à l'utilisation d'une impédance de Young, correspond dans le cas étudié à l'imprégnation des pores non traversant par l'électrolyte.

#### 4 Caractérisation par EIS d'une couche de SiNx :Al «représentative»

# 5

## Modification de la microstructure de la couche

### Sommaire du chapitre

<b>5.1 Variation de l'épaisseur déposée</b>	p. 147
<b>5.2 Variation de la pression de dépôt</b>	p. 175
<b>5.3 Variation du taux de nitruration</b>	p. 194
<b>5.4 Influence de la sous-couche de croissance sur la microstructure de la couche</b>	p. 200
<b>Bilan : modification des pores dans les couches de SiNx :Al : densité, diamètre et accessibilité</b>	p. 208

## Introduction du chapitre

Dans l'objectif d'analyser la porosité des couches d'épaisseur, densité ou composition variées, les conditions de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron ont été modifiées. L'impact d'une variation de ces conditions de dépôt sur la microstructure de la couche a été étudié du point de vue du diamètre et de la densité des pores mais également de leur connectivité et de leur répartition dans l'épaisseur de la couche. Ces analyses ont été réalisées en combinant principalement les analyses TEM/STEM et EIS aux échelles locale et macroscopique respectivement.

Plusieurs paramètres de dépôt ont été choisis pour faire varier la microstructure de la couche : la vitesse de défilement sous la cible magnétron du plateau portant le substrat, la pression totale dans le bâti et la pression partielle en diazote. Ces paramètres permettent d'accéder à différentes épaisseurs et morphologies de couches dont l'étude est abordée dans les trois premiers paragraphes de ce chapitre. Le quatrième paragraphe présente l'impact d'une modification du substrat de croissance de la couche sur sa microstructure.

Le dernier paragraphe fait la synthèse des quatre précédents et permet de mettre en vis-à-vis les morphologies de couches accessibles avec les conditions de dépôt permettant de les obtenir.

## 5.1 Variation de l'épaisseur déposée

### 5.1.1 Distribution des pores dans l'épaisseur des couches

Des observations par STEM en mode HAADF ont été réalisées sur quatre épaisseurs de couche différentes (10, 40, 60, et 100 nm), les autres paramètres étant par ailleurs identiques à ceux utilisés pour le dépôt de la couche de SiN<sub>x</sub>:Al représentative sur substrat de silicium ou sur or.

Des lames minces ont été préparées à partir des dépôts réalisés par faisceau d'ions focalisé (FIB) avant d'être imagées en STEM HAADF. La Figure 76 présente des images acquises sur ces échantillons.

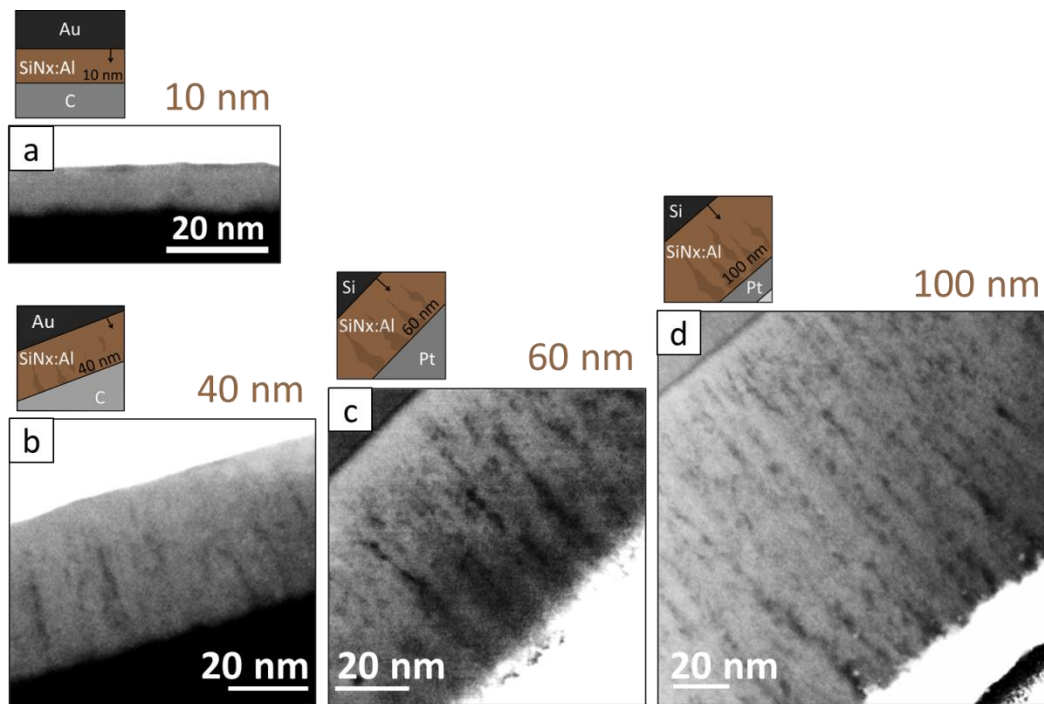


Figure 76 : Images obtenues par STEM HAADF à 100 kV de lame minces préparées par FIB de couches de SiN<sub>x</sub>:Al déposées à 14 μbar d'épaisseur variable : a. 10 nm. b. 40 nm. c. 60 nm. d. 100 nm.

La couche présente une structure de croissance colonnaire, générant une majorité de pores rectilignes dans la direction de croissance. La morphologie des pores correspond à l'observation réalisée dans le sous-paragraphe 3.2.2. Certains pores semblent bien verticaux et s'étendent sur la quasi-totalité de l'épaisseur. Une augmentation du diamètre des pores est visible en fonction de

## 5 Modification de la microstructure de la couche

l'épaisseur de la couche, dont la valeur peut atteindre environ 7 nm dans le cas du dépôt de 100 nm de SiN<sub>x</sub>:Al.

Une zone homogène, exempte de la porosité colonnaire décrite plus haut, occupe la région de la couche à proximité immédiate du substrat. Seules les trois couches dont l'épaisseur est supérieure ou égale à 40 nm présentent cette structure à deux strates homogène/colonnaire. La couche de SiN<sub>x</sub>:Al de 10 nm d'épaisseur ne montre pas de porosité colonnaire visible dans ce mode d'imagerie en projection sur la tranche de l'échantillon. Afin de mesurer l'épaisseur de cette zone homogène, une intégration de l'intensité a été réalisée dans la direction perpendiculaire de croissance de la couche. L'intensité est liée aux variations d'épaisseurs locales de matériaux (paragraphe 3.1.5) : la présence de pores se traduit localement par une diminution de l'intensité. Les profils sont tracés dans la direction de croissance et représentés sur la Figure 77.

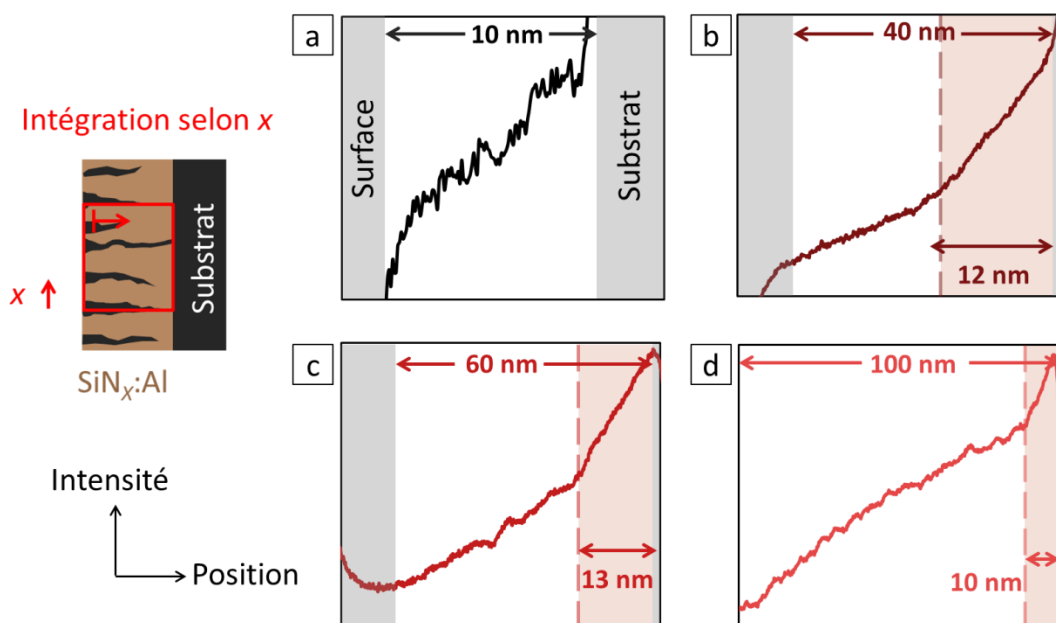


Figure 77 : A gauche : Schéma représentant la direction x d'intégration des images STEM HAADF.

A droite : profils d'intégration représentés en fonction de la profondeur (surface à gauche et substrat à droite) pour différentes épaisseurs déposées : a. 10 nm. b. 40 nm. c. 60 nm. d. 100 nm.

Une augmentation de l'intensité est observée de la surface vers le substrat. Cette augmentation peut être due à la forme biseautée de la lame préparée par FIB (voir paragraphe 2.2). Une rupture de pente est cependant visible sur la Figure 77b, c, et d permettant de définir une zone singulière proche du substrat. L'intensité intégrée dans cette zone est plus grande que pour le

reste de la couche. Cette zone singulière correspond à la zone homogène définie précédemment. L'épaisseur de cette zone est comprise entre 10 et 13 nm selon les échantillons observés. Il est important de noter l'absence de cette zone homogène pour la couche de 10 nm d'épaisseur, ce qui correspond à l'épaisseur de cette strate singulière.

### 5.1.2 Evolution de la morphologie des pores en fonction de l'épaisseur déposée

Dans le but de quantifier la densité et le diamètre des pores, des observations en vue plane en STEM HAADF ont été réalisées sur des couches déposées dans les mêmes conditions que celles précédemment observées en vue transverse. Une couche de 30 nm d'épaisseur a été observée à la place de celle de 40 nm d'épaisseur précédente afin d'obtenir un découpage de plusieurs strates mieux réparti dans l'épaisseur. Le résultat est présenté sur la Figure 78.

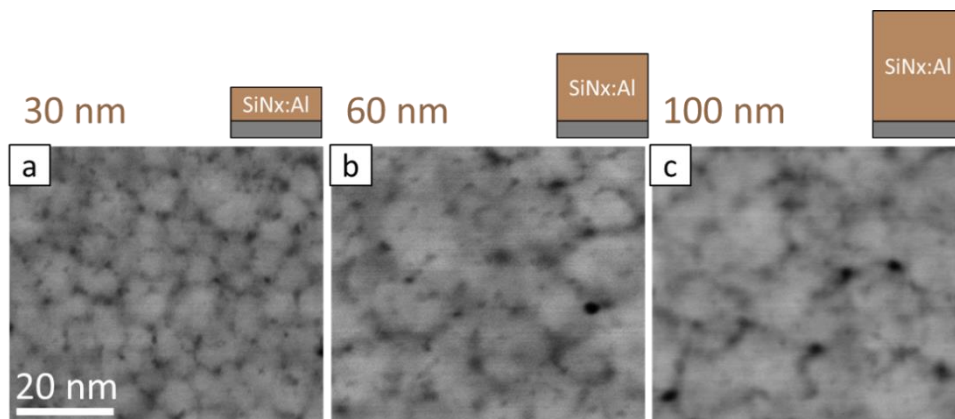


Figure 78 : Images obtenues par STEM HAADF à 100 kV de couches de SiNx :Al déposées sur membrane TEM et d'épaisseur variable : a. 30 nm. b. 60 nm. c. 100 nm.

La porosité de la couche imagée en vue de face évolue en fonction de l'épaisseur. Le diamètre des domaines délimités par les pores augmente de 7 nm à 15 nm environ en variant l'épaisseur de couche de 30 nm à 100 nm respectivement. Le diamètre des pores semblent également augmenter fortement avec l'épaisseur (Figure 78). Cette constatation est qualitative car la mesure exacte du diamètre des pores dépend toutefois du seuillage utilisé et donc de la profondeur sondée. Cette analyse doit être réalisée sur les cartes d'épaisseurs locales associées aux images de la Figure 78. Cette analyse est similaire à celle réalisée dans le sous-paragraphe 3.2.2 et s'appuie sur la valeur du libre parcours moyen de l'électron diffusé élastiquement de 730 nm



## 5 Modification de la microstructure de la couche

déterminée dans le sous-paragraphe 3.1.5. Les cartes d'épaisseurs locales sont utilisées pour quantifier le diamètre des pores en fonction de la longueur de vide projetée (égale à la longueur d'un pore dans le cas d'un pore unique dans l'épaisseur de la couche pour le pixel sondé). Il est alors possible de tracer l'évolution des histogrammes représentant le nombre de pores en fonction de leur diamètre pour plusieurs longueurs de vide projetée (Figure 79).

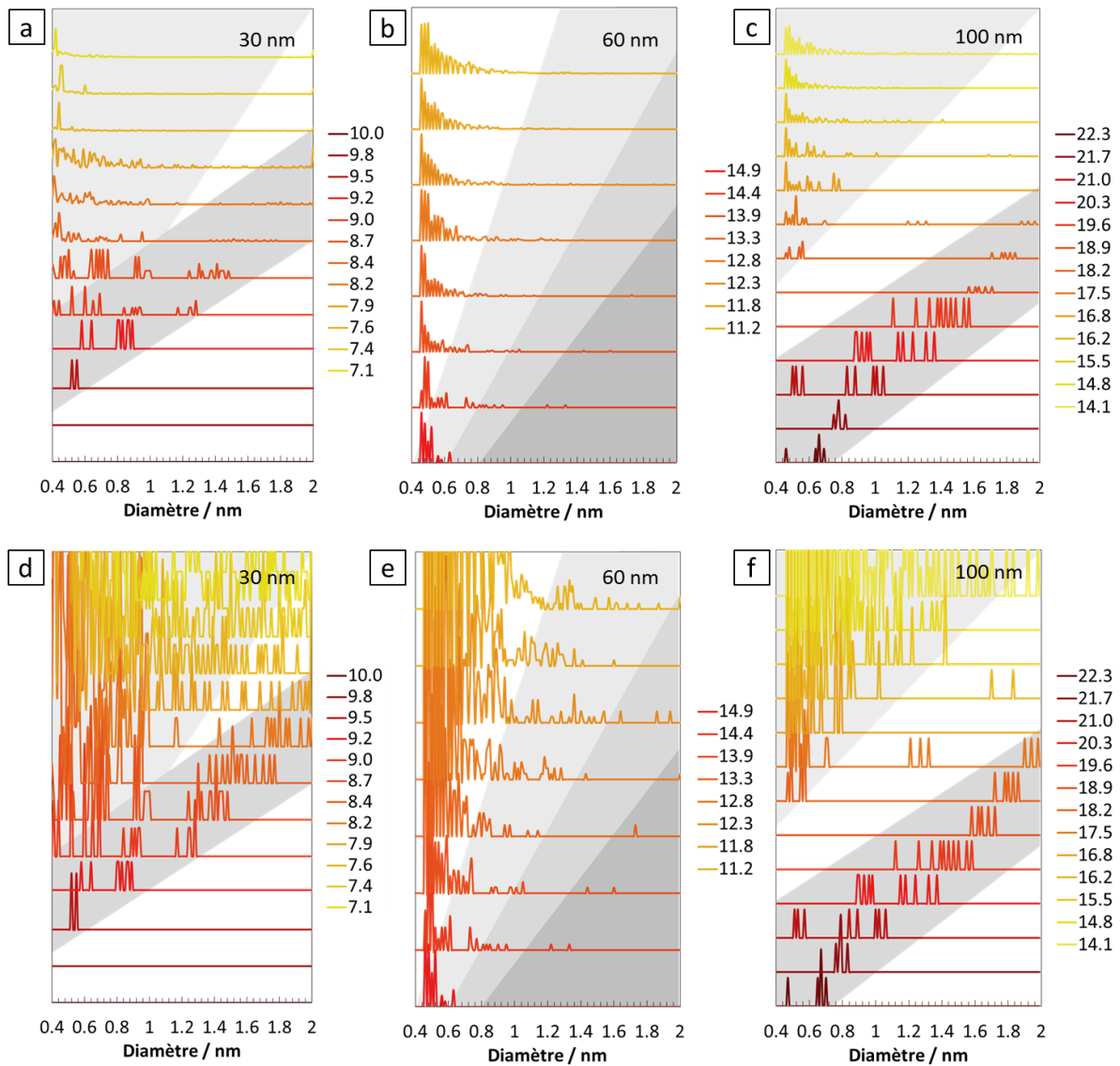


Figure 79 : Histogrammes de diamètres de pores tracés pour plusieurs longueurs de vide projeté pour trois épaisseurs de couche de SiNx :Al. a. Epaisseur de couche de 30 nm, histogramme normalisé par son maximum. b. Epaisseur de couche de 60 nm, histogramme normalisé. c. Epaisseur de couche de 100 nm, histogramme normalisé. d. Epaisseur de 30 nm, histogramme non normalisé. e. Epaisseur de 60 nm, histogramme non normalisé. f. Epaisseur de 100 nm, histogramme non normalisé.

Il est important de remarquer que la détection des pores est réalisée sur 256 niveaux de gris, rendant cette dernière difficile dans le cas de faibles longueurs de vide projetée. En effet, le contraste de ces images HAADF étant lié au rapport de la longueur de vide projetée sur l'épaisseur totale en chaque point, une même longueur de vide projetée donne un contraste différent pour plusieurs épaisseurs de couche. Une longueur de vide donnée correspond en projection à un contraste plus faible lorsque l'épaisseur de la couche augmente. Or, une limite de détection est imposée en niveaux de gris sur le contraste pour la détection des pores sur chaque image. Donc les longueurs de vide projeté minimales détectées augmentent avec l'épaisseur totale des couches observées. C'est pour cette raison qu'il n'y a que peu de chevauchement entre les valeurs de longueurs de vide projeté sondées pour les trois épaisseurs de couches présentées en Figure 79 (par exemple, les longueurs de vide projeté détectées s'étalent de 22.3 nm à 14.1 nm dans le cas de la couche de 100 nm tandis que la valeur maximale détectée est de 14.9 nm pour la couche de 60 nm d'épaisseur).

Les Figure 79a, b et c correspondent au tracé de ces histogrammes à partir des acquisitions STEM HAADF présentées dans la Figure 78 et normalisés par le maximum de chaque distribution. Les Figure 79d, e et f représentent les mêmes histogrammes que ceux présents en Figure 79a, b et c respectivement sans normalisation. Ils permettent une meilleure mise en évidence de certaines populations minoritaires de pores.

L'analyse de la Figure 79 conduit à la détection de pores dans des gammes de longueur de vide projetée différentes. Une longueur de vide projetée donnée peut correspondre à plusieurs configurations : pore unique, superposition de pores de faibles longueurs, couronne périphérique d'un long pore s'évasant (Figure 35).

La longueur de vide projetée augmente avec l'épaisseur totale de couche. Dans le cas d'un pore unique en projection dans l'épaisseur, la longueur de vide projetée s'apparente à la longueur du pore. La longueur de pore augmenterait donc en augmentant l'épaisseur de couche déposée. Ce résultat est cohérent avec les observations réalisées sur la tranche de la couche en STEM HAADF (Figure 76) qui montrent la présence de pores verticaux dont la longueur semble augmenter avec l'épaisseur de couche.

## 5 Modification de la microstructure de la couche

Les distributions observées dans la Figure 79 sont piquées sur des faibles diamètres (environ 0.45 nm) pour les deux faibles épaisseurs de couche (30 et 60 nm). Deux populations de pores sont visibles à 30 et 60 nm : une minorité de pores de grand diamètre et dont ce dernier augmente en se rapprochant de la surface (en diminuant la longueur de vide projetée) et une distribution majoritaire de pores de faible diamètre et dont celui-ci n'augmente que peu avec la longueur de vide projetée. Dans le cas de la couche de 100 nm d'épaisseur, la distribution de pores est centrée sur des faibles diamètres pour de faibles longueurs projetées (inférieures à 18.2 nm). Une population de pores différente des deux autres décrites précédemment est présente pour cette couche la plus épaisse. Cette distribution correspond à des longueurs de vide projeté élevées (de 18.2 nm à 22.3 nm) et les pores qui sont détectés présentent des diamètres qui augmentent fortement en diminuant ces longueurs projetées. Dans le cas de pores uniques dans l'épaisseur, une population de grands pores est détectée dans la couche de 100 nm d'épaisseur avec une augmentation du diamètre de ces pores en se déplaçant du substrat vers la surface.

Dans l'objectif d'étudier la morphologie de ces pores de grands diamètres, l'évolution du diamètre en fonction de la longueur de vide projetée (la longueur du pore dans le cas d'un pore unique) a été représentée en Figure 80.

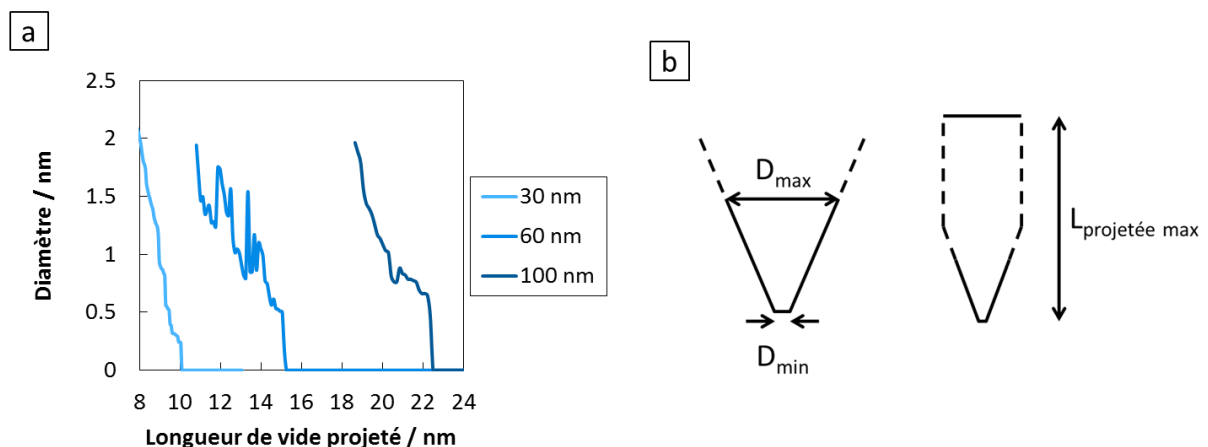


Figure 80 : a. Evolution du diamètre du pore de plus grande longueur de vide projetée en fonction de sa longueur projetée pour trois épaisseurs de couche (30, 60 et 100 nm). b. Schémas représentant le profil d'un pore obtenu à partir de l'évolution de son diamètre en fonction de la longueur de vide projetée dans le cas d'un pore unique dans la profondeur en trait plein. En trait pointillé : profil de pore non décrit pour un diamètre supérieur à la limite de détection imposé par le code d'analyse.

La Figure 80a correspond à l'évolution du diamètre du pore de plus grande longueur (ou de plus grande longueur de vide projetée dans le cas de plusieurs pores superposés dans l'épaisseur). La longueur de ces pores augmente avec l'épaisseur totale de couche déposée. Pour chaque épaisseur de couche, le diamètre de ce pore augmente en diminuant la longueur de vide projetée. Dans l'hypothèse d'un pore unique, il est donc possible de reconstituer la morphologie de ce pore (Figure 80b). La forme conique de ces pores de grand diamètre impose une diminution du contraste en projection selon l'axe vertical en allant du centre de ce dernier vers sa périphérie. Lors de l'extension du diamètre de ces pores au-delà de 2 nm environ, le contraste en niveaux de gris de la périphérie du pore devient trop faible pour être détecté sans confusion. Une borne maximale de 2 nm a donc été volontairement imposée sur le diamètre des pores mesurés sur la Figure 80a. Ainsi, la morphologie des pores est présentée sur la Figure 80b jusqu'à un diamètre  $D_{\max}$  de 2 nm. La possible augmentation du diamètre au-delà de cette valeur n'est pas mesurable avec une bonne fiabilité. Les informations quantitatives sur la morphologie de ces grands pores sont schématiquement représentées sur cette Figure 80b : diamètre minimal (au seuil de détection), morphologie du pore pour un diamètre compris dans l'intervalle  $[D_{\min}, D_{\max}]$ , longueur totale du pore.

La figure précédente a montré qu'une majorité des pores possèdent un diamètre invariant avec la longueur de vide projetée (ou leur longueur dans le cas d'un pore unique). Dans l'objectif de comparer les densités de pores détectés dans ces couches de trois épaisseurs différentes, la Figure 81 présente le tracé de la densité de pores (nombre de pores détectés dans des images HAADF de dimension latérale comprise entre 128 et 256 nm) en fonction de la longueur de vide projetée sondée pour ces trois épaisseurs. Une augmentation de la densité de pores en diminuant la longueur de vide projetée est constatée sur la Figure 81a et confirme la détection de plus grandes longueurs de vide projeté en augmentant l'épaisseur de la couche. L'augmentation de la longueur projetée en fonction de l'épaisseur peut correspondre à la présence d'un pore de plus grande longueur ou à la superposition de plusieurs pores de plus faible longueur.

## 5 Modification de la microstructure de la couche

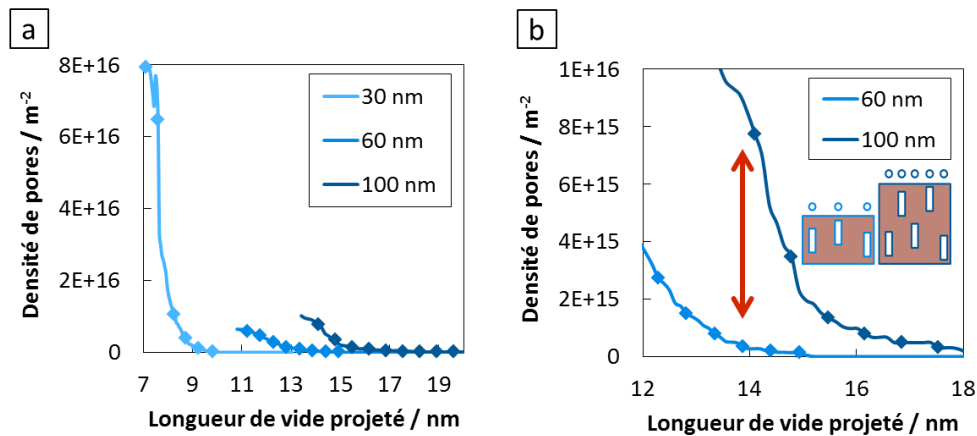


Figure 81 : a. Evolution de la densité de pores détectés en fonction de la longueur de vide projetée pour les trois épaisseurs de couches mesurées (30, 60, 100 nm). b. Agrandissement d'échelle montrant la superposition des courbes mesurées sur les couches de 60 et 100 nm.

La Figure 81b présente un agrandissement des courbes données pour les couches de 60 et 100 nm. Un écart est constaté lors du chevauchement des deux courbes entre 13.5 et 15 nm de longueur de vide projetée. Cet écart est synonyme d'augmentation du nombre de pores détectés de même longueur (ou de même longueur de vide projetée dans le cas de pores non uniques dans la colonne de couche sondée). Ainsi, le nombre total de pores détectés de longueur donnée augmente avec l'épaisseur totale de couche.

La figure suivante (Figure 82) reprend les résultats déduits de la quantification de la porosité de la couche après analyse des cartes d'épaisseurs locales en vue de face. Pour cette analyse, il est important de rappeler que seules les portions verticales des pores sont prises en compte dans cette représentation. En effet, la tortuosité de certains pores implique que les portions non verticales de ces pores ne contribuent pas au contraste observée en projection en vue plane. Deux populations de pores coexistent dans l'épaisseur de la couche avec notamment une minorité de pores de grands diamètres et une majorité de pores de plus faibles diamètres constants (Figure 79). La Figure 82 suivante propose une synthèse de la morphologie des pores observés pour les trois épaisseurs de couche étudiées ainsi que leur distribution dans l'épaisseur.

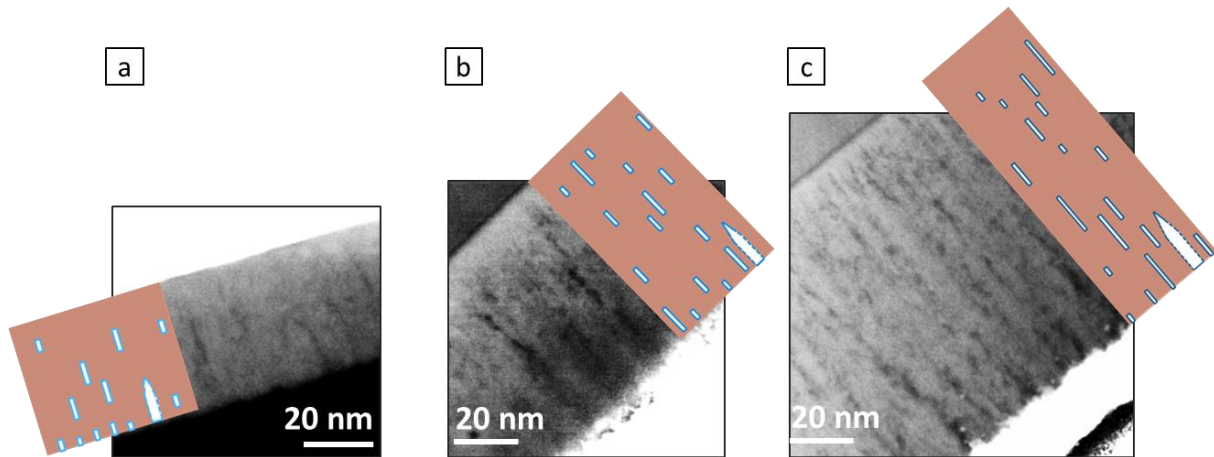


Figure 82 : Comparaison des morphologies de pores observées en STEM HAADF en vue de côté et des représentations schématiques des pores à l'échelle à partir des observations en vue de face (la tortuosité des pores n'est pas représentée). a. Couche de 40 nm d'épaisseur. b. Couche de 60 nm d'épaisseur. c. Couche de 100 nm d'épaisseur.

Celle-ci est réalisée sur la base d'acquisitions HAADF en coupe transverse. En effet, l'information de localisation des pores n'est pas contenue dans l'analyse précédente des cartes d'épaisseurs locales projetées. Par ailleurs, il a également été montré que le nombre de pores de même longueur détectés augmente avec l'épaisseur de la couche (Figure 81). La figure suivante montre également une répartition schématique homogène de la première population de pores (de diamètre constant dans l'épaisseur), correspondant bien à une augmentation du nombre de pores détectés après projection.

La minorité de pores de grands diamètres semble correspondre aux pores observés en vue de côté qui occupent une zone proche de la surface de la couche. C'est dans cette zone que certains pores voient leur diamètre augmenter fortement dans la direction de croissance. La localisation de cette première population de pores de grands diamètres est donc proposée proche de la surface. La longueur projetée de ces pores en vue de face semble plus faible que leur longueur observée en vue de côté. Cet effet peut être imputé à la relative tortuosité de ces pores, rendant leur longueur projetée inférieure aux longueurs observées en vue de côté. La distribution qualitativement homogène de la deuxième distribution de pores de diamètre constant semble également cohérente avec ces observations en vue de côté.

### 5.1.3 Investigation par TEM champ clair en vue plane et AFM après abrasion

Les précédents chapitres ont mis en évidence que les observations en vue plane et en section transverse sont complémentaires pour ce qui est de l'appréciation de la porosité au sein des couches de SiNx :Al. Les observations transverses permettent de localiser les pores dans l'épaisseur de la couche mais ne permettent pas de quantifier leur diamètre (notamment ceux verticaux). Les observations en vue plane y remédient mais aucune information sur leur position en fonction de la profondeur n'est accessible. Afin d'accéder à la morphologie de ces pores et leur répartition dans l'épaisseur de la couche, des observations en TEM en champ clair en vue plane ont été réalisées sur des échantillons abrasés. En effet cette préparation a consisté en une abrasion maîtrisée en vue de face de la couche déposée sur membrane afin d'isoler les strates inférieures des couches.

L'abrasion ionique a été réalisée par SIMS sur une couche de 50 nm déposée sur membrane (voir paragraphe 2.5.1). La couche a été déposée à une pression totale de 5  $\mu$ bar. L'épaisseur de la couche a été réduite de 20 et 35 nm dans deux fenêtres différentes parmi les 9 fenêtres que comporte la membrane. Le reste de la couche a été observé par TEM en mode champ clair à 100 kV. La défocalisation a été fixée à -50 nm et correspond à la valeur choisie pour les observations en TEM décrites dans le sous-paragraphe 3.2.1.

La Figure 83b montre l'évolution de la morphologie des pores en fonction de l'épaisseur de couche restante : en comparant la référence non gravée et la couche de 30 nm d'épaisseur restante (20 nm gravés), une nette diminution de la taille des domaines est constatée (de 11,5 nm dans le cas de référence à 8,5 nm dans le cas de la gravure de 20 nm d'épaisseur). Pour 15 nm de couche restants, un faible nombre de pores est relevé, seuls les pores les plus verticaux, qui donnent un point plus clair en contraste de champ clair, semblent être visibles. La structuration en domaine n'est plus aisément discernable dans ce dernier cas.

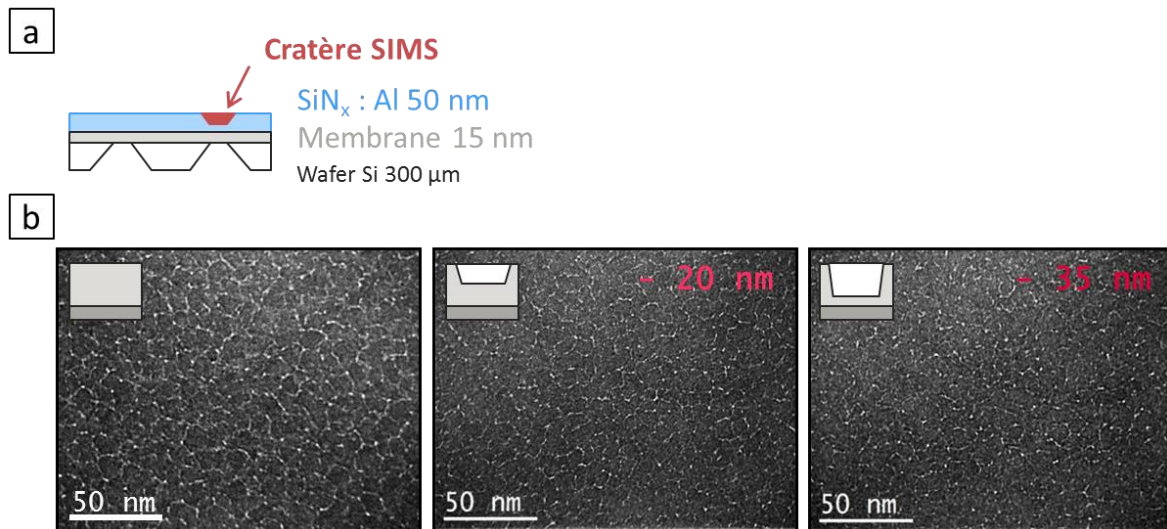


Figure 83 : a. Schéma représentant l'abrasion ionique de la couche de nitrure de silicium déposée sur membrane TEM. Deux abrasions ont été réalisées dans deux des 9 fenêtres dont dispose la membrane b. Observations TEM champ clair à 100 kV d'une couche de 50 nm de SiNx :Al déposée à 5 µbar. A gauche : couche de référence non gravée. Au milieu : gravure de 20 nm de la couche (30 nm restants). A droite : gravure de 35 nm (15 nm restants).

La Figure 84 présente une comparaison des observations réalisées sur les couches gravées présentées précédemment et des couches d'épaisseurs équivalentes déposées avec la même pression. La morphologie de la couche semble équivalente entre la couche de 25 nm d'épaisseur après gravure (Figure 84b) et celle de 30 nm non gravée (Figure 84d), en présentant une structuration en domaines de diamètre moyen (8.5 nm) inférieur à ceux observés dans le cas d'une couche de 50 nm (11.5 nm). En comparant les couches de plus faible épaisseur avec ou sans gravure (Figure 84c et Figure 84e respectivement), une différence notable de morphologie de la couche est constatée. La structuration des pores en domaines n'est visible que dans le cas non gravé, avec un diamètre moyen de domaines de 5 nm environ. Seuls les pores verticaux, de plus grand diamètre (chapitre 3), semblent visibles après gravure. Pour expliquer cette différence, l'hypothèse est faite selon laquelle l'étape de gravure a induit une modification de la microstructure de la couche affectant principalement les pores de faible diamètre. Cette abrasion ayant été réalisée à l'aide d'un faisceau d'ion  $O_2^+$  de 1 keV, le bombardement doit perturber la surface sur une profondeur de plusieurs nanomètres, ce qui correspond environ au reste de couche de structure non homogène (strate supérieure de 5 nm à proximité de la zone homogène).



## 5 Modification de la microstructure de la couche

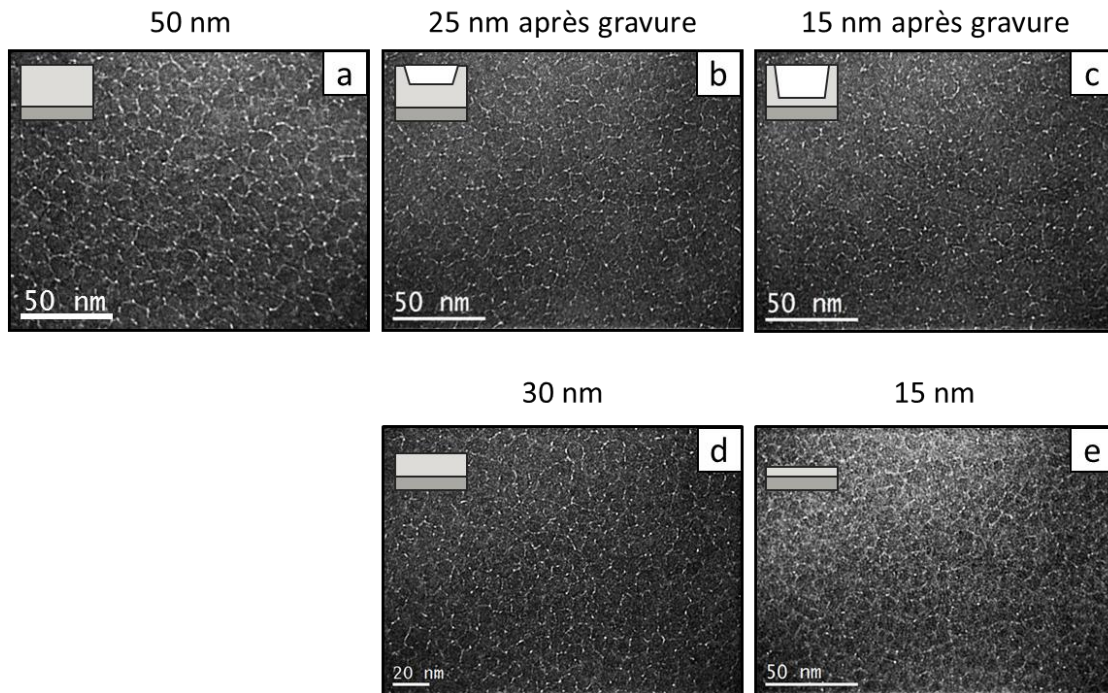


Figure 84 : a. Observations TEM champ clair à 100 kV de plusieurs couches de SiN<sub>x</sub>:Al. a. Couche de 50 nm de SiN<sub>x</sub>:Al déposé à 5 μbar. b. Epaisseur de 25 nm (après gravure de 25 nm de la couche présentée en a.). c. Epaisseur de 15 nm (après gravure de 35 nm de la couche présentée en a.). d. Couche de 30 nm (déposée, sans gravure). e. Couche de 30 nm (déposée, sans gravure).

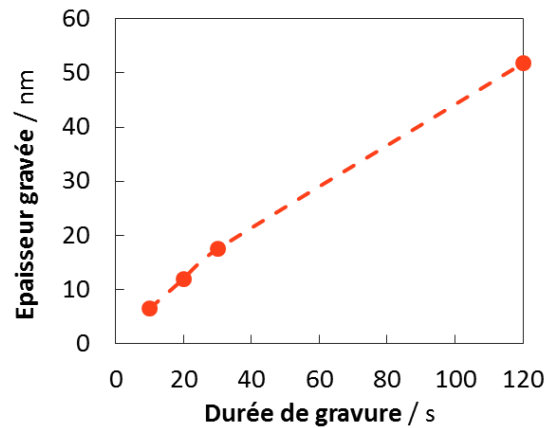
Toujours dans l'objectif d'observer la nanostructure de la couche en profondeur, la possibilité de réalisation d'une gravure a été testée afin de révéler les porosités. En effet, il est possible que les porosités de la couche exaltent localement la vitesse de gravure du fait d'une différence de nature du matériau (oxynitrides, défauts) ou tout simplement du fait d'une plus grande surface développée. La topographie au niveau de ces porosités s'en trouverait alors exacerbée. Plusieurs types de gravure ont été entrepris : une gravure chimique dans une solution d'acide phosphorique à 85% massique portée à différentes températures ([146]) ainsi qu'une gravure physique par GD-OES ([147]). Les surfaces ainsi révélées après gravure ont été observées par AFM.

Le procédé de gravure chimique dans H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85% massique à chaud a été optimisé sur une couche de SiN<sub>x</sub>:Al de 55 nm d'épaisseur totale. Les résultats sont présentés sur la Figure 85.

## 5.1 Variation de l'épaisseur déposée

Un régime linéaire est constaté à la température de 160°C pour la couche déposée. La température de 160°C semble la plus adaptée dans notre étude pour mettre en évidence les pores aux joints des domaines présentés précédemment, en limitant la durée de gravure à 30 s.

Figure 85 : Graphique représentant l'évolution de l'épaisseur d'une couche de SiNx :Al de 55 nm et gravée dans une solution de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 85% massique en fonction de la durée de gravure.



La morphologie de la couche après gravure a été observée par AFM (Figure 86). Une atténuation de la rugosité a été constatée, en passant de 0.70 nm à 0.42 nm RMS. La gravure chimique du SiNx :Al ne semble pas exacerber la porosité entre les domaines observés.

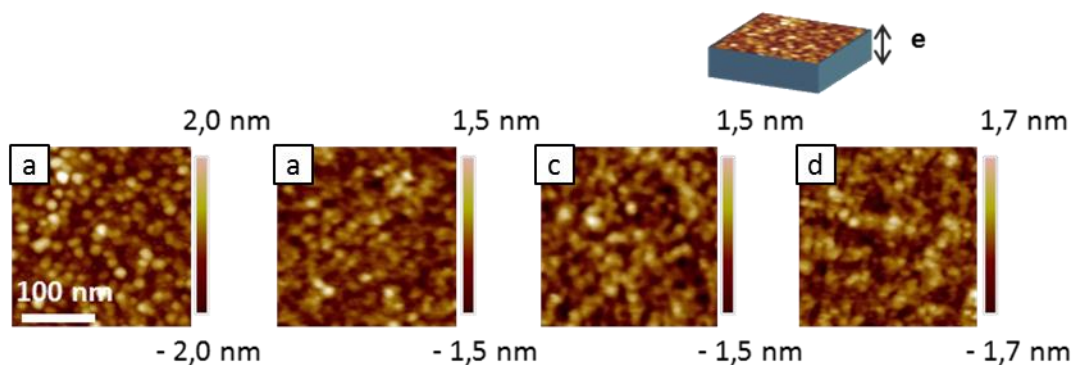


Figure 86 : Images obtenues par imagerie AFM d'une couche de 50 nm d'épaisseur gravée dans une solution H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85% massique avec différents temps d'immersion. a. Couche non gravée d'épaisseur 52 nm. b. Épaisseur de couche restante de 45 nm. c. Épaisseur de couche restante de 40 nm. d. Épaisseur de couche restante de 34 nm.

Une gravure de la couche par GD-OES (Horiba Jobin Yvon, *RF Glow Discharge Optical Emission Spectrometry*) a été également entreprise dans le but d'observer la nanostructure de la couche en profondeur par AFM. Une décharge lumineuse RF d'argon permet de pulvériser du matériau de la couche. Des mesures par spectromètre d'émission optique permettent de suivre les

## 5 Modification de la microstructure de la couche

espèces pulvérisées et d'établir un profil en fonction de l'intensité de leur émission. La vitesse de décapage est déterminée par calibration.

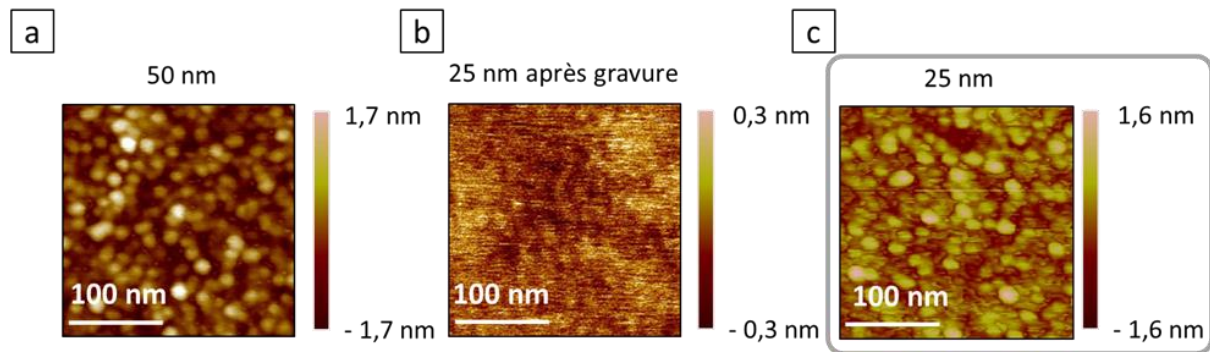


Figure 87 : Images obtenues par imagerie AFM d'une couche de 50 nm d'épaisseur gravée par décharge lumineuse GD-OES. a. Couche de référence non gravée de 50 nm d'épaisseur. b. Couche gravée, épaisseur de 25 nm, c. Couche non gravée, épaisseur de 25 nm.

La Figure 87 présente trois images topographiques par AFM : une couche de SiN<sub>x</sub>:Al de 50 nm d'épaisseur avant et après l'ablation de 25 nm de couche et une couche de 25 nm non gravée. Une très nette diminution de la rugosité est constatée en comparaison avec une couche de même épaisseur (Figure 87 b et c), atteignant 0.6 nm d'amplitude maximale pour la rugosité de la couche après pulvérisation. En revanche, cette technique ne semble pas être sensible à la porosité de la couche et n'a pas mis en évidence la nanostructure présente au sein de la couche.

Bien que cette technique ne semble pas permettre de révéler les pores en surface de la couche, elle serait d'intérêt dans le cas d'une abrasion d'une couche déposée sur membrane TEM. En effet, n'induisant pas d'effet de surface, son utilisation permettrait directement d'imager les pores des strates inférieures de la couche en vue plane. Cependant, l'utilisation de cette technique sur membrane présente des difficultés, notamment vis-à-vis de la faible dimension de l'échantillon.

### 5.1.4 Accessibilité des pores et porosité traversante

Les observations réalisées en microscopie électronique en transmission ont permis de décrire la répartition des pores dans l'épaisseur et de quantifier l'évolution du diamètre des pores en fonction de l'épaisseur de couche déposée. Dans l'objectif de mieux caractériser ces pores et leur connectivité entre eux, ce qui est difficilement réalisable à partir des résultats TEM, des mesures EIS ont été réalisées. Pour cela des couches de SiN<sub>x</sub>:Al ont été déposées dans les mêmes conditions que celles présentées précédemment (pression totale de 14 μbar, épaisseurs de 10, 30, 60 et 100 nm) sur un substrat-électrode constitué de l'empilement suivant : Verre/ SiN<sub>x</sub>:Al/ NiCr/ Au (voir sous-paragraphe 4.2.2). Les échantillons ont été placés dans une cellule électrolytique remplie d'une solution à 0.5 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. L'impédance des couches est mesurée en mode potentiostat en appliquant une valeur efficace de potentiel de 10 mV.

Les données sont modélisées par le circuit électrique équivalent déterminé au sous-paragraphe 4.3.1 (Figure 63) en négligeant la résistance de transfert de charge avec un bon accord entre les courbes expérimentales et simulées de module et de phase dans la représentation de Bode. Les paramètres du modèle permettent d'obtenir des informations quantitatives sur la porosité traversante et non traversante.

La porosité traversante de la couche peut être estimée à partir de la formule de Brug (équation 47). Cette analyse a été réalisée sur la couche de SiN<sub>x</sub>:Al de 30 nm dite « représentative » dans le sous-paragraphe 4.3.4. La même démarche est menée dans le cadre de ces couches d'épaisseur variable. Les rapports de capacités équivalentes de double couche électrique permettent de quantifier la surface d'électrode accessible totale en fonction de l'épaisseur de couche déposée. Le résultat est donné dans la Figure 88a.

La surface d'électrode accessible diminue en augmentant l'épaisseur de couche. Cette constatation est cohérente avec l'amélioration des propriétés barrières offertes par la couche en augmentant son épaisseur, décrite dans la littérature ([148]). Il faut toutefois noter la forte diminution de la surface accessible en passant de 10 nm à 30 nm de couche. Du point de vue d'un ion de la solution électrolytique, le substrat est rendu bien plus accessible lorsque l'ion doit traverser 10 nm de couche plutôt que 30 nm. En revanche, la traversée de 30 nm, 60 nm, ou 100 nm ne montre que peu de différence en comparaison.

## 5 Modification de la microstructure de la couche

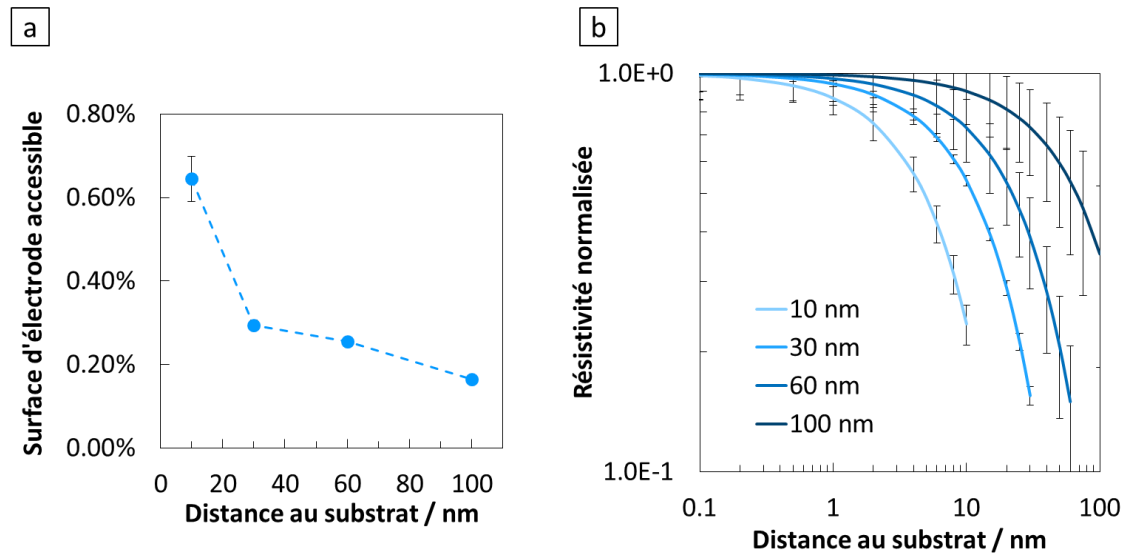


Figure 88 : a. Surface d'électrode accessible déterminée à partir de la formule de Brug en fonction de l'épaisseur de couche déposée. b. Profils de résistivités normalisées représentées en fonction de la distance au substrat pour quatre épaisseurs de couches (10, 30, 60 et 100 nm).

Deux conclusions sur la porosité peuvent expliquer cette accessibilité accrue de l'électrode pour la couche de faible épaisseur : une porosité traversante plus importante dans les 10 nm de couche proche du substrat, et une perte de la continuité des pores traversants entre 10 et 30 nm. L'observation STEM-HAADF en tranche a montré la présence d'une morphologie de pores différente dans une zone homogène de 10 à 13 nm d'épaisseur proche du substrat par rapport au reste de la couche (Figure 77). L'observation a également permis de constater que les pores verticaux de grandes longueurs ne sont pas présents dans cette zone homogène en s'arrêtant à l'interface entre la zone homogène et le reste de la couche. Dans l'hypothèse selon laquelle ces pores verticaux visibles en STEM-HAADF en tranche correspondraient pour certains aux pores traversants, cette observation est cohérente avec la perte de continuité de la porosité traversante à la frontière de la zone homogène.

La Figure 88b représente les gradients de résistivité en fonction de la profondeur pour les différentes épaisseurs de couche étudiées. Ces gradients sont obtenus à partir de l'impédance de Young utilisée pour la modélisation de la porosité non traversante. La valeur de résistivité calculée pour une profondeur donnée dépend de la densité de pores non traversant remplis d'électrolyte présents à la profondeur considérée. Une diminution de la résistivité mesurée correspond donc à une augmentation du nombre de pores non traversant remplis d'électrolyte. La Figure 88b montre

l'augmentation du nombre de pores non traversants accessibles par l'électrolyte en se déplaçant du substrat vers la surface. En comparant les profils de résistivité déterminés pour chaque épaisseur de couche déposée, une augmentation de résistivité à profondeur constante est constatée en augmentant l'épaisseur totale de la couche. Du point de vue d'un ion de la solution, la pénétration de la couche pour atteindre une profondeur donnée est plus aisée en ayant une épaisseur de couche plus fine à traverser. L'augmentation de l'épaisseur de la couche permet donc de diminuer la quantité d'ions de la solution au sein de la couche et donc de diminuer l'accessibilité des pores non traversant. Il est important de noter que l'écart entre les courbes est semblable pour toutes les épaisseurs de couches (de 10 à 100 nm).

### 5.1.5 Utilisation de l'oxygène comme marqueur de la porosité de la couche

#### Répartition de l'oxygène dans des couches de différentes épaisseurs

L'impact d'une variation d'épaisseur sur la composition locale et en particulier sur la répartition de l'oxygène a été investigué par STEM EELS. L'acquisition de cartes élémentaires a été réalisée à 100 kV sur des lames préparées par FIB à partir de couches de 10, 30, 60 et 100 nm déposées sur silicium. La carte d'oxygène est obtenue par intégration des spectres de chaque pixel entre 530 et 580 eV. La carte d'épaisseur correspond à l'intégration des spectres sur la totalité de la dispersion en énergie (1000 eV dans ce cas).

La Figure 89 présente des cartes d'oxygène normalisées par les cartes d'épaisseur pour les trois couches étudiées.

La répartition de l'oxygène apparaît inhomogène, confirmant les premières observations faites dans le sous-paragraphe 3.2.3. L'oxygène se localise préférentiellement dans les pores de la couche ainsi qu'aux interfaces avec le substrat et en surface de la couche. Comme démontré aux sous-paragraphe 2.5.1 et 3.2.3, la teneur en oxygène de la couche a deux origines : l'incorporation d'oxygène pendant le dépôt (essentiellement dû à la présence résiduelle d'eau) et l'oxydation après dépôt au contact de l'air ambiant. La présence de l'oxygène aux interfaces (couche/substrat et surface de la couche) correspond principalement à l'oxydation du substrat de silicium avant dépôt dans un cas et à l'oxydation de la couche de nitrure de silicium après dépôt dans l'autre cas. L'oxygène visible dans la couche semble se localiser dans une région proche de la surface. En effet, une zone proche de l'interface reste peu oxydée comparativement au reste de la couche.

## 5 Modification de la microstructure de la couche

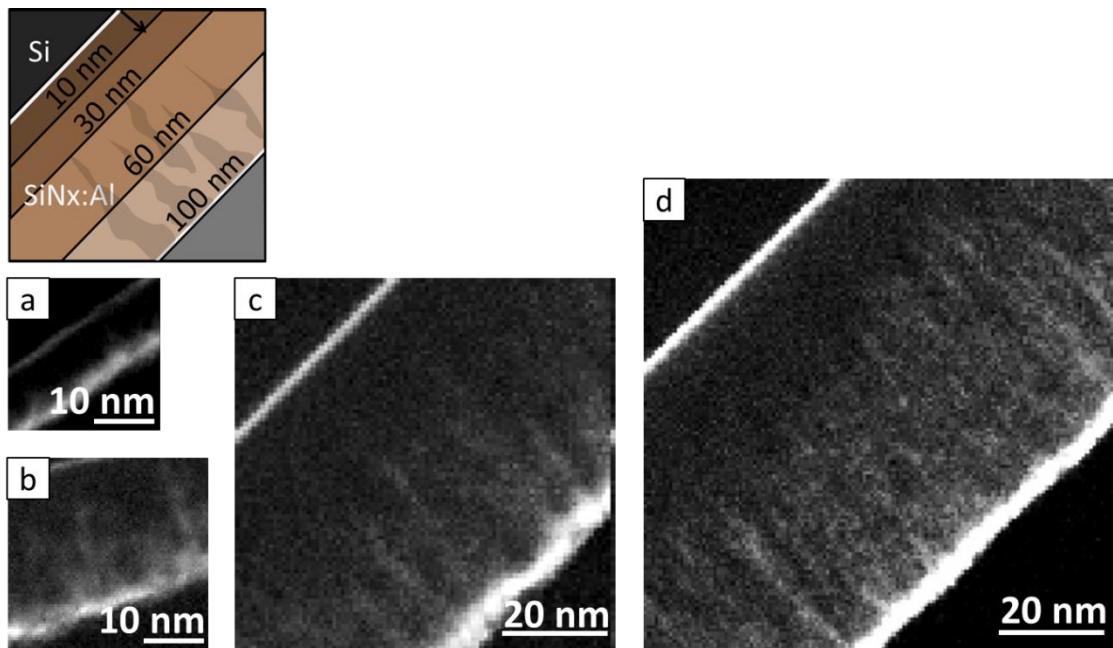


Figure 89 : Cartes d'oxygène (intégration entre 530 et 580 eV) normalisées par les cartes d'épaisseur correspondantes (intégration sur la totalité de la dispersion en énergie) obtenues à partir de l'acquisition de spectres EELS à 100 kV. a. Pixel de 0.36 nm et durée d'acquisition de 10 ms, épaisseur de couche 10 nm. b. Pixel de 0.58 nm et durée d'acquisition de 40 ms, épaisseur de couche 30 nm. c. Pixel de 0.88 nm et durée d'acquisition de 40 ms, épaisseur de couche 60 nm. d. Pixel de 1.1 nm et durée d'acquisition de 20 ms, épaisseur de couche 100 nm.

La Figure 90 présente des profils correspondant à l'intégration des cartes O/épaisseur de la Figure 89 le long de l'axe vertical dans la direction surface-substrat.

La teneur en oxygène augmente fortement pour ces quatre épaisseurs en surface de la couche et à l'interface avec le substrat, confirmant l'oxydation du wafer de silicium avant dépôt et l'oxydation de la couche en surface après dépôt (voir analyse par XPS dans le sous-paragraphe 2.5.1).

Les profils des couches de 30 nm à 100 nm d'épaisseur présentent une rupture de pente délimitant deux régions en fonction de la profondeur : une région proche du substrat de teneur en oxygène plus élevée et décroissante avec la profondeur, et une région proche du substrat de teneur en oxygène plus faible et quasiment constante. Ces deux régions ne semblent pas présentes dans le cas de la couche de 10 nm d'épaisseur. En effet, le signal d'oxygène augmente en surface dû à l'oxydation de surface mais reste constant au sein de la couche.

## 5.1 Variation de l'épaisseur déposée

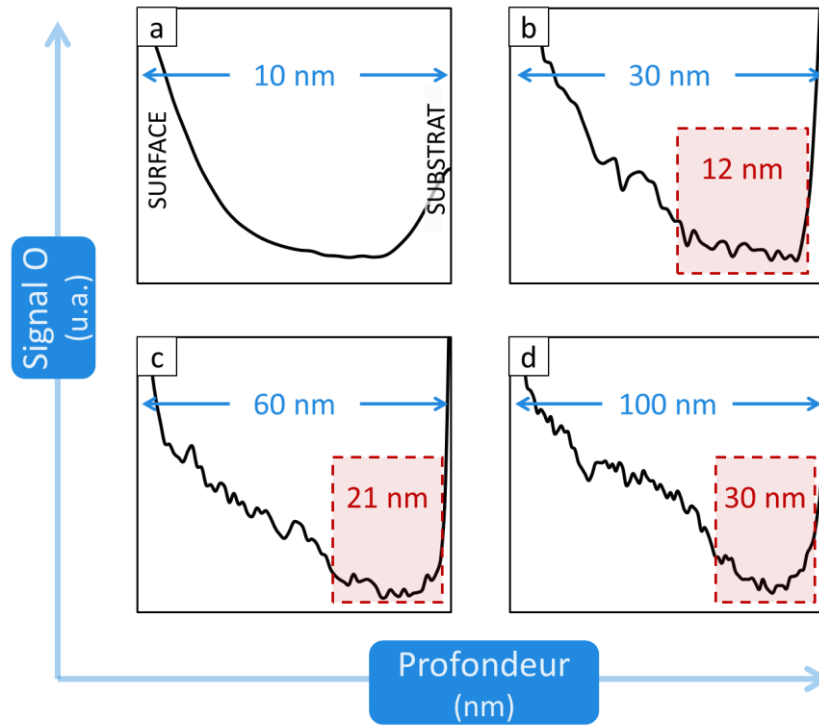


Figure 90 : Signal O/épaisseur correspondant à l'intégration des cartes de la Figure 89 selon l'axe de la profondeur de la couche. a. Couche de 10 nm. b. Couche de 30 nm. c. Couche de 60 nm. d. Couche de 100 nm.

La Figure 91 présente schématiquement les deux régions observées pour les couches de plus de 30 nm d'épaisseur : une région I qui présente une oxydation faible et homogène, et une région II au sein de laquelle l'oxygène semble plus présent et localisé dans les pores de la couche.

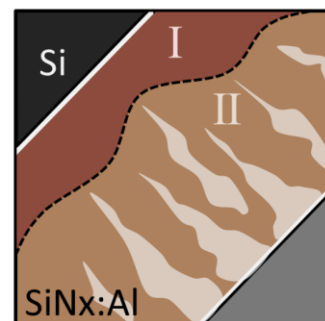


Figure 91 : Schéma représentant les deux régions se distinguant par la teneur locale en oxygène dans l'épaisseur de la couche



### Discontinuité des pores proche du substrat

Ces deux régions ne sont pas visibles dans le cas de la couche de 10 nm sans doute du fait de la faible épaisseur de couche. Afin de quantifier la teneur en oxygène dans la zone homogène proche du substrat et de caractériser plus en détails cette discontinuité, des cartes locales d'oxygène (seuil K) et de silicium (seuil K) ont été acquises par EELS à partir des couches de 10 et 30 nm déposées à 14  $\mu\text{bar}$  sur wafer de silicium. Ces cartes ont permis de déterminer en chaque pixel le ratio de rapport atomique O/Si (cf sous-paragraphe 3.2.3). Le résultat de ces cartes quantifiées est représenté en Figure 92.

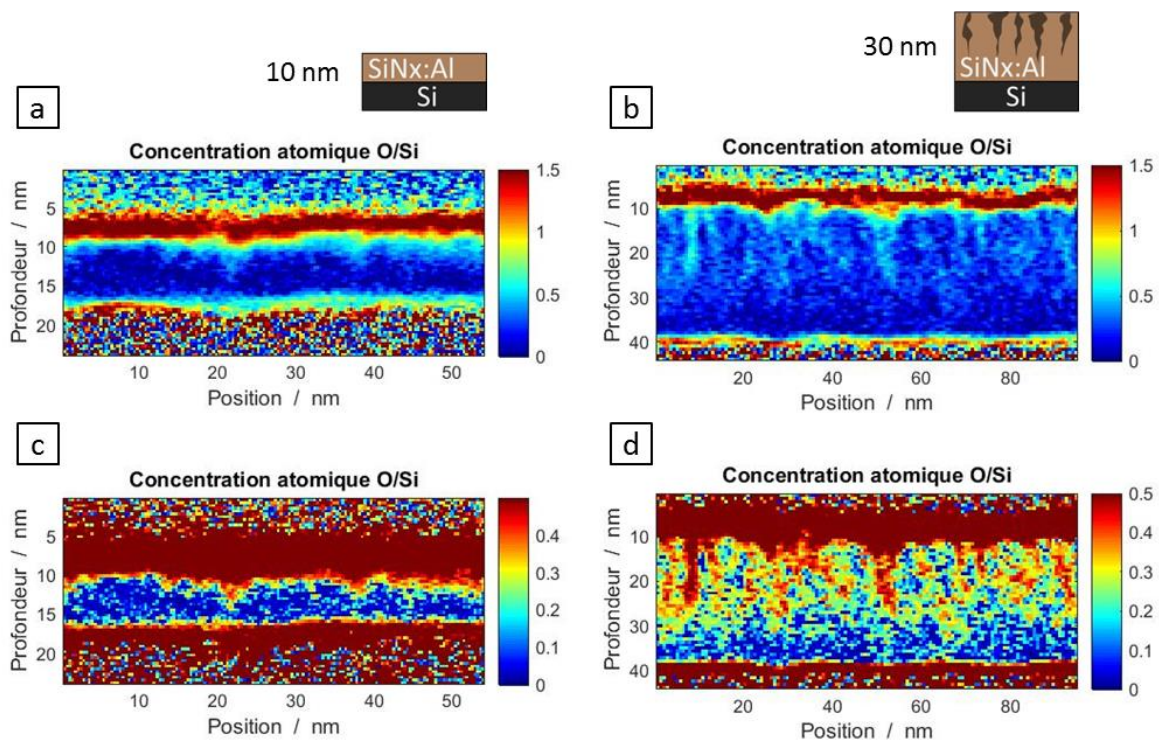


Figure 92 : Carte de concentrations atomiques relatives O/Si déterminées sur des lames minces préparées par FIB. a. et c. Couche de SiNx :Al de 10 nm déposé à 14  $\mu\text{bar}$  sur wafer de silicium. b. et d. Couche de SiNx :Al de 30 nm déposé à 14  $\mu\text{bar}$  sur wafer de silicium.

La couche homogène de 10 nm d'épaisseur (Figure 92a et c) présente une répartition relativement homogène de l'oxygène dans l'épaisseur. Une couche d'oxyde native d'environ 3 nm est retrouvée en surface du nitrure de silicium, confirmant les observations réalisées par XPS dans le sous-paragraphe 2.5.1. Dans une gamme de variation plus restreinte (Figure 92c), de faibles variations peuvent être remarquées en extrême surface de la couche au contact de la couche

d'oxyde natif, correspondant à l'ordre de grandeur de la rugosité de surface mesurée par AFM (sous-paragraphe 2.5.2). La couche de 30 nm d'épaisseur de morphologie colonnaire admet une répartition fortement inhomogène de l'oxygène dans l'épaisseur avec une oxydation préférentielle dans les pores. Le diamètre de zones riches en oxygène (assimilées aux pores de grande longueur), d'environ 2.3 nm, est supérieur au diamètre des pores mesuré précédemment (environ 0.5 nm) pour une couche déposée dans les mêmes conditions (5.1.2). L'élargissement observé correspond probablement à une diffusion latérale de l'oxygène sur une courte distance à partir des parois des pores. Par ailleurs, cet élargissement apparaît plus important près de la surface.

L'oxydation de ces pores de grande longueur s'arrête à environ 10 nm du substrat et ne semble pas se poursuivre plus profondément dans la couche. L'interface entre la structure colonnaire et la zone homogène s'accompagne donc d'une forte discontinuité des pores de plus grandes longueurs dans la couche du point de vue de leur oxydation.

### **Mise en évidence de la tortuosité des pores en vue transverse**

Il a été montré dans le sous-paragraphe 3.2.3 que le signal d'oxygène mesuré par EELS permet de mettre en évidence la tortuosité des pores en vue plane sur une région de l'échantillon. En effet, l'oxydation préférentielle des pores de plus grands diamètres et de plus grandes longueurs permet d'imager via la carte de l'oxygène les éventuelles tortuosités de ces pores. En section transverse, la projection des pores verticaux donne un contraste plus faible que dans le cas d'une vue plane. Dans le but d'utiliser une carte d'oxygène acquise par EELS en vue transverse pour caractériser la tortuosité des pores, un contrôle partiel de la diffusion de l'oxygène dans la couche a été réalisé par l'intermédiaire d'une surcouche de 20 nm de NiCrNx déposée sur la couche de nitrure de silicium, afin d'exacerber le signal d'oxygène dans les pores de grand diamètre par rapport au reste de la couche. La Figure 93 présente une observation en STEM HAADF de l'empilement composé d'une couche de 100 nm de SiNx :Al déposée dans les mêmes conditions que celles caractérisées dans ce paragraphe et d'une couche de 20 nm de NiCrNx.

## 5 Modification de la microstructure de la couche

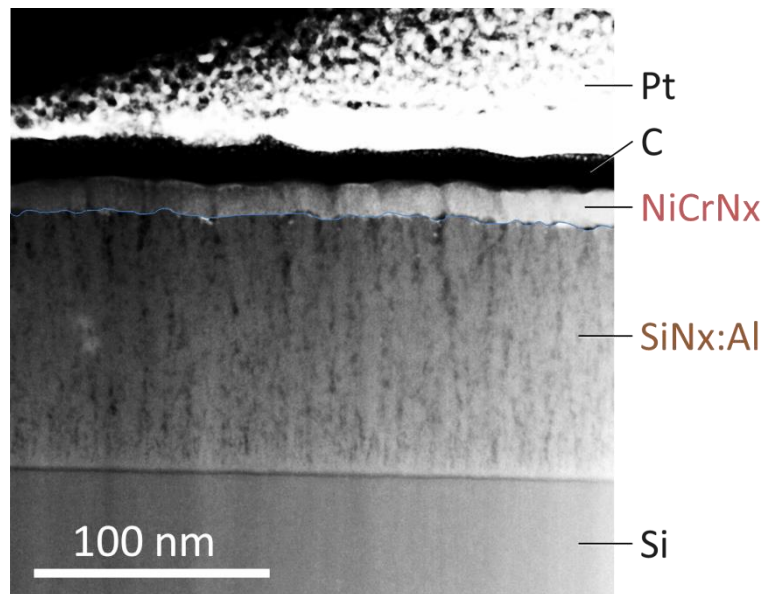


Figure 93 : Image STEM HAADF acquise à 100 kV sur une bicouche SiNx :Al/ NiCrNx déposée sur silicium. Le contraste a été modifié entre les couches de SiNx :Al et de NiCrNx.

Deux images de différent contraste ont été superposées pour visualiser les variations de microstructure de la couche de NiCrNx et de SiNx au sein de la même représentation. La porosité de la couche de SiNx :Al correspond à celle décrite dans le chapitre 3. Des pores de grands diamètres occupent la région supérieure de la couche avec une longueur importante pour certains d'entre eux. Enfin, une zone homogène est visible dans une région d'environ 10 nm d'épaisseur à l'interface avec le substrat. La couche de NiCrNx déposée en surface du nitrure de silicium admet également une certaine porosité. Les pores de grands diamètres débouchant à la surface de la couche de SiNx :Al semblent correspondre avec les pores traversant la couche de NiCrNx. Cette surcouche permet en fait de privilégier la diffusion d'oxygène atmosphérique dans les pores admettant une continuité avec la couche de NiCrNx seulement. L'ajout de cette surcouche permet donc de générer un contraste en oxygène entre les grands pores et le reste de la couche.

La Figure 94 compare les cartes de rapports de concentrations atomiques O/Si entre la couche de référence et la bicouche SiNx :Al/ NiCrNx.

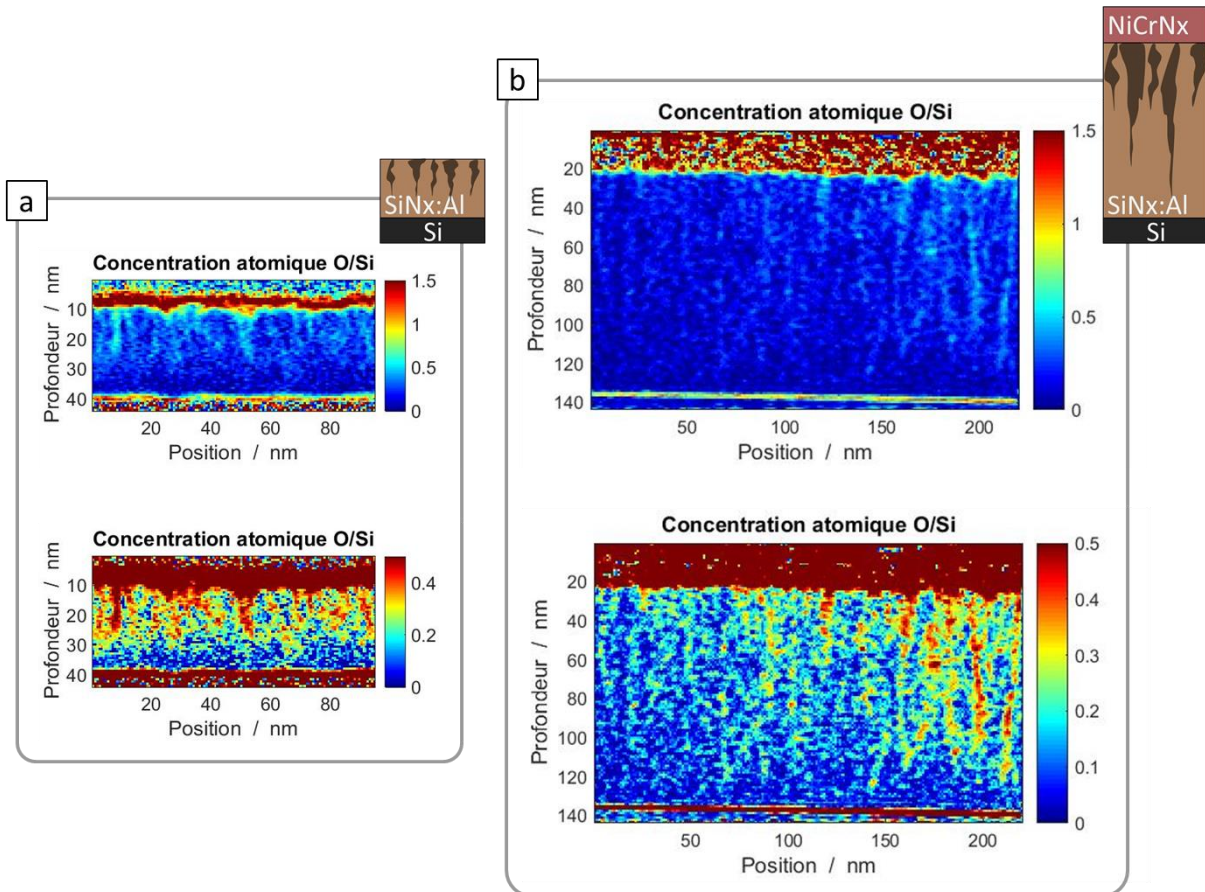


Figure 94 : Carte de concentrations atomiques relatives O/Si déterminées sur des lames minces préparées par FIB. a. Couche de SiNx :Al de 30 nm déposé à 14  $\mu$ bar sur wafer de silicium. b.

Bicouche de SiNx :Al (100 nm)/ NiCrNx déposé sur wafer de silicium.

La comparaison des Figure 94a et b montre une localisation hétérogène de l'oxygène constatée dans les deux cas. Toutefois, la morphologie des pores est plus aisément visible en présence de la surcouche, avec en particulier l'absence d'élargissement marqué du diamètre apparent des pores en surface. En s'intéressant aux pores fortement oxydés, il a été constaté que la très grande majorité de ces pores sont ceux qui sont dans la continuité des pores de la couche de NiCrNx (Figure 95).

## 5 Modification de la microstructure de la couche

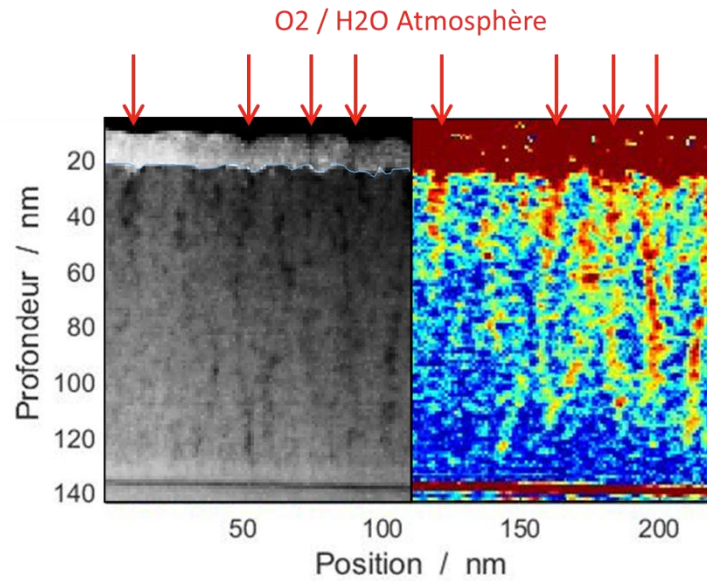


Figure 95 : Comparaison de la carte d'épaisseur à gauche (intégration sur la totalité de la dispersion en énergie) et de la carte de rapport de concentrations atomiques O/Si à droite pour la même zone imagée.

Une forte continuité des pores de grand diamètre est constatée sur les Figure 94b et Figure 95 de la surface jusqu'à une distance d'environ 10 nm du substrat. Tous les pores de la zone observée s'arrêtent avant la zone homogène visible à gauche sur la Figure 95, marquant une forte discontinuité de ces derniers à la frontière entre la région colonnaire et la région homogène.

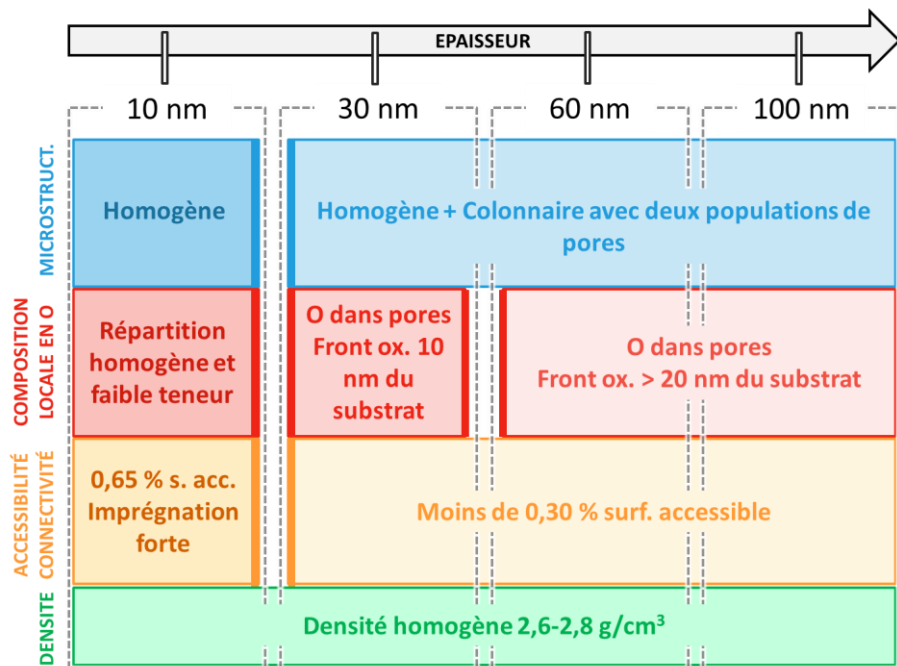
La tortuosité de ces pores de grands diamètres apparait clairement sur ces images également. D'orientation majoritairement verticale, le caractère serpentant de ces pores est mis en évidence en section transverse grâce à cette carte d'oxygène. La longueur de ces pores tortueux atteint la quasi-totalité de la couche (jusqu'à 90 nm dans le cas de la Figure 95). Cette observation permet de comprendre les faibles valeurs de longueurs de vide projetée maximales déterminées dans le sous-paragraphe 5.1.2 dans le cas des pores de grand diamètre. La longueur réelle de ces longs pores est déterminée par cette carte d'oxygène tandis que les observations en vue plane complètent cette information en donnant les longueurs maximales des portions verticales de ces pores, ainsi que leur répartition latérale.

### 5.1.6 Bilan du paragraphe

La Figure 96 résume les conclusions énoncées dans ce paragraphe suite aux caractérisations à l'échelle locale par STEM et macroscopique par EIS. Une transition entre une microstructure donnant un contraste homogène en STEM HAADF et une microstructure colonnaire s'opère entre 10 et 30 nm. Une distribution de pores de différentes longueurs semble s'étendre dans la direction de croissance de la couche (densité de pores plus importante proche de la surface). La quantification des images acquises en vue plane en STEM HAADF permet de mettre en évidence deux populations de pores : une première population constituée d'une grande densité de pores de faibles diamètres (compris entre 0.2 et 0.5 nm) et de faible longueur projetée, et une deuxième population constituée d'une faible densité de pores de plus grands diamètres dont ce dernier augmente fortement avec l'épaisseur de couche (il est compris entre 0.5 et plus de 3 nm). La région proche du substrat présentant un contraste homogène en HAADF présente une épaisseur comprise entre 10 et 13 nm et reste invariante en fonction de l'épaisseur totale déposée. La concentration locale en oxygène mesurée par EELS se montre faible et homogène dans cette région proche du substrat ; tandis qu'une oxydation préférentielle est constatée dans le reste de la couche. Le front d'oxydation semble se situer à la frontière de cette zone homogène dans le cas d'une épaisseur totale de couche de 30 nm. Pour des couches plus épaisses, le front d'oxydation se localise à une distance comprise entre 21 et 30 nm du substrat pour des couches de 60 nm et 100 nm d'épaisseur respectivement. L'augmentation de l'épaisseur de la couche entraîne donc des discontinuités des pores dans l'épaisseur. L'imprégnation de la couche par la solution électrolytique a été sondée par EIS et est plus importante dans le cas d'une couche de 10 nm en montrant une plus grande valeur de surface d'électrode accessible. Par ailleurs, il a également été montré que les pores non traversant sont distribués dans l'épaisseur de la couche (densité de pores non traversant remplis d'électrolyte plus grande proche de la surface). L'accessibilité de ces pores non traversant diminue en augmentant l'épaisseur totale de la couche.

## 5 Modification de la microstructure de la couche

Figure 96 : Bilan de la caractérisation de couches d'épaisseur variable déposées à 14  $\mu$ bar.



La Figure 97 présente des schémas résumant les conclusions émises dans ce paragraphe concernant la variation de l'épaisseur de couche déposée. Parmi les conclusions citées précédemment, la Figure 97 montre notamment la séparation entre une zone de contraste STEM HAADF homogène proche du substrat et une zone colonnaire ; cette dernière présentant la coexistence de deux populations de pores. Le diamètre et la longueur de la portion verticale des pores de grands diamètres augmentent avec l'épaisseur de couche déposée. La tortuosité observée sur les cartes d'oxygène acquises par EELS permet de compléter la représentation schématique de la Figure 82 et a également été symbolisée sur la Figure 97. La longueur des pores de grand diamètre et oxydés qui a été mise en évidence par EELS permet de relier les portions verticales déduites de l'analyse en vue plane. Par ailleurs, l'organisation en domaines des pores observés en vue plane est également représentée dans la partie supérieure de la Figure 97.

## 5.1 Variation de l'épaisseur déposée

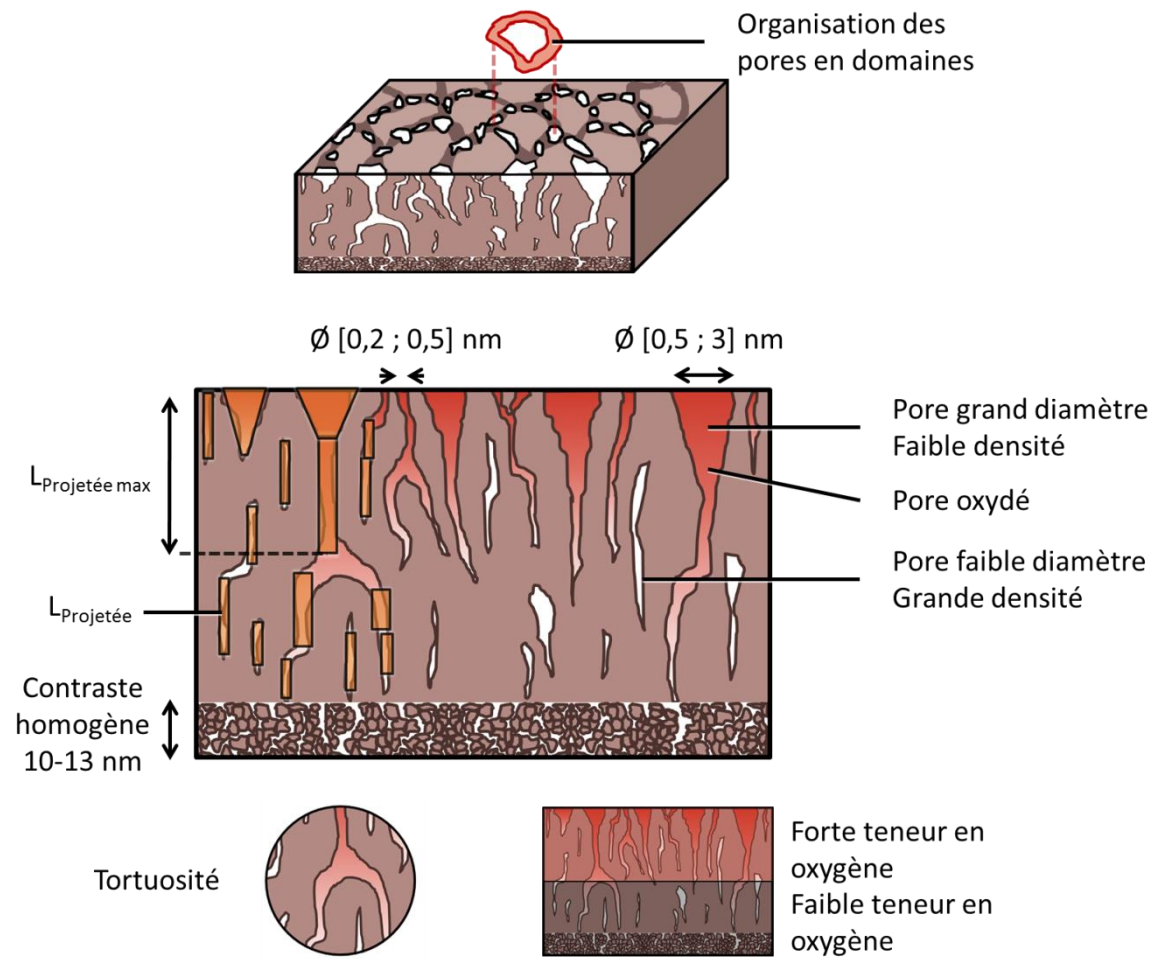


Figure 97 : Schéma reprenant les conclusions du paragraphe 5.1 à propos de la microstructure de la couche et de l'oxydation des pores.

L'imprégnation de la couche par une solution électrolytique a été représentée sur la Figure 98 en tenant compte des conclusions émises dans ce paragraphe. L'accessibilité des pores diminue en augmentant l'épaisseur totale de couche. Un écart marqué est constaté pour la surface d'électrode accessible entre la couche de 10 nm d'épaisseur et celle de 30 nm.



## 5 Modification de la microstructure de la couche

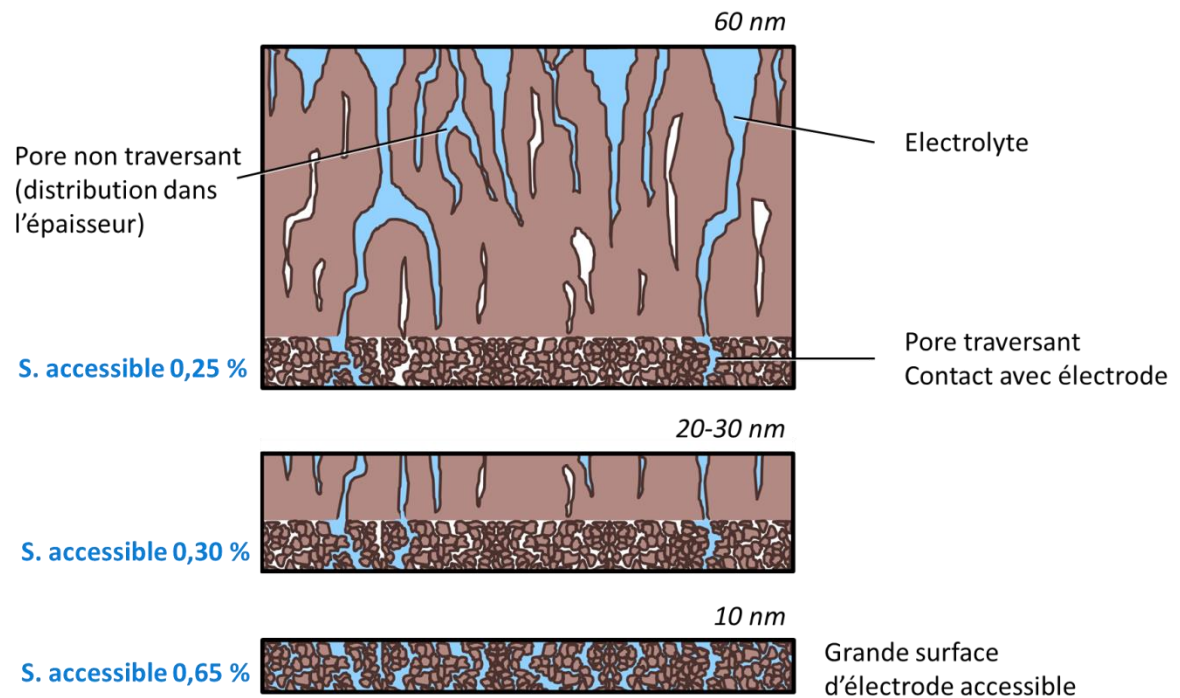


Figure 98 : Schéma résumant les conclusions émises dans le paragraphe 5.1 sur l'accessibilité des pores de la couche plongée dans une solution électrolytique pour différentes épaisseurs de couches déposées.

## 5.2 Variation de la pression de dépôt

L'autre paramètre de dépôt étudié dans ce chapitre est la pression totale dans la chambre pendant le dépôt. Ce paramètre présente un fort impact sur la densité et la morphologie de la couche lors de sa croissance par pulvérisation cathodique magnétron comme évoqué dans le chapitre 2 ([71], [81], [14]). L'énergie des espèces incidentes pendant le dépôt dépend de la pression appliquée. Une diminution de pression se traduit par une diminution du nombre de collisions entre les espèces incidentes dans le plasma, et donc par une augmentation de leur énergie incidente. L'énergie de ces espèces incidentes est responsable de leur diffusion en surface du substrat. Une diminution de la pression est alors synonyme de diminution de la rugosité de surface et de densification de la couche déposée. Le niveau de contrainte dans la couche est ainsi fortement dépendant de la valeur de pression imposée pendant le dépôt de celle-ci, pouvant induire des variations de l'ordre de 1000 MPa pour une variation de pression de quelques  $\mu\text{bar}$  à 14  $\mu\text{bar}$  dans l'équipement utilisé.

Les conditions de dépôt sont données dans le Tableau 8. Quatre valeurs de pression différentes ont été imposées : 4, 8, 12 et 14  $\mu\text{bar}$ .

Tableau 8: Paramètres utilisés pour le dépôt par pulvérisation cathodique magnétron de couches de  $\text{SiN}_x:\text{Al}$  à pression variable.

Cible	Pression ( $\mu\text{bar}$ )	Flux Ar (sccm)	Flux $\text{N}_2$ (sccm)	$\text{PN}_2$ ( $\mu\text{bar}$ )	Puissance (W)	Fréquence (kHz)	RT ( $\mu\text{s}$ )
Si :Al	4	40	90	2.78	2300	100	4
Si :Al	8	85	47	2.85	2300	100	4
Si :Al	12	160	50	2.86	2300	100	4
Si :Al	14	190	49	2.87	2300	100	4

L'objectif de ce paragraphe est de comparer les morphologies de couche obtenues pour cette gamme de pression de travail. La couche de  $\text{SiN}_x:\text{Al}$  déposée à 14  $\mu\text{bar}$  a déjà été étudiée car c'est la pression à appliquer pour réaliser la couche dite « représentative ». Par ailleurs, le paragraphe précédent rassemble l'étude de l'impact de l'épaisseur totale (de 10 à 100 nm) pour des couches également déposées à 14  $\mu\text{bar}$ . Il a été montré que la nanostructure de la couche et la

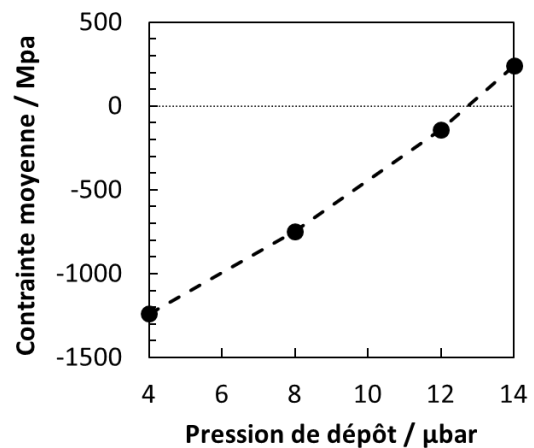
## 5 Modification de la microstructure de la couche

connectivité des pores évoluent avec son épaisseur. Cette comparaison des morphologies obtenues en fonction de la pression de dépôt est donc réalisée pour plusieurs valeurs d'épaisseurs de couches à chaque valeur de pression afin de comparer également les propriétés de connectivités des pores et d'évolution dans l'épaisseur.

### 5.2.1 Impact d'une variation de la pression de dépôt sur les contraintes intrinsèque de la couche

Afin de comparer l'évolution des contraintes intrinsèques des couches en fonction de la pression de dépôt, des mesures de courbures avant et après dépôt sur wafer de silicium ont été entreprises par profilométrie. Le principe de cette mesure a été détaillé dans le sous-paragraphe 2.5.5. La Figure 99 présente le résultat de ces mesures en fonction de la pression de dépôt.

Figure 99 : Evolution de la contrainte moyenne d'une couche de 30 nm d'épaisseur (moyenne sur deux mesures dans des directions orthogonales du substrat) en fonction de la pression de dépôt.



La contrainte intrinsèque de la couche augmente avec la pression de dépôt. Ces couches de 30 nm d'épaisseur sont en compression pour une pression de dépôt inférieure à 12  $\mu\text{bar}$  puis en tension lors du dépôt réalisé à 14  $\mu\text{bar}$ . Prises en valeur absolue, ces valeurs de contraintes intrinsèques montrent une valeur maximale pour la couche déposée à une pression de 4  $\mu\text{bar}$ .

### 5.2.2 Etude par microscopie électronique en transmission

Trois couches de 60 nm d'épaisseurs ont été déposées à 4, 8 et 14  $\mu\text{bar}$  sur wafer de silicium. La microstructure de la couche déposée à 12  $\mu\text{bar}$  s'étant avérée très similaire de celle déposée à 14  $\mu\text{bar}$ , le choix s'est porté sur la valeur de pression maximale de 14  $\mu\text{bar}$  dans cette

étude. Des lames minces ont été préparées FIB selon le protocole décrit en 2.4 avant d'être observées par STEM HAADF à 100 kV (Figure 100).

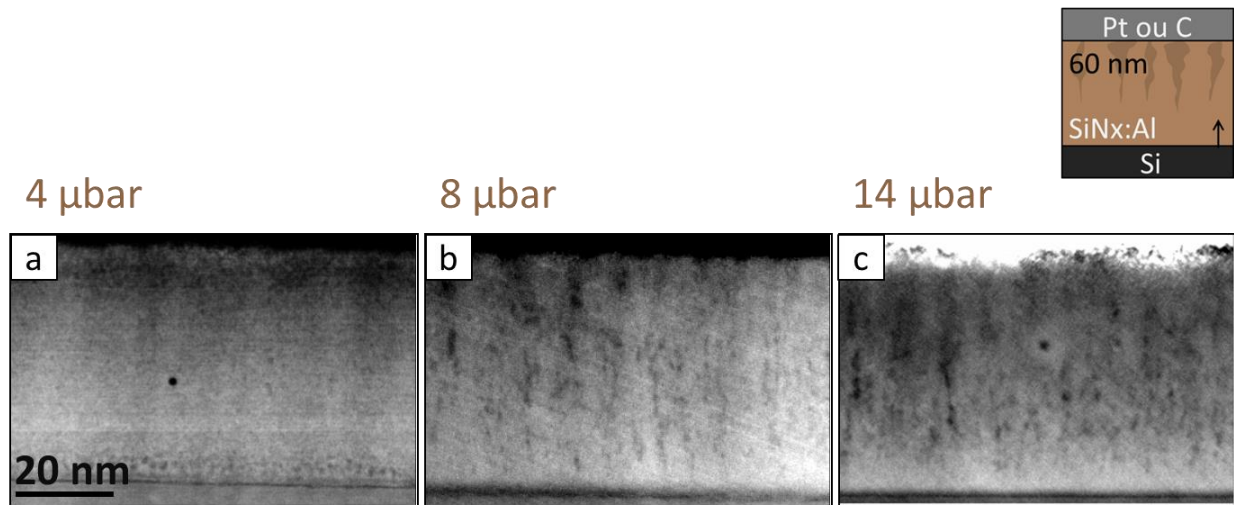


Figure 100 : Images acquises en STEM HAADF à 100 kV de lames minces préparées par FIB à partir de couches de nitrure de silicium de 60 nm d'épaisseur déposées à pression totale variable :  
a. dépôt à 4  $\mu\text{bar}$ . b. dépôt à 8  $\mu\text{bar}$ . c. dépôt à 14  $\mu\text{bar}$ .

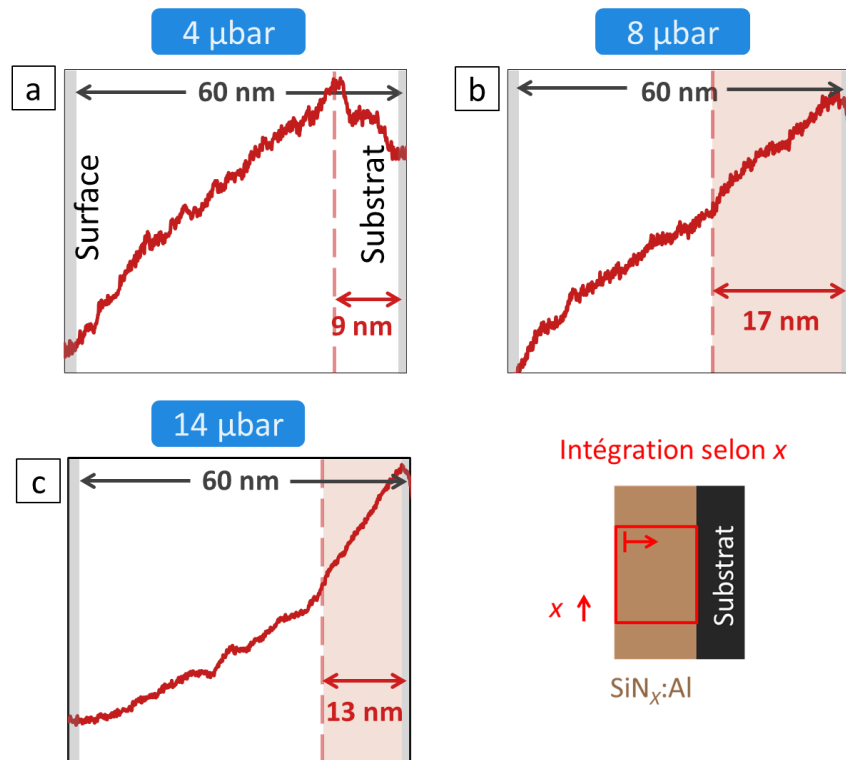
Les Figure 100b et c présentent une structure colonnaire sur une majorité de l'épaisseur de la couche et une zone plus homogène proche du substrat. L'épaisseur de cette zone homogène, mesurée à environ 10 nm dans le cas de la couche déposée à 14  $\mu\text{bar}$ , semble de même épaisseur dans le cas du dépôt à 8  $\mu\text{bar}$ . Le diamètre des pores semble qualitativement augmenter avec l'épaisseur de couche. L'analyse des cartes d'épaisseur projetée permettra de quantifier l'évolution du diamètre des pores dans l'épaisseur pour ces deux valeurs de pression. Des différences sont également relevées dans la zone homogène proche du substrat. La densité de pores dans cette zone semble en effet plus élevée à 8  $\mu\text{bar}$  qu'à 14  $\mu\text{bar}$  de pression totale.

La comparaison des images acquises en STEM HAADF (Figure 100) montre des divergences de morphologie de pores entre 4  $\mu\text{bar}$  et les deux autres valeurs de pression.

La comparaison des Figure 101b et c montre une rupture de pente moins marquée dans le profil d'intensité en fonction de la profondeur dans le cas de la couche déposée à 8  $\mu\text{bar}$  que pour celle déposée à 14  $\mu\text{bar}$ , confirmant le caractère plus homogène du dépôt à 8  $\mu\text{bar}$  par rapport à celui réalisé à 14  $\mu\text{bar}$ .

## 5 Modification de la microstructure de la couche

Figure 101 : Profils d'intégration représentés en fonction de la profondeur (surface à gauche et substrat à droite) pour différentes valeurs de pression de dépôt : a. 4  $\mu\text{bar}$ . b. 8  $\mu\text{bar}$ . c. 14  $\mu\text{bar}$ .



La structure de la couche déposée à 4  $\mu\text{bar}$  présente un contraste plus faible sur l'observation HAADF donnée dans la Figure 100a. Des inhomogénéités (de formes ponctuelles) sont toutefois visibles dans les régions proches du substrat ou de la surface. La région proche du substrat présentant ces inhomogénéités est visible sur le profil d'intensité intégrée sur la Figure 101a. L'épaisseur de ces régions de porosité plus hétérogène fait environ 9 nm d'épaisseur. La densité semble donc décroître dans cette région proche du substrat à 4  $\mu\text{bar}$ .

Afin de quantifier le diamètre des pores longitudinaux et d'investiguer l'impact d'une variation de pression sur la distribution en diamètres de ces pores, des observations en vue de face ont été réalisées par STEM HAADF à 100 kV sur des couches de 30 nm d'épaisseur. Cette valeur d'épaisseur a été choisie afin de comparer les observations au cas de la couche « représentative » de même épaisseur. Un exemple de ces observations pour chaque pression est donné à la Figure 102. Une barre d'échelle compare les variations relatives d'intensité au sein de chaque image en unités arbitraires.

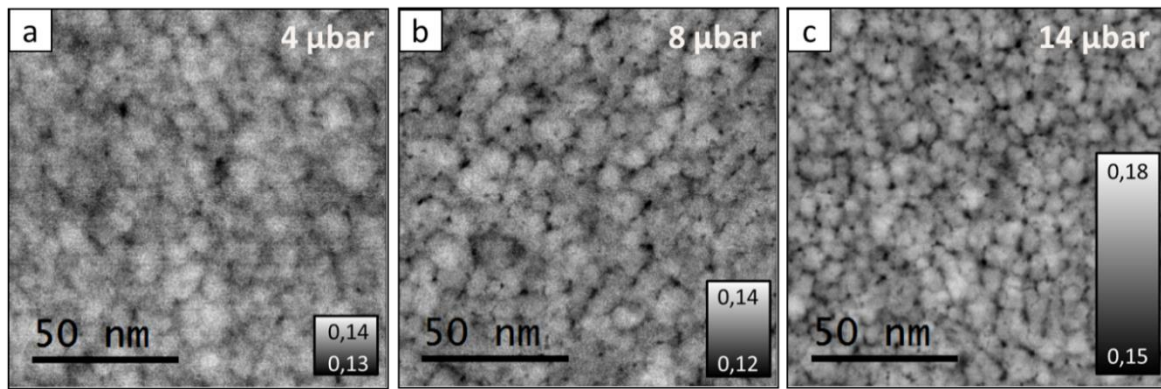


Figure 102 : Images acquises en STEM HAADF à 100 kV de couches de nitrure de silicium de 30 nm d'épaisseur déposées à pression totale variable sur membrane : a. dépôt à 4  $\mu\text{bar}$ . b. dépôt à 8  $\mu\text{bar}$ . c. dépôt à 14  $\mu\text{bar}$ . L'échelle en intensité est intégrée à chaque image.

Le diamètre des domaines délimités par les pores semblent légèrement diminuer en augmentant la pression de dépôt. En effet, le diamètre moyen de ces domaines est de l'ordre de 12 nm, 10 nm et 7 nm pour les couches déposées à 4  $\mu\text{bar}$ , 8  $\mu\text{bar}$  et 14  $\mu\text{bar}$  respectivement. Par ailleurs, la taille des pores correspondant aux teintes de gris les plus foncés (plus grandes longueurs projetées) semble qualitativement semblable entre ces trois valeurs de pression différentes.

Les observations ont été réalisées dans des conditions semblables. Toutefois, la projection en vue de face donne un meilleur contraste pour les valeurs de 8 et 14  $\mu\text{bar}$  que pour la valeur de 4  $\mu\text{bar}$ . Cela peut s'expliquer par la faible longueur projetée des objets imagés dans le cas de la plus faible valeur de pression. Le contraste a été ajusté afin de comparer qualitativement la taille des pores dans chaque image. L'analyse quantitative, analogue de celle réalisée à 14  $\mu\text{bar}$  dans le paragraphe 5.1, est réalisée à partir des cartes d'épaisseur projetée et permet de comparer des valeurs quantitatives de longueurs de vide projeté et de diamètre de pores. Cette analyse est présentée en Figure 103. Les histogrammes de diamètre de pores sont représentés pour une gamme donnée de longueur de vide projetée. La limite inférieure de cette gamme de longueur projetée est fixée par un seuil en niveau de gris permettant une bonne détection des pores. La limite supérieure est déterminée par la plus grande portion verticale de pore comprise dans l'image analysée.

## 5 Modification de la microstructure de la couche

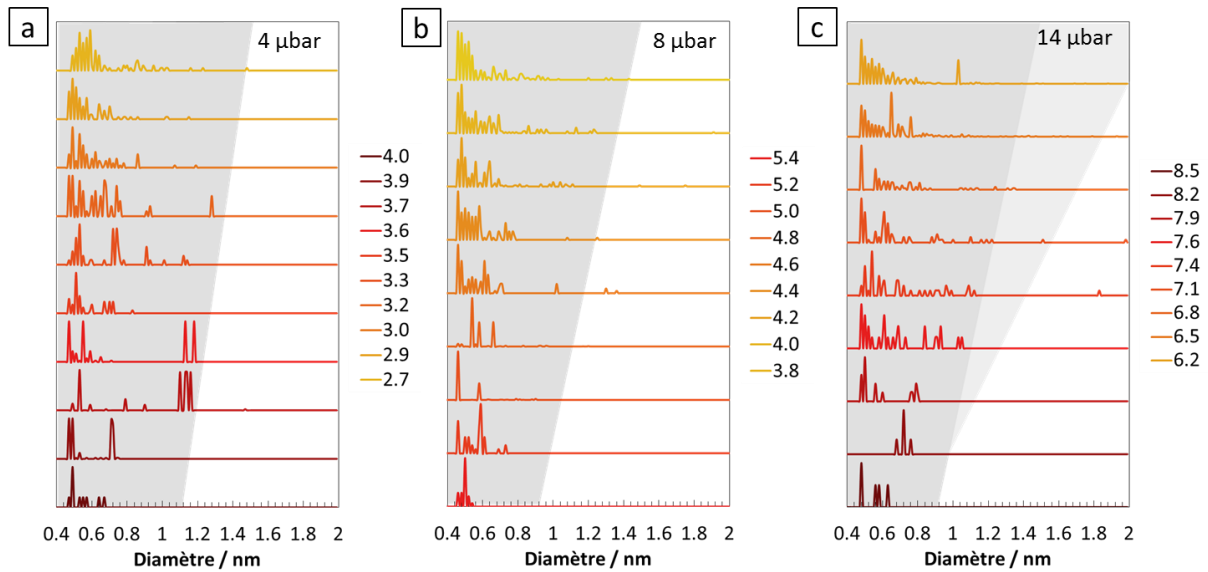


Figure 103 : Histogrammes de diamètres de pores normalisés tracés pour plusieurs longueurs de vide projeté pour trois pressions de dépôt de couche de SiN<sub>x</sub>:Al de 30 nm d'épaisseur. a. 4 μbar. b. 8 μbar. c. 14 μbar.

La longueur de vide projetée maximale détectée augmente avec la pression de dépôt, surtout entre 8 et 14 μbar, ce qui traduit une plus grande population de pores verticaux plus longs. Pour chaque valeur de pression de dépôt, ces histogrammes de diamètres de pores semblent centrés sur des faibles valeurs de diamètre. Seuls quelques pores visibles à plus haute pression présentent un diamètre important qui augmente en se déplaçant du substrat vers la surface.

Afin de comparer l'évolution de la densité totale de pores dans l'épaisseur en fonction de la pression de dépôt, la densité de pores détectés a été tracée en fonction de la longueur de vide projetée pour les trois valeurs de pression de 4, 8 et 14 μbar (Figure 104a). L'augmentation de la longueur de vide projetée est confirmée dans cette représentation, avec le décalage des courbes vers des valeurs plus importantes. Par ailleurs, la densité de pores détectés dans la couche augmente fortement pour une longueur de vide projetée donnée (ou une longueur de pore donnée dans le cas d'un pore unique dans l'épaisseur) dans la gamme étudiée.

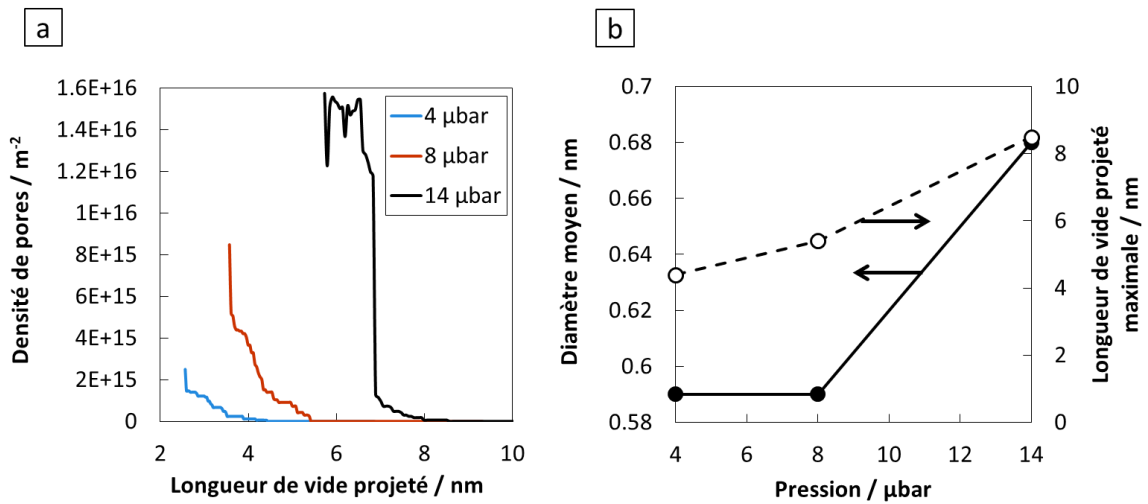


Figure 104 : a. Evolution de la densité de pores détectés en fonction de la longueur de vide projetée pour les trois valeurs de pression de dépôt de 4, 8 et 14 µbar. b. Tracé du diamètre moyen (trait plein) et de la longueur de vide projetée maximale détectée (trait pointillé) en fonction de la pression de dépôt.

Il semble donc qu'une couche déposée à 4 µbar admette une grande majorité de pores de longueurs projetées inférieures ou égales à 2.5 nm. Pour les deux autres pressions (8 et 14 µbar), la majorité des pores correspond à des longueurs projetées inférieures à 4 et 7 nm respectivement.

La Figure 104b montre l'évolution du diamètre moyen des pores et de la longueur de vide projetée maximale pour les trois valeurs de pression. Le diamètre moyen varie peu entre les couches déposées à 4 et 8 µbar de pression totale, tandis que la couche déposée à 14 µbar se distingue avec une moyenne nettement supérieure (de l'ordre de 15%). La longueur maximale de vide détectée augmente également avec la pression de dépôt en passant de 4.5 à 8.5 nm.

La pression de dépôt modifie donc fortement la microstructure de la couche en agissant sur plusieurs aspects de la porosité observée. Le dépôt de la couche à 4 µbar présente un contraste homogène en HAADF avec des pores de faibles diamètres et de faibles portions verticales maximales (0.59 nm et 4.5 nm respectivement). Les dépôts à 8 et 14 µbar montrent une séparation en une zone de contraste homogène et une zone de morphologie colonnaire. La frontière entre ces deux zones est moins visible dans le cas du dépôt à 8 µbar que pour celui réalisé à 14 µbar. La longueur maximale des portions verticales augmente de 5.5 nm à 8.5 nm en passant de 8 à 14 µbar. Le diamètre moyen des pores augmente également de 0.59 à 0.68 nm. Une variation de la



## 5 Modification de la microstructure de la couche

répartition des pores est à aussi à noter avec une diminution du diamètre moyen des domaines délimités par les pores de 12 à 7 nm en augmentant la pression de 4 à 14  $\mu\text{bar}$ .

### 5.2.3 Etude par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

Une analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique de l'influence des trois valeurs de pression de 4, 8 et 14  $\mu\text{bar}$  sur la description macroscopique de la porosité de la couche a été réalisée. Plusieurs épaisseurs de couches (de 10 nm à 100 nm) ont été mesurées pour chaque valeur de pression de dépôt (4, 8 et 14  $\mu\text{bar}$ ) afin de pouvoir décrire l'évolution de la connectivité des pores dans l'épaisseur en fonction de la pression de dépôt. En effet, les variations de surface accessible en fond de pores traversant et les valeurs de résistivité effective mesurées renseignent sur l'imprégnation de l'électrolyte dans les différentes épaisseurs de couches mesurées.

#### Evolution des spectres d'impédance avec la pression de dépôt

Les conditions de mesure sont identiques à celles présentées dans le sous-paragraphe 4.2.1. Les données d'impédance sont acquises en mode potentiostat dans une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 0,5 M et correspondent bien à un régime stationnaire. Les représentations de Bode du module et de la phase de l'impédance en fonction de la fréquence pour chaque condition sont données en Figure 105.

Les modules correspondant aux pressions de dépôt de 8 et 14  $\mu\text{bar}$  sont dans le même ordre de grandeur. Une augmentation de ce dernier en diminuant la pression de 14 à 8  $\mu\text{bar}$  est constatée. L'évolution de la phase est également similaire entre 8 et 14  $\mu\text{bar}$ . Le comportement de la phase en moyennes fréquences présente une faible diminution. Des divergences sont relevées entre les signaux obtenus pour la couche déposée à 4  $\mu\text{bar}$  et les deux autres valeurs de pression (Figure 105b et c). Le module correspondant aux couches déposées à 4  $\mu\text{bar}$  (30 et 60 nm) apparaît un ordre de grandeur plus faible que les deux précédents. Par ailleurs, l'évolution de la phase à 4  $\mu\text{bar}$  diffère largement de celle décrite pour 8 et 14  $\mu\text{bar}$ . La Figure 105b laisse apparaître deux constantes de temps distinctes sur le signal de phase de l'impédance de la couche déposée à 4  $\mu\text{bar}$ , correspondant à des fréquences de quelques mHz et quelques kHz respectivement. La diminution de la phase en diminuant la fréquence visible sur cette courbe pour 4  $\mu\text{bar}$  de pression n'a pas été observée pour les deux valeurs de plus haute pression. Par ailleurs, un plateau est visible en moyennes fréquence (entre 1 et 100 Hz). La Figure 105c présente une troisième constante de

temps supplémentaire correspondant à une fréquence d'environ 10 Hz sur le signal de phase de la couche déposée à 4  $\mu\text{bar}$ .

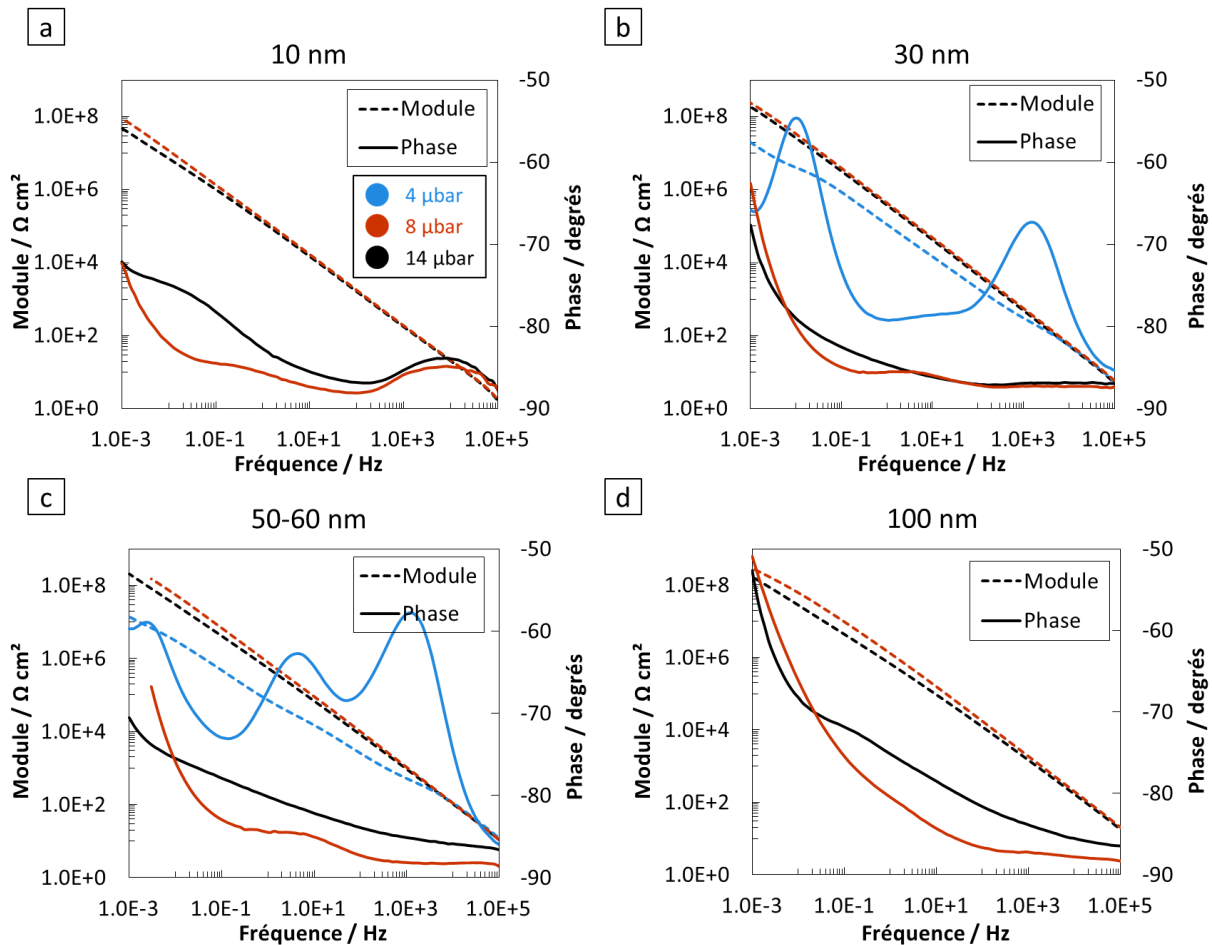


Figure 105 : Représentation de Bode (module en trait pointillé et phase en trait plein en fonction de la fréquence) des mesures d'impédance effectuées sur des couches de pression de dépôt et épaisseur variables. Les traits bleus, orange et noir correspondent aux pressions de dépôt de 4, 8 et 14  $\mu\text{bar}$  respectivement. a. Epaisseur de 10 nm. b. 30 nm. c. 50 nm à 8  $\mu\text{bar}$  et 60 nm à 4  $\mu\text{bar}$  et 14  $\mu\text{bar}$ . d. 100 nm.

Ces données permettent d'affirmer la relative similarité entre les couches déposées à 8 et 14  $\mu\text{bar}$  du point de vue de leur impédance électrochimique ; tandis que les mesures réalisées sur la couche déposée à 4  $\mu\text{bar}$  diffèrent très largement de celles obtenues pour les deux autres valeurs de pression, aussi bien pour 30 nm que pour 60 nm d'épaisseur.

La démarche d'analyse correspond à celle décrite dans le chapitre 3 et s'appuie sur une modélisation des impédances mesurées par un circuit électrique équivalent. Les grandes

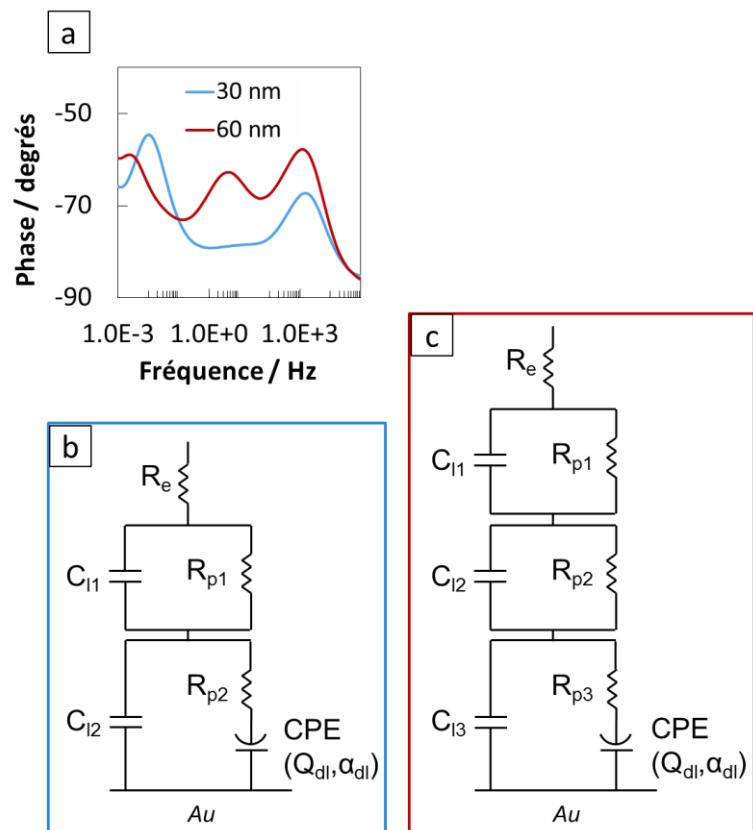
## 5 Modification de la microstructure de la couche

différences de comportement relevées à 4  $\mu\text{bar}$  en comparaison avec les deux autres valeurs de pression induisent de séparer en deux modélisations et analyses distinctes la couche déposée à 4  $\mu\text{bar}$  et les couches déposées à plus haute pression.

### Modélisation de l'impédance des couches déposées à 4 $\mu\text{bar}$

Afin de mieux appréhender la porosité de ces couches et la connectivité des pores, il est nécessaire de modéliser ces impédances par des circuits électriques équivalents. Le modèle utilisé est identique pour les couches déposées à 8 et 14  $\mu\text{bar}$  mais diffère dans le cas des couches déposées à 4  $\mu\text{bar}$  pour tenir compte des constantes de temps décrites précédemment. La Figure 106 présente les deux modèles utilisés pour la modélisation des constantes de temps visibles sur les Figure 105b et c. Contrairement aux couches déposées à plus hautes pressions, ces modèles ne s'appuient pas sur les observations STEM car le contraste est homogène dans le cas de ces couches déposées à 4  $\mu\text{bar}$ .

Figure 106 : a. Représentation de Bode de la phase en fonction de la fréquence pour deux couches de  $\text{SiN}_x:\text{Al}$  déposées à 4  $\mu\text{bar}$  d'épaisseur 30 nm et 60 nm (en trait bleu et rouge respectivement). b. Modèle équivalent utilisé pour la modélisation de l'impédance de la couche de 30 nm déposée à 4  $\mu\text{bar}$ . c. Modèle équivalent utilisé pour la modélisation de l'impédance de la couche de 60 nm déposée à 4  $\mu\text{bar}$ .



Des résistances  $R_{p1}$ ,  $R_{p2}$  et  $R_{p3}$  correspondant au passage des ions de l'électrolyte dans les pores sont mises en parallèle avec des capacités parfaites. Dans la démarche de construction du modèle d'impédance, des éléments à phase constante (CPE) ont été utilisés en premier lieu pour la

régression des données, à la place des capacités  $C_{I1}$ ,  $C_{I2}$ ,  $C_{I3}$ , afin de modéliser d'éventuelles distributions de constante de temps s'écartant d'une valeur idéale unique de constante de temps. Après régression, des valeurs de  $\alpha$  égales à 1 ont été obtenues pour chacun de ces CPE. Ainsi, des pures capacités ont été utilisées dans le modèle en remplacement de ces CPE. L'utilisation de capacités parfaites dans les modèles en lieu et place de modèles d'impédance plus complexes ou d'éléments à phase constante permet de diminuer le nombre de paramètres d'ajustement. Par ailleurs, des capacités parfaites s'interprètent aisément dans ce cas comme la présence d'une couche non imprégnée d'électrolyte. Il est également important de noter que la résistance de la couche est considérée comme présentant une valeur élevée en comparaison avec celle de la résistance de pore traversant : son impédance en parallèle peut donc être négligée. Comme dans le modèle utilisé à plus haute pression, la double couche électrique en fond de pore est modélisée par un élément à phase constante. En passant de 30 nm à 60 nm de couche déposée à 4  $\mu$ bar de pression, le modèle proposé est complété par une troisième boucle en série avec le circuit utilisé pour la modélisation des 30 nm supérieurs de la couche. L'ajout de cette boucle est motivé par la constante de temps supplémentaire visible sur la phase de l'impédance de la couche de 60 nm (Figure 106a).

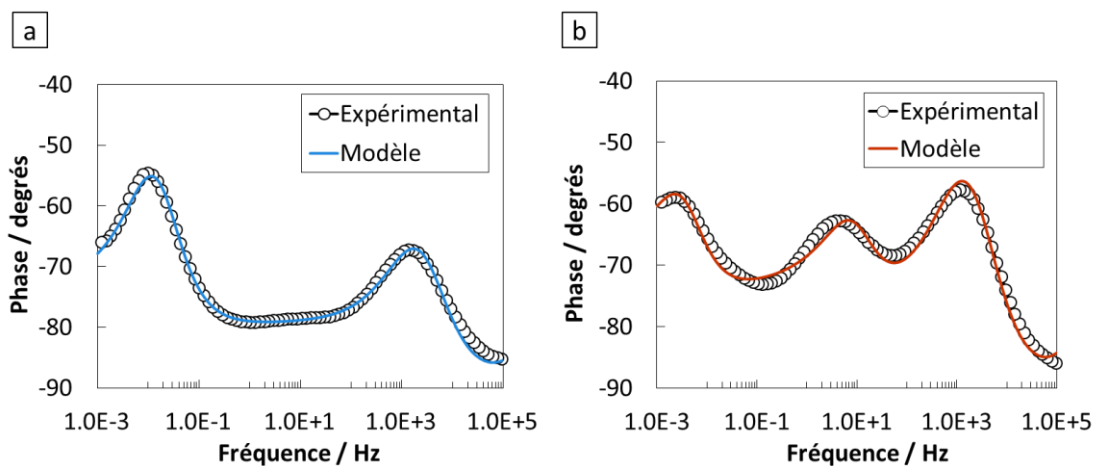


Figure 107 : Représentation de la phase en fonction de la fréquence pour les impédances mesurées (en cercles blancs) et les impédances modélisées obtenues à partir de l'ajustement des modèles de la Figure 106 dans le cas des deux couches déposées à 4  $\mu$ bar de 30 et 60 nm. a. Epaisseur de 30 nm  
b. Epaisseur de 60 nm.

La Figure 107 présente la superposition des courbes de phases mesurées expérimentalement sur les couches de 30 et 60 nm et des modélisations obtenues à partir des deux

## 5 Modification de la microstructure de la couche

modèles de la Figure 106. Un bon accord est obtenu pour les deux épaisseurs de couche, avec en particulier une bonne représentation des différentes constantes de temps isolées. Le Tableau 9 présente les résultats de l'ajustement des paramètres ayant permis d'obtenir ces modélisations. La proximité des valeurs de  $\chi^2$  avec l'unité confirme le bon ajustement, constaté visuellement, des deux modèles sur les données expérimentales.

Tableau 9: Paramètres de la régression des données expérimentales d'impédance par les modèles électriques équivalents de la Figure 106

Epaisseur nm	$R_e$ $\Omega cm^2$	$Q_{dl}$ $\Omega^{-1} cm^{-2} s^\alpha$	$\alpha_{dl}$	$R_{p1}$ $\Omega cm^2$	$C_{l1}$ $F cm^{-2}$	$R_{p2}$ $\Omega cm^2$	$C_{l2}$ $F cm^{-2}$	$R_{p3}$ $\Omega cm^2$	$C_{l3}$ $F cm^{-2}$	$\chi^2$
30	49.2	$2.9 \cdot 10^{-6}$	0.79	$1.6 \cdot 10^6$	$3.8 \cdot 10^{-6}$	$2.1 \cdot 10^2$	$2.9 \cdot 10^{-7}$	-	-	1.9
60	46.3	$3.8 \cdot 10^{-6}$	0.75	$2.2 \cdot 10^6$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$4.7 \cdot 10^3$	$2.9 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^2$	$1.4 \cdot 10^{-7}$	3.7

Afin de quantifier la surface d'électrode accessible en fond de pores, la formule de Brug a été appliquée avec les valeurs des paramètres  $R_{p2}$  et  $Q_{dl}$  dans le cas de la couche de 30 nm et les valeurs des paramètres  $R_{p3}$  et  $Q_{dl}$  dans le cas de la couche de 60 nm (voir sous-paragraphe 4.3.2). La capacité équivalente obtenue a été comparée à celle correspondant à l'électrode seule (en absence de nitrure de silicium). La surface d'électrode accessible ainsi déterminée est de 4,6 % et 4,9 % dans les cas respectifs de la couche de 30 et 60 nm. Ces valeurs sont plus élevées d'un facteur 20 en comparaison du dépôt de la couche de SiNx :Al « représentative ». La pénétration de l'électrolyte dans la couche jusqu'au substrat est donc nettement plus élevée pour ces couches déposées à 4  $\mu$ bar que dans le cas du dépôt à 14  $\mu$ bar. Par ailleurs, ces deux valeurs (4,6 % et 4,9 %) sont très proches et témoignent d'une accessibilité au substrat identique dans le cas d'une augmentation de l'épaisseur de ces couches déposées à basse pression de 30 à 60 nm.

Les capacités parfaites déterminées par modélisation permettent de définir des épaisseurs de régions de la couche non imprégnées de l'électrolyte. Chaque constante de temps décrite sur les courbes d'impédance correspond à une région de la couche d'épaisseur donnée. Cette interprétation nécessite la connaissance de la permittivité de la couche. Une analyse des données d'impédance sous forme de capacité complexe (représentation Cole-Cole) a permis de déterminer la permittivité relative des couches (voir sous-paragraphe 4.1.3). Des valeurs de 9.15 et 8.8 ont été obtenues pour les couches de 30 nm et 60 nm respectivement. La Figure 108 présente schématiquement les régions de différentes épaisseurs obtenues à partir de la permittivité relative des couches et des valeurs des capacités  $C_{l1}$ ,  $C_{l2}$  et  $C_{l3}$ .

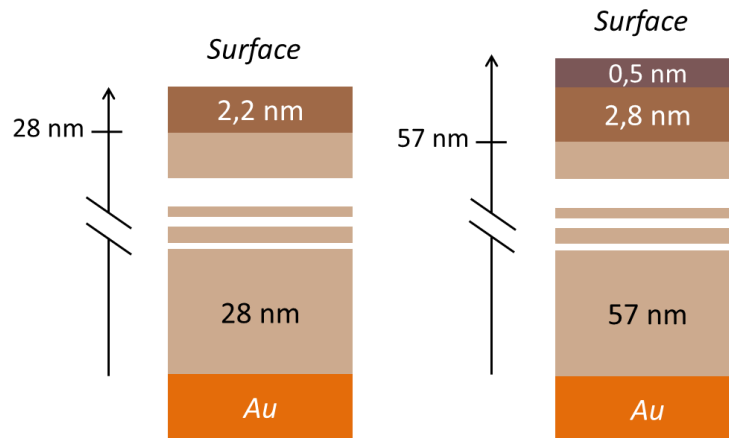


Figure 108 : Schéma représentant les différentes régions discriminées dans les couches déposées à 4  $\mu\text{bar}$  à partir des valeurs des capacités  $C_{l1}$ ,  $C_{l2}$  et  $C_{l3}$  obtenues par ajustement. A gauche : cas de la couche de 30 nm d'épaisseur. A droite : cas de la couche de 60 nm d'épaisseur.

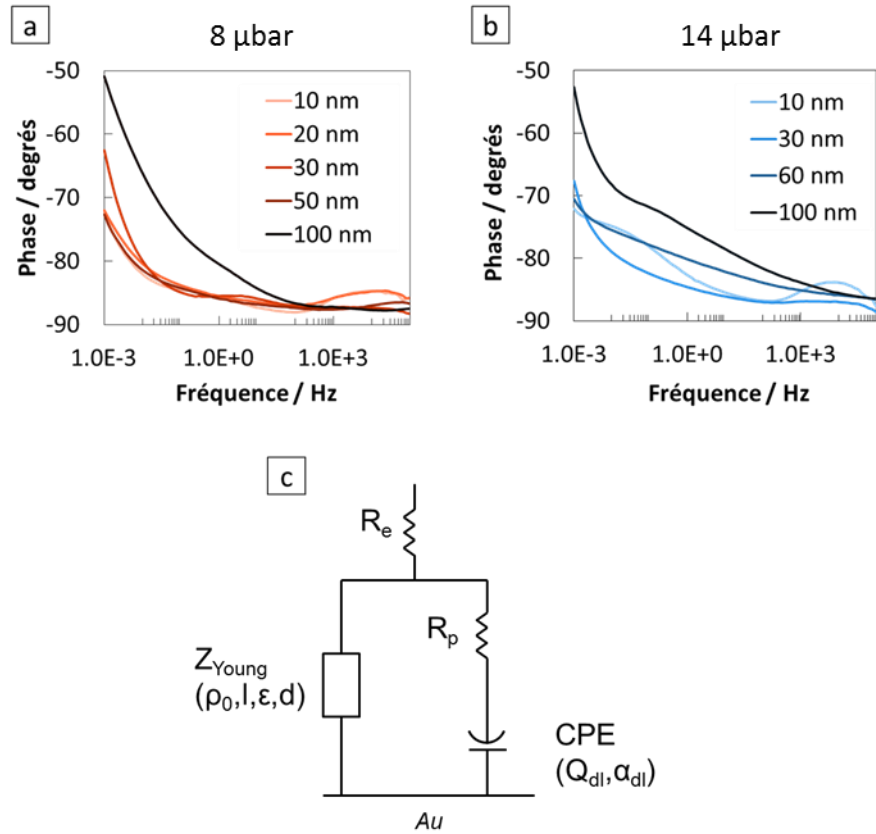
Les valeurs d'épaisseur des couches supérieures paraissent faibles et sont du même ordre de grandeur que la rugosité de la couche (environ 2 nm d'amplitude maximale). Ces fines couches de surface peuvent correspondre à la couche d'oxydation formée après dépôt sur le nitrure de silicium. La surface de la couche observée par STEM-HAADF présente qualitativement des hétérogénéités (Figure 100) dans une zone proche de la surface. Les couches supérieures mises en évidence par EIS peuvent correspondre à ces hétérogénéités proches de la surface.

### Modélisation de l'impédance des couches déposées à 8 et 14 $\mu\text{bar}$

La similarité du comportement de l'impédance entre les couches déposées à 8 et 14  $\mu\text{bar}$  permet d'utiliser le même modèle (Figure 109) pour l'ajustement des paramètres sur les courbes expérimentales que celui utilisé pour la modélisation de la couche « représentative » (chapitre 3).

## 5 Modification de la microstructure de la couche

Figure 109 : a. Représentation de Bode de la phase pour plusieurs épaisseurs de couches déposées à 8  $\mu\text{bar}$ . b. Représentation de Bode de la phase pour plusieurs épaisseurs de couches déposées à 14  $\mu\text{bar}$ . c. Modèle utilisé pour la régression.



Le Tableau 10 donne les paramètres du modèle après ajustement aux impédances mesurées sur les couches déposées à 8  $\mu\text{bar}$  de différentes épaisseurs. L'ajustement des couches déposées à 14  $\mu\text{bar}$  a été réalisé dans le sous-paragraphe 5.1.4.

Tableau 10: Paramètres de la régression des données expérimentales d'impédance mesurées sur les couches déposées à 8  $\mu\text{bar}$  par le modèle électrique équivalent de la Figure 63 (la couche de 60 nm d'épaisseur a été remplacée par une couche de 50 nm : régression a été réalisée sur un jeu de données différent)

Epaisseur <i>nm</i>	$\epsilon$	$R_e$ $\Omega\text{cm}^2$	$Q_{dl}$ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^\alpha$	$\alpha_{dl}$	$R_p$ $\Omega\text{cm}^2$	$\rho_0$ $\Omega\text{cm}$	$l$ <i>cm</i>	$\chi^2$
<b>10</b>	8.0	37	$4.40 \cdot 10^{-7}$	0.870	190	$4.20 \cdot 10^{15}$	$2.50 \cdot 10^{-7}$	2.0
-	-	-	$\pm 0.01 \cdot 10^{-7}$	$\pm 0.001$	$\pm 8$	$\pm 0.07 \cdot 10^{15}$	$\pm 0.02 \cdot 10^{-7}$	-
<b>20</b>	15	40	$4.50 \cdot 10^{-7}$	0.850	300	$4.20 \cdot 10^{15}$	$3.80 \cdot 10^{-7}$	0.45
-	-	-	$\pm 0.01 \cdot 10^{-7}$	$\pm 0.001$	$\pm 10$	$\pm 0.08 \cdot 10^{15}$	$\pm 0.04 \cdot 10^{-7}$	-
<b>30</b>	8.7	57	$1.40 \cdot 10^{-7}$	0.840	$1.50 \cdot 10^3$	$5.40 \cdot 10^{14}$	$1.70 \cdot 10^{-6}$	1.0
-	-	-	$\pm 0.01 \cdot 10^{-7}$	$\pm 0.001$	$\pm 0.04 \cdot 10^3$	$\pm 0.06 \cdot 10^{14}$	$\pm 0.01 \cdot 10^{-6}$	-
<b>50</b>	7.9	47	$7.50 \cdot 10^{-8}$	0.830	$1.10 \cdot 10^3$	$1.00 \cdot 10^{15}$	$4.40 \cdot 10^{-6}$	0.50
-	-	-	$\pm 0.01 \cdot 10^{-8}$	$\pm 0.001$	$\pm 0.06 \cdot 10^3$	$\pm 0.03 \cdot 10^{15}$	$\pm 0.26 \cdot 10^{-6}$	-
<b>100</b>	9.1	40	$7.60 \cdot 10^{-8}$	0.720	$7.20 \cdot 10^3$	$2.60 \cdot 10^{14}$	$3.20 \cdot 10^{-6}$	0.89
-	-	-	$\pm 0.02 \cdot 10^{-8}$	$\pm 0.001$	$\pm 0.54 \cdot 10^3$	$\pm 0.05 \cdot 10^{14}$	$\pm 0.08 \cdot 10^{-6}$	-

Un bon ajustement est obtenu entre la mesure et la modélisation pour toutes les épaisseurs de couches déposées à 8  $\mu\text{bar}$ . Les paramètres d'ajustements du modèle permettent de comparer la porosité des couches déposées à 8 et 14  $\mu\text{bar}$ , en séparant l'analyse de la porosité non traversante et traversante.

Le tracé des profils de résistivités directement obtenus à partir de l'impédance de Young fournit une comparaison de la connectivité des pores en fonction de la pression de dépôt. Le tracé des profils de résistivité normalisés en fonction de la distance au substrat est présenté en Figure 110 pour plusieurs épaisseurs totales de couches.

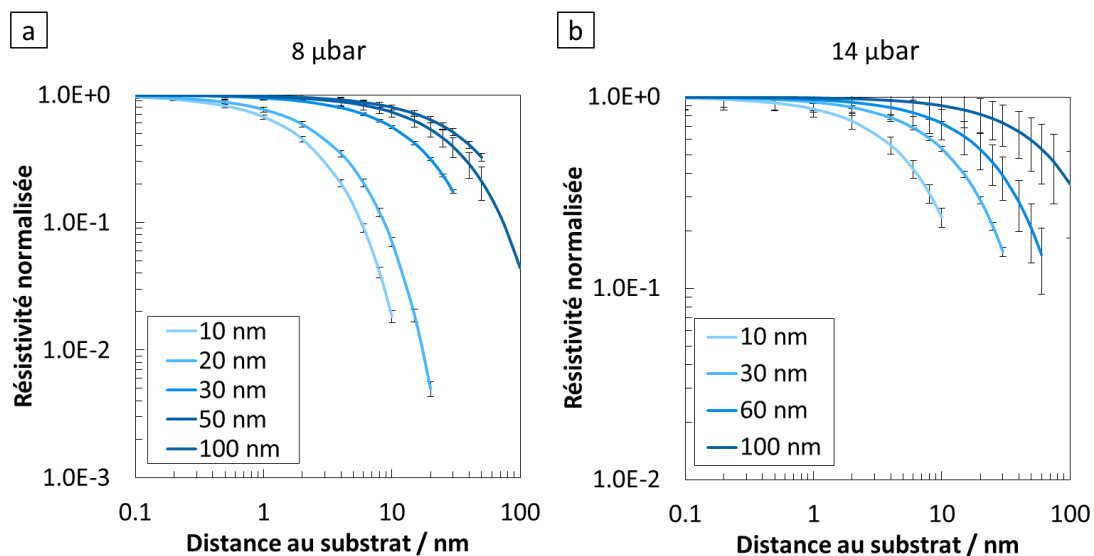


Figure 110 : Profils de résistivités normalisés représentés en fonction de la distance au substrat pour plusieurs épaisseurs de couches déposées à 8 et 14  $\mu\text{bar}$ . a. Couche déposée à 8  $\mu\text{bar}$ . b. Couche déposée à 14  $\mu\text{bar}$ .

La diminution de la résistivité avec la distance au substrat est observée dans chaque cas et est liée à l'imprégnation des ions de l'électrolyte dans les pores non traversant. En effet, le remplissage de certains pores non traversant de la couche à une profondeur donnée entraîne une diminution de la résistivité apparente à cette profondeur. La capacité de la solution à imprégner les pores non traversant est donc étudiée à travers ces profils de résistivité.

La Figure 110a compare ces profils de résistivité en fonction de l'épaisseur de couche entre 10 et 100 nm. Les courbes correspondant aux épaisseurs de 30 à 100 nm sont assez proches entre elles, ainsi que les deux courbes à 10 et 20 nm. Pour une distance au substrat donnée, un écart



## 5 Modification de la microstructure de la couche

important est constaté dans le cas de ce dépôt à 8  $\mu\text{bar}$  entre les profils correspondant aux couches de faibles épaisseurs (10 et 20 nm) et les couches de plus grandes épaisseurs. Du point de vue d'un ion de l'électrolyte, la pénétration dans la couche à une profondeur donnée est donc relativement similaire en comparant des couches de 30, 60 et 100 nm ; mais est grandement facilitée dans le cas d'une couche de 20 nm comparativement à une couche de 30 nm. Il semble alors qu'une discontinuité des pores ou une rupture dans la morphologie des pores empêche la diffusion des ions de la solution électrolytique entre 20 et 30 nm d'épaisseur de couche (Figure 111).

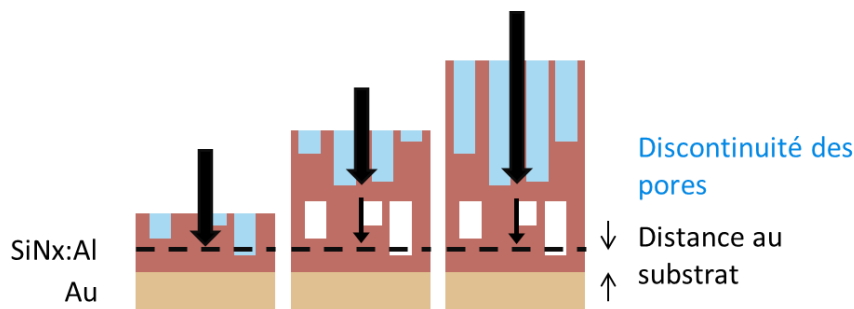


Figure 111 : Schémas représentant l'imprégnation de l'électrolyte dans des couches de différentes épaisseurs pour des couches déposées à 8  $\mu\text{bar}$ . La discontinuité dans la connectivité des pores constatée entre 20 et 30 nm de distance au substrat modifie les propriétés d'imprégnation.

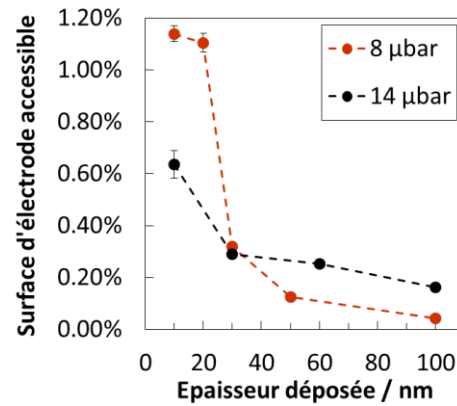
La comparaison des résultats obtenus pour les deux valeurs de pression (Figure 110a et b) ne montre pas la présence de cette discontinuité caractérisée par un écart important entre les profils de résistivité dans le cas de la série réalisée à 14  $\mu\text{bar}$ .

Les paramètres du CPE de la double couche électrique et la résistance de pore, liés par la formule de Brug (cf sous-paragraphe 4.3.4) permettent de comparer quantitativement la surface totale d'électrode accessible en fond de pores traversants pour ces deux valeurs de pression. L'évolution de la surface d'électrode accessible en fonction de l'épaisseur déposée pour les deux valeurs de pression de 8 et 14  $\mu\text{bar}$  est représentée en Figure 112.

Une diminution de la surface accessible en fonction de l'épaisseur est constatée. L'écart décrit précédemment dans le cas du dépôt à 14  $\mu\text{bar}$  entre les valeurs d'épaisseur de 10 et 30 nm (sous-paragraphe 4.3.5) est exacerbé dans le cas du dépôt à 8  $\mu\text{bar}$ . En effet, dans ce deuxième cas, une plus forte diminution de la surface accessible est observée entre les épaisseurs de 20 et 30 nm. Pour des épaisseurs de couches inférieures à 30 nm, la porosité traversante est plus importante à 8

$\mu\text{bar}$  qu'à  $14 \mu\text{bar}$ . Au-dessus de  $30 \text{ nm}$ , une porosité traversante plus importante est mesurée dans le dépôt à  $14 \mu\text{bar}$  que dans le dépôt à  $8 \mu\text{bar}$ .

Figure 112 : Evolution de la surface d'électrode accessible en fonction de l'épaisseur déposée pour des couches déposées à  $8$  et  $14 \mu\text{bar}$ .



Il semble donc que la surface totale d'électrode accessible, plus importante à  $8 \mu\text{bar}$  pour les faibles épaisseurs de couche (inférieures à  $30 \text{ nm}$ ), soit fortement impactée par une discontinuité des pores traversants entre  $20$  et  $30 \text{ nm}$  d'épaisseur. Cette hypothèse de phénomène induirait une valeur plus faible à  $8 \mu\text{bar}$  qu'à  $14 \mu\text{bar}$  pour des grandes épaisseurs de couche (supérieures à  $30 \text{ nm}$ ).

### 5.2.4 Bilan

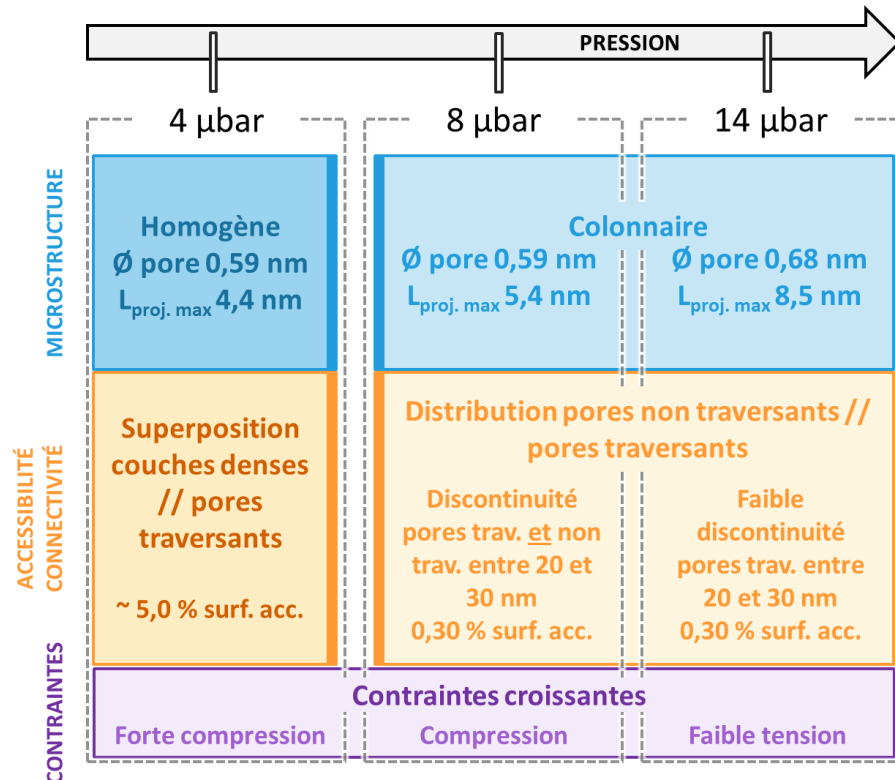
La Figure 96 résume les conclusions de l'impact d'une variation de pression sur la microstructure d'une couche de  $30 \text{ nm}$  de  $\text{SiN}_x:\text{Al}$ .

Des morphologies de couches très différentes ont été relevées entre les couches déposées à  $4 \mu\text{bar}$  et celles déposées à plus hautes pressions ( $8$  et  $14 \mu\text{bar}$ ). La couche déposée à  $4 \mu\text{bar}$  présente un contraste homogène lors de l'observation en STEM HAADF en section transverse. Les couches déposées à  $8$  et  $14 \mu\text{bar}$  montrent une morphologie de pores en deux régions : une région proche du substrat de contraste homogène en STEM HAADF dont l'épaisseur est comprise entre  $13 \text{ nm}$  et  $17 \text{ nm}$  et une structure colonnaire qui occupe la région supérieure de la couche. Les observations en section transverse montrent de longueurs de pores qualitativement similaires dans les deux cas : continuité des pores de la surface jusqu'à la frontière avec la zone homogène observée dans les deux cas. En comparant les couches déposées à hautes pressions, les longueurs projetées maximales mesurées par STEM HAADF en vue plane passent de  $8.5 \text{ nm}$  à  $5.5 \text{ nm}$  en diminuant la pression de dépôt de  $14 \mu\text{bar}$  à  $8 \mu\text{bar}$ . Une diminution de la longueur de vide projetée est synonyme de

## 5 Modification de la microstructure de la couche

diminution de la longueur de la portion verticale des pores responsables du contraste en STEM HAADF en vue plane. Cette constatation induit la présence d'une plus grande tortuosité des pores dans le cas de la couche déposée à 8  $\mu\text{bar}$  que par rapport à celle déposée à 14  $\mu\text{bar}$ .

Figure 113 : Bilan de la caractérisation de couches de 30 nm d'épaisseur déposées à pression de dépôt variables.



La comparaison de l'accessibilité de l'électrode en fonction de ces trois valeurs de pression de dépôt a été réalisée par EIS. En comparant les impédances des couches déposées à 8 et 14  $\mu\text{bar}$ , les mesures montrent une forte discontinuité des pores traversant entre 20 et 30 nm dans le cas du dépôt à 8  $\mu\text{bar}$  et entre 10 et 30 nm dans le cas de celui à 14  $\mu\text{bar}$ . Par ailleurs, la distribution de pores non traversant présente une discontinuité importante également à 8  $\mu\text{bar}$  tandis que la distribution dans le cas de la couche déposée à 14  $\mu\text{bar}$  est plus homogène. Ces conclusions apparaissent sur le schéma de la Figure 114. La mesure d'impédance montre à 4  $\mu\text{bar}$  la présence de pores traversant dans la couche avec une surface d'électrode accessible élevée (jusqu'à environ 5% de la surface totale). Les modèles d'impédance montrent par ailleurs l'absence de pores non traversant : l'électrolyte qui pénètre dans la couche semble donc atteindre toujours le substrat.

En combinant les observations STEM et les mesures d'impédance, l'hypothèse d'une structure poreuse en « grains » peut être envisagée. Analogue à la couche homogène observée proche du substrat dans le cas des couches déposées à haute pression, cette structure permettrait de

## 5.2 Variation de la pression de dépôt

laisser une grande accessibilité au substrat avec un passage de l'électrolyte entre les grains, tout en présentant un contraste homogène en projection en STEM HAADF. Par ailleurs, l'absence de pores non traversant est également en bon accord avec cette structure (Figure 114). L'hypothèse d'une telle structure permettrait également de comprendre la diminution d'accessibilité de l'électrode en fond de pore lors de l'augmentation de la pression de dépôt de 4  $\mu\text{bar}$  à 8 ou 14  $\mu\text{bar}$ . En effet, cette région organisée en « grains » est directement en contact avec la surface dans le cas de la couche déposée à 4  $\mu\text{bar}$ . A plus hautes pressions, les pores de la structure colonnaire sont les seuls accès pour un ion de l'électrolyte à cette région homogène. Les discontinuités existant à l'interface entre les régions homogènes et colonnaires diminuent donc l'accessibilité de cette région dans le cas des couches déposées à 8  $\mu\text{bar}$  et 14  $\mu\text{bar}$ .

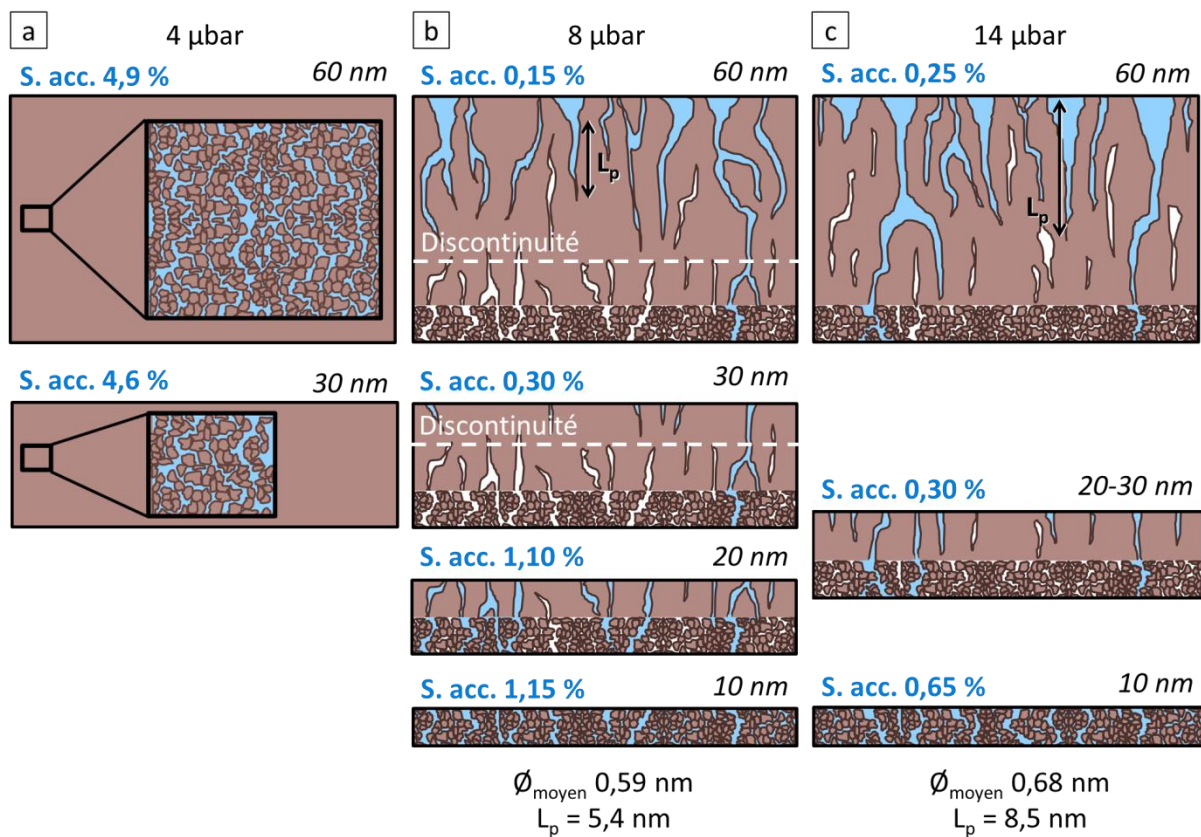


Figure 114 : Schéma résumant les conclusions émises dans le paragraphe 5.2 sur l'évolution de la microstructure et de la porosité de la couche suite à une variation de la pression de dépôt. a. Couche déposée à 4  $\mu\text{bar}$ . b. Couche déposée à 8  $\mu\text{bar}$ . c. Couche déposée à 14  $\mu\text{bar}$ .

### 5.3 Variation du taux de nitruration

Plusieurs travaux antérieurs ont montré que la pression partielle en azote dans la chambre pendant le dépôt peut avoir un impact sur la morphologie de la couche de nitrure de silicium obtenue par pulvérisation cathodique magnétron. Signore *et al.* ont mis en évidence une diminution de la vitesse de dépôt en augmentant la pression partielle en azote pendant le dépôt. Cette augmentation de la pression partielle en azote est également accompagnée d'une augmentation des indices optiques  $n$  et  $k$  ([149], [150]). Ces travaux présentent notamment une amplitude de variation de l'indice de réfraction donné à 633 nm de plus de 10% pour une variation du rapport du flux d'azote sur le flux total de 0 à 100%.

Dans le contexte du dépôt de couches diélectriques afin d'ajuster les propriétés optiques d'un empilement déposé sur verre (paragraphe 1.2), le contrôle du taux de nitruration apparaît crucial pour la maîtrise des indices optiques de la couche. Cette variation des propriétés optiques peut traduire une variation de la microstructure de la couche. C'est pourquoi l'effet d'une variation de la pression partielle en azote sur la microstructure de la couche a fait l'objet d'une attention particulière et ce travail est abordé dans ce paragraphe.

Le Tableau 11 donne les paramètres de dépôt retenus pour cette étude.

Tableau 11: Paramètres de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron de couches de SiN<sub>x</sub>:Al à différentes pressions partielles d'azote.

Matériau	Cible	Pression ( $\mu$ bar)	Flux Ar (sccm)	Flux N <sub>2</sub> (sccm)	PN <sub>2</sub> ( $\mu$ bar)	Puissance (W)	Fréquence (kHz)	RT ( $\mu$ s)
SiN <sub>x</sub> :Al	Si:Al	14	190	45	2.70	2300	100	4
SiN <sub>x</sub> :Al	Si:Al	14	190	49	2.85	2300	100	4
SiN <sub>x</sub> :Al	Si:Al	14	190	52	3.00	2300	100	4
SiN <sub>x</sub> :Al	Si:Al	14	190	55	3.15	2300	100	4

La pression totale est maintenue constante et égale à 14  $\mu$ bar par régulation de l'ouverture de la vanne laminaire car le flux n'est pas conservé constant. Une variation du flux en

azote est imposée, permettant de faire varier la pression partielle en azote donnée par l'équation 49. La gamme de pression partielle en azote balayée s'étend de 2.70  $\mu\text{bar}$  à 3.15  $\mu\text{bar}$ .

$$P_{N_2} = \frac{\varphi_{N_2}}{\varphi_{N_2} + \varphi_{Ar}} P \quad (49)$$

avec  $P_{N_2}$  la pression partielle en azote,  $\varphi_{N_2}$  le flux d'azote,  $\varphi_{Ar}$  le flux d'argon et  $P$  la pression totale.

### 5.3.1 Impact sur la morphologie des pores et la composition locale

Une étude a été menée par STEM HAADF sur trois des couches mentionnées dans le Tableau 11 (pressions partielles d'azote de 2.70  $\mu\text{bar}$ , 2.85  $\mu\text{bar}$ , et 3.00  $\mu\text{bar}$ ). Des observations en vue plane ont été réalisées à 100 kV et sont présentées en Figure 115. Des observations en vue transverse ont également été entreprises et ont montré une grande similitude sur les morphologies de couches observées. La projection observée en vue plane présentant un meilleur contraste sur le diamètre des pores et leur répartition, cette analyse est présentée dans ce sous-paragraphe.

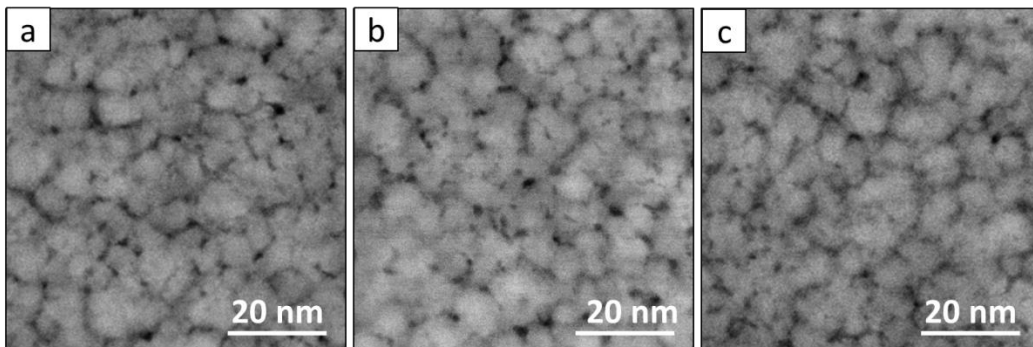


Figure 115 : Images acquises en STEM HAADF à 100 kV de couches de nitrure de silicium de 30 nm d'épaisseur déposées à pression d'azote variable sur membrane : a.  $P_{N_2} = 2.70 \mu\text{bar}$ . b.  $P_{N_2} = 2.85 \mu\text{bar}$ . c.  $P_{N_2} = 3.00 \mu\text{bar}$ .

Qualitativement, les trois images apparaissent similaires et le taux de nitruration ne semble pas modifier la microstructure de la couche pour une variation comprise entre 2.70 et 3.00  $\mu\text{bar}$ . Le diamètre moyen des domaines délimités par les pores est compris entre 7 et 8 nm pour les trois images présentées en Figure 115. Une analyse des cartes d'épaisseur locale a permis de quantifier le diamètre moyen des pores détectés : une valeur comparable est obtenue dans les trois cas, de

## 5 Modification de la microstructure de la couche

l'ordre de 0.7 nm. Le taux de nitruration ne semble pas avoir d'impact visible en STEM HAADF sur la porosité de la couche observée en vue de face.

Afin d'étudier l'influence du taux de nitruration sur la composition locale et plus particulièrement sur la répartition de l'oxygène dans la couche, une investigation par EELS a été réalisée. Des cartes élémentaires ont été acquises avec les mêmes paramètres que ceux utilisés précédemment (sous-paragraphe 5.1.5). La Figure 116 compare les cartes d'oxygène et d'épaisseur obtenues pour les trois valeurs de pression partielle d'azote. Les cartes d'oxygène ont été représentées en intégrant chaque spectre de chaque pixel sur une région comprise entre 530 eV et 580 eV. Les cartes d'épaisseurs correspondent à l'intégration de chaque spectre sur la totalité de la dispersion en énergie choisie (1000 eV dans ce cas).

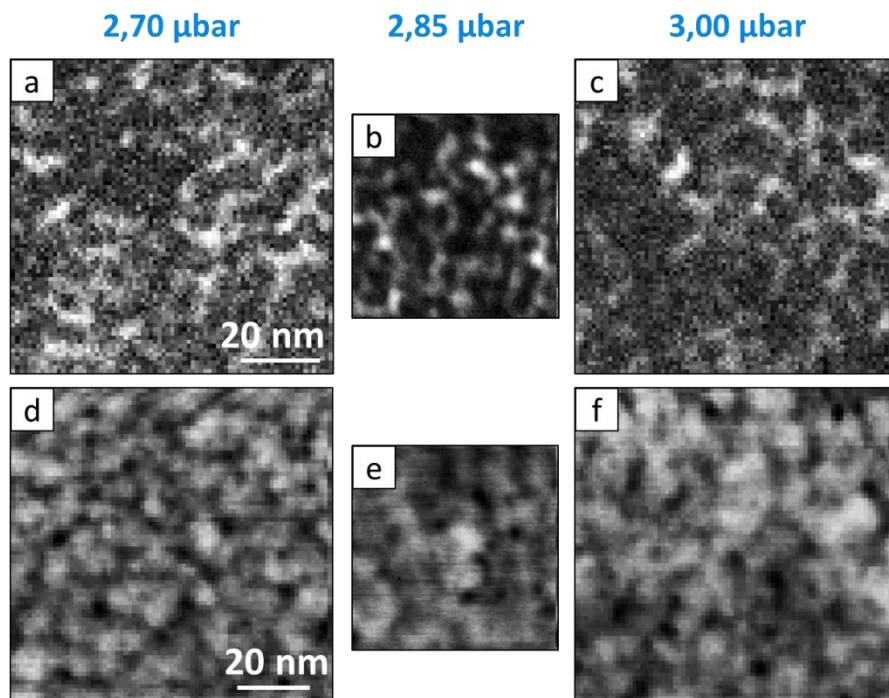


Figure 116 : Cartographies d'oxygène et d'épaisseur obtenues par intégration entre 530 et 580 eV et sur la totalité de la dispersion en énergie respectivement, à partir de spectres EELS acquis à 100 kV sur chaque pixel sur des couches de nitrure de silicium de 30 nm d'épaisseur déposées à pression d'azote variable sur membrane : a et d.  $P_{N_2} = 2.70 \mu\text{bar}$ , taille de pixel de 1.1 nm, durée d'acquisition de 10 ms par spectre. B et e.  $P_{N_2} = 2.85 \mu\text{bar}$ , taille de pixel de 0.52 nm, durée d'acquisition de 50 ms par spectre. c et f.  $P_{N_2} = 3.00 \mu\text{bar}$ , taille de pixel de 0.93 nm, durée d'acquisition de 20 ms par spectre. L'échelle est identique pour chaque cartographie.

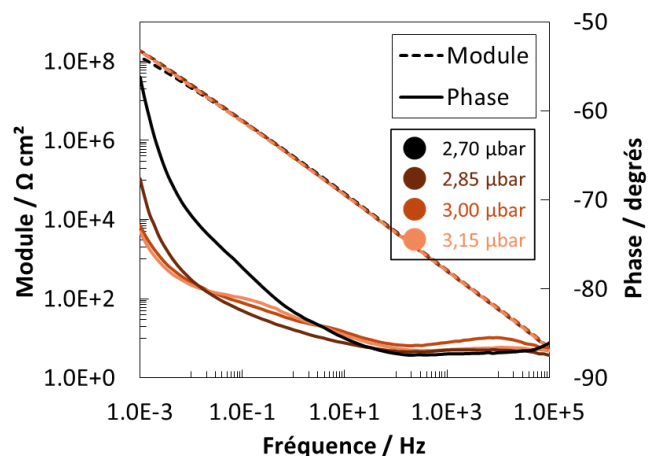
La comparaison entre les cartographies d'oxygène et les cartes d'épaisseurs (carte d'oxygène en Figure 116a, b et c et carte d'épaisseur en Figure 116d, e et f) montre une répartition inhomogène de l'oxygène dans la couche, avec une localisation préférentielle de celui-ci dans les pores de la couche. Cette constatation est valable pour les trois valeurs de pression partielle en azote testées et rejoint les observations réalisées dans le sous-paragraphe 3.2.3. En effet, l'oxydation inhomogène de certains pores de la couche et le caractère tortueux des pores révélé par cette répartition en oxygène est similaire pour les trois valeurs de pressions partielles d'azote testées.

La confrontation des cartes d'oxygène en fonction de la pression partielle d'azote pendant le dépôt ne montre qualitativement pas de différence notable entre ces trois conditions. Dans cette gamme de variation, la pression partielle d'azote pendant le dépôt ne semble pas avoir d'influence sur la microstructure de la couche ou sur sa composition à l'échelle locale.

### 5.3.2 Impact sur la porosité traversante et la connectivité des pores

L'impact d'une variation du taux de nitruration du plasma sur la porosité traversante de la couche et la connectivité des pores a été étudié à l'échelle macroscopique par SIE. Les quatre couches de 30 nm de  $\text{SiN}_x:\text{Al}$  ont été déposées sur un empilement  $\text{SiN}_x:\text{Al}/\text{NiCr}/\text{Au}$  lui-même déposé sur Verre (voir Tableau 11). La Figure 117 présente l'évolution du module et de la phase de l'impédance en fonction de la fréquence pour les quatre valeurs de taux de nitruration.

Figure 117 : Représentation de Bode (module en trait pointillé et phase en trait plein en fonction de la fréquence) des impédances de couches déposées à différentes pressions partielles d'azote (de 2.70 à 3.15  $\mu\text{bar}$ ).



Les modules se superposent dans la gamme de fréquence explorée. Plus sensible à de faibles variations de l'impédance, la phase est pourtant similaire pour des couches déposées à des pressions



## 5 Modification de la microstructure de la couche

partielles d'azote de 2.85  $\mu\text{bar}$  à 3.15  $\mu\text{bar}$ . Seule la couche déposée à une pression partielle d'azote de 2.70  $\mu\text{bar}$  montre un comportement en moyenne et basse fréquence qui diffère des couches déposées à plus haut taux de nitruration. En effet, l'augmentation de la phase de l'impédance est exacerbée dans le cas de la couche déposée à 2.70  $\mu\text{bar}$ .

La quantification de la porosité nécessite la modélisation de l'impédance par un modèle équivalent. Les données expérimentales montrant de grandes similitudes avec le cas de la couche de référence modélisée dans le sous-paragraphe 4.1.4, le même modèle est utilisé (Figure 63), composé de la mise en parallèle d'une impédance de Young responsable des pores non traversant et d'une impédance mettant en série une résistance de pore avec un CPE responsable des pores traversant. Un bon ajustement est obtenu et les paramètres du modèle sont utilisés pour quantifier la porosité traversante et non traversante selon la démarche déjà présentée dans le chapitre 3. La surface d'électrode accessible a été déterminée en fonction de la pression partielle d'azote (Figure 118a) et l'évolution des profils de résistivité correspondant aux pores non traversant de chaque couche a été également représentée (Figure 118b).

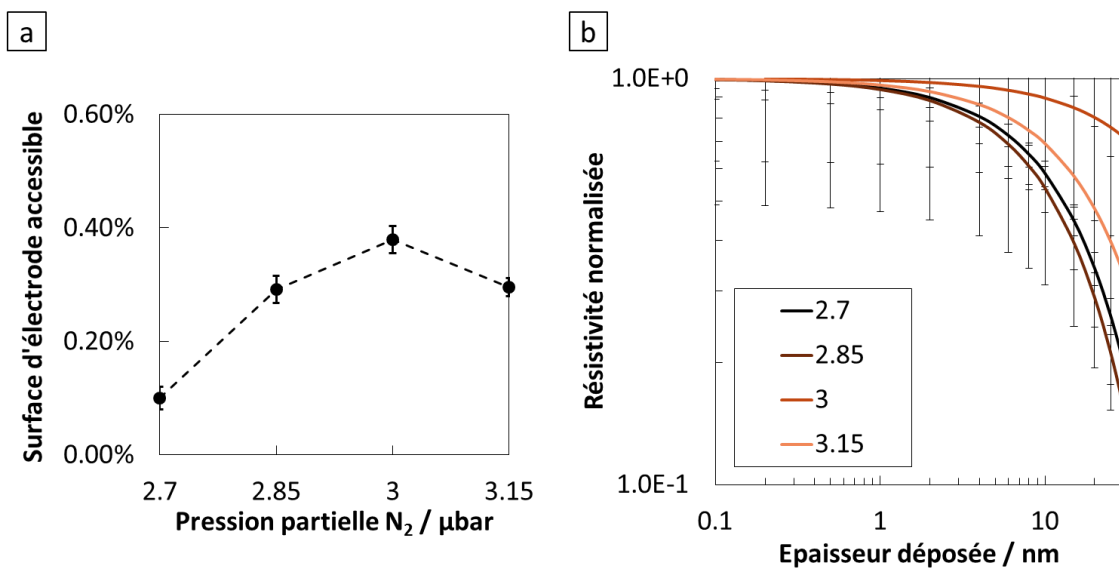


Figure 118 : a. Surface d'électrode accessible obtenue par modélisation et application de la formule de Brug sur quatre couches déposées à différentes pressions partielles d'azote .b. Profils de résistivité en fonction de la distance au substrat des quatre couches déposées à différentes pressions partielles d'azote.

La surface d'électrode accessible présentée en Figure 118a montre un écart plus important entre la mesure sur la couche déposée à 2.70  $\mu\text{bar}$  de pression d'azote et les autres couches. La surface accessible atteint une valeur de 0.1 % de la surface totale dans le cas de ce dépôt à plus faible taux de nitruration alors que la surface accessible est comprise entre 0.29 et 0.37 % de la surface totale pour les autres conditions de dépôt. Cette variation de surface d'électrode accessible traduit les différences d'évolution notées sur la phase entre la couche déposée avec 2.70  $\mu\text{bar}$  de pression d'azote et celles déposées à plus fort taux de nitruration. Les profils de résistivité représentés sur la Figure 118b ne montrent pas de tendance particulière, les écarts constatés étant inclus dans les barres d'erreur de l'ajustement. Aucune différence majeure entre ces quatre couches concernant la porosité traversante n'est donc relevée.

Il semble alors qu'une variation du taux de nitruration n'ait pas d'effet dans la gamme [2.85, 3.15]  $\mu\text{bar}$  sur la microstructure, la composition locale, ou la porosité traversante de la couche. Les analyses par microscopie électronique en transmission ne permettent pas d'accéder au caractère percolant des pores. Une investigation par EIS permet de compléter cette analyse. Une couche déposée à un taux de nitruration plus faible (2.70  $\mu\text{bar}$ ) présente une surface d'électrode accessible plus faible, atteignant 0.1 % de la surface totale. La morphologie de la couche n'ayant pas présenté de différence lors de l'investigation par STEM, on peut attribuer cette différence de surface d'électrode accessible à une perte de la connectivité entre les pores traversants. La diminution de la pression partielle d'azote sous 2.70  $\mu\text{bar}$  lors du dépôt de la couche pourrait donc permettre de diminuer la percolation entre les pores traversant.

## 5.4 Influence de la sous-couche de croissance sur la microstructure de la couche SiNx :Al

La comparaison des mesures d'impédance réalisées sur une couche de SiNx :Al déposée sur wafer de silicium ou sur or a été présentée dans le sous-paragraphe 4.2.2. La morphologie des pores de la couche « représentative » a été comparée qualitativement à l'aide de cartes d'azote dans le cas d'une croissance sur or et sur silicium et ne semble pas présenter de différence notable. Toutefois, la couche d'oxyde natif présente en surface du wafer du silicium empêche la bonne analyse par EIS de la porosité de la couche de SiNx :Al. Afin d'étudier l'impact d'une sous-couche de croissance sur les propriétés de la couche de SiNx :Al, il est nécessaire de déposer une sous-couche ne modifiant pas le modèle d'impédance.

Il est possible de faire varier la nature de l'interface substrat/couche dans le but de modifier la microstructure de la couche tout en conservant un modèle d'impédance commun avec et sans sous-couche. Chu *et al.* ont en effet montré l'intérêt de l'apport d'une fine couche de NiCrNx intercalée entre une couche d'argent jouant le rôle de substrat et une couche de 10 nm de nitrure de silicium ([21]). Cette fine couche de NiCrNx (d'une épaisseur maximale de l'ordre de quelques nanomètres) possède une structure discontinue en îlots et a déjà été utilisée dans le but d'améliorer la durabilité chimique de la couche de nitrure de silicium déposée sur celle-ci ([151]). Ces couches ont été déposées par pulvérisation cathodique magnétron et la propriété barrière de la couche de nitrure de silicium a été sondée par SIE. Le comportement de la phase de l'impédance mesurée avec l'intercalation d'une épaisseur de 3 Å de NiCrNx entre la couche d'argent et la couche de nitrure de silicium est proche de celui du cas d'une capacité parfaite, permettant aux auteurs de conclure à une meilleure performance barrière du SiNx dans ce cas ([21]).

L'intercalation d'une couche de NiCrNx de fine épaisseur entre la couche d'or et la couche de nitrure de silicium dite « représentative » est donc apparue être une configuration intéressante à étudier avec la méthodologie EIS/STEM mise en place ici. L'objectif est de sonder si cette fine couche de NiCrNx induit une modification de la microstructure de la couche de SiNx :Al. Plusieurs conditions de dépôt ont été testées pour le dépôt de cette couche de NiCrNx. Un dépôt de NiCrNx à partir d'une cible de NiCr (80/20 massique) en présence d'un plasma mixte argon-

## 5.4 Influence de la sous-couche de croissance sur la microstructure de la couche SiNx :Al

azote a été retenu. Le flux d'argon a été maintenu à 30 sccm et le flux d'azote a été choisi à 4 sccm, pour une pression totale de 2 µbar dans la chambre pendant le dépôt.

Le Tableau 12 présente les conditions de dépôts des couches de NiCrNx utilisées dans ce paragraphe. La calibration précise de l'épaisseur a été réalisée selon le protocole décrit dans le sous-paragraphe 2.5.3.

Tableau 12: Paramètres utilisés pour le dépôt par pulvérisation cathodique magnétron de couches de SiNx :Al à pression variable.

Cible	Épaisseur (nm)	Pression (µbar)	Flux Ar (sccm)	Flux N <sub>2</sub> (sccm)	PN <sub>2</sub> (µbar)	Puissance (W)	Fréquence (kHz)	RT (µs)
NiCr	0.5	2	40	90	2.78	2300	100	4
NiCr	1	2	85	47	2.85	2300	100	4
NiCr	2	2	40	4	0.18	500/480	0	0.4

### 5.4.1 Investigation par STEM

La Figure 119 présente l'observation en STEM HAADF d'une lame mince préparée par FIB à partir d'un empilement Verre/ SiNx :Al (1.5 µbar 20 nm)/ Au (40 nm)/ NiCrNx (2nm)/ SiNx :Al (14 µbar 30 nm).

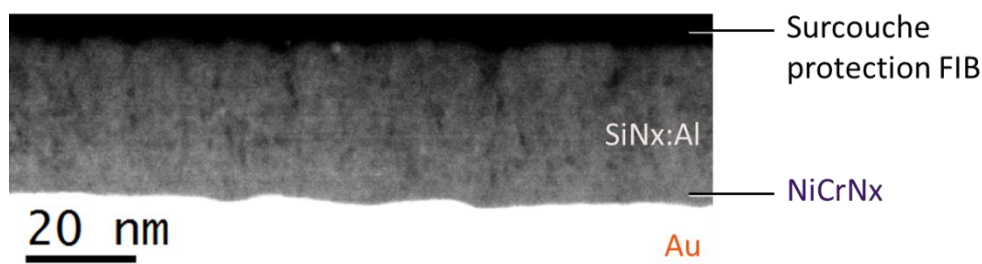


Figure 119 : Image acquise par STEM HAADF à 100 kV d'une lame mince préparée par FIB à partir d'une bicouche NiCrNx (2 nm) / SiNx :Al (30 nm) déposée sur or. La couche de nitrure de silicium a été déposée à une pression totale de 14 µbar.

L'observation ne présente pas de différence significative par rapport à l'observation en vue de côté du dépôt sans l'intercalation de NiCrNx (Figure 30). En effet, certains pores verticaux

## 5 Modification de la microstructure de la couche

semblent se prolonger jusqu'à une distance au substrat d'environ 5 à 10 nm, laissant une zone plus homogène proche du substrat. L'épaisseur de la zone de contraste homogène est de 7 nm et est donc similaire au cas de la croissance de la couche sans NiCrNx. Le diamètre des pores augmente également en se déplaçant du substrat à la surface de la couche.

La répartition de l'oxygène a également été investiguée dans le cas de cet empilement SiNx :Al (1.5  $\mu$ bar 20 nm)/ Au (40 nm)/ NiCrNx (2nm)/ SiNx :Al (14  $\mu$ bar 30 nm) déposé sur verre (Figure 120). L'observation en STEM HAADF de la Figure 120a est comparée à la carte d'oxygène présentée sur la Figure 120b résultant de l'intégration des spectres de chaque pixel sur entre 530 et 580 eV.

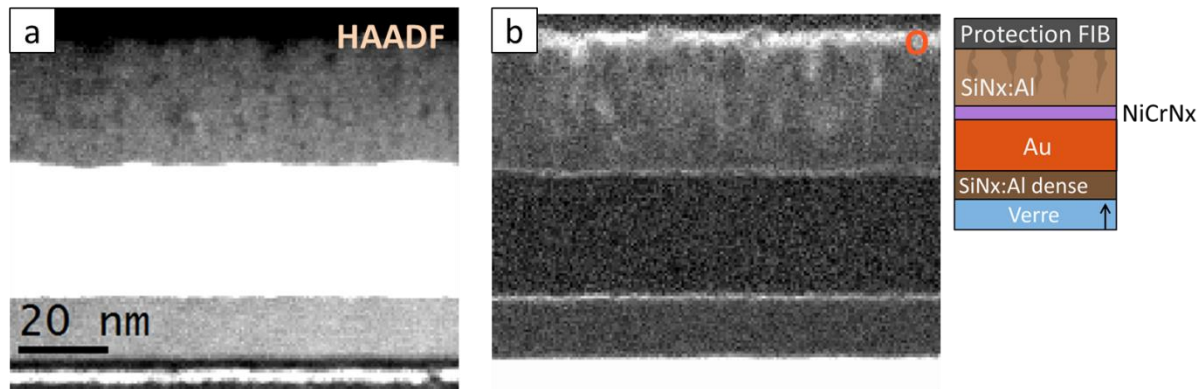


Figure 120 : a. Observation d'un empilement SiNx :Al (1.5  $\mu$ bar, 20 nm)/ Au (40 nm) / NiCrNx (2 nm)/ SiNx :Al (14  $\mu$ bar, 30 nm) déposé sur verre par STEM HAADF à 100 kV. b. Carte d'oxygène obtenue par intégration entre 530 et 580 eV des spectres EELS acquis à 100 kV sur chaque pixel de dimension latérale 0.62 nm avec une durée d'exposition de 5 ms par spectre.

Une plus faible teneur en oxygène (rapport atomique O/Si de 0.17) est constaté dans la couche dense de 20 nm de nitrure de silicium déposé à 1.5  $\mu$ bar, au contraire de la couche de SiNx :Al déposée à 14  $\mu$ bar qui présente une zone homogène de rapport atomique O/Si de 0.22 et une oxydation préférentielle dans les pores de la couche avec des valeurs atteignant 0.60 pour ce même rapport O/Si. Qualitativement, la répartition de l'oxygène dans la couche SiNx :Al sur NiCrNx ne semble pas différer du cas de référence. Le rapport atomique O/Si est toutefois plus élevé dans la couche homogène proche du substrat en présence de NiCrNx (rapport O/Si de 0.22) comparativement au cas de référence sans NiCrNx (0.17). Cette différence peut s'expliquer par une modification de la connectivité des pores de la couche qui impacterait la diffusion d'oxygène.

#### 5.4 Influence de la sous-couche de croissance sur la microstructure de la couche SiN<sub>x</sub>:Al

Une observation par STEM HAADF en vue de face a été réalisée sur des empilements Au (10 nm)/ NiCrNx (2 nm)/ SiN<sub>x</sub>:Al (14 μbar, 30 nm) déposés sur membrane. Pour cette observation, la couche de SiN<sub>x</sub>:Al de 20 nm déposée à 1.5 μbar a été omise et l'épaisseur de la couche d'or a été réduite à 10 nm pour minimiser l'absorption dû à l'or. Le choix de ces 10 nm d'or a été fait sur la base d'observations AFM montrant une rugosité de surface proche du cas du dépôt de 20 nm d'or. La Figure 121 présente ces observations.

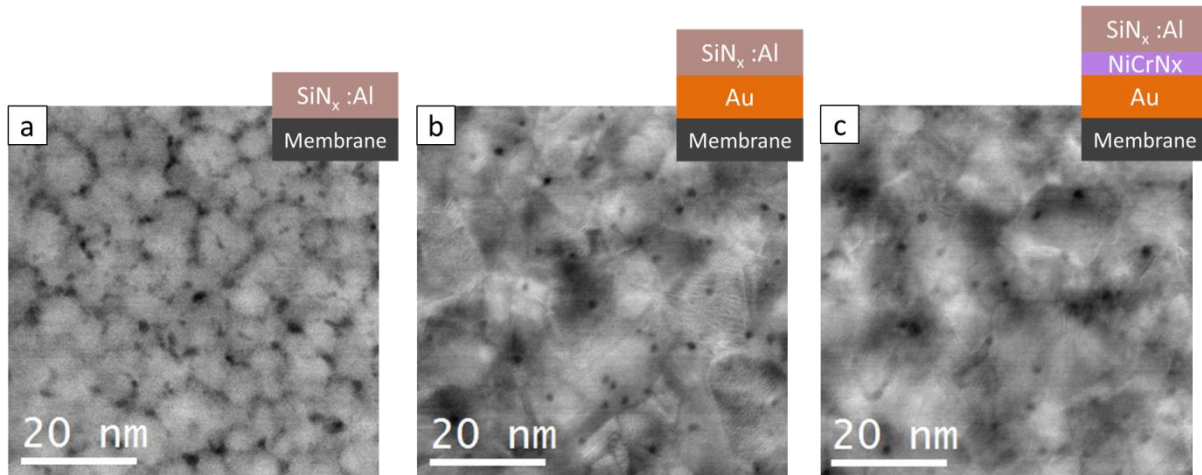


Figure 121 : Images acquise en STEM HAADF à 100 kV : a. Couche de 30 nm de SiN<sub>x</sub>:Al déposée à 14 μbar sur membrane. b. Empilement Au (8 nm)/ SiN<sub>x</sub>:Al (30 nm, 14 μbar) déposé sur membrane. c. Empilement Au (8 nm)/ NiCrNx (2nm)/ SiN<sub>x</sub>:Al (30 nm, 14 μbar) déposé sur membrane.

Les Figure 121b et c présentent une forte diffraction des électrons par le réseau cristallin de l'or. Les grains de la couche d'or possèdent leur orientation propre, orientant aléatoirement cette diffraction des électrons. Ainsi, les joints de grains de l'or apparaissent dans le contraste de ces images HAADF, masquant une partie du signal attribué à la couche de SiN<sub>x</sub>:Al amorphe. La Figure 121b montre la présence de pores circulaires visibles en superposition du contraste dû aux joints de grains de l'or. La comparaison qualitative à la densité et au diamètre des pores de plus grandes longueurs projetées visibles sur la Figure 121a permet d'attribuer ces pores circulaires observés aux pores de plus grande longueur projetée dans la couche. En appliquant un seuil arbitraire en niveaux de gris permettant de détecter les pores de grande longueur projetée visible sur ces trois images, les densités de pores obtenues sont similaires avec des valeurs comprises entre  $1.5 \cdot 10^{16} m^{-2}$  et  $1.7 \cdot 10^{16} m^{-2}$ . Seuls les pores de moins grandes longueurs, qui donnent un contraste intermédiaire, semblent masqués par le contraste provenant des grains de la couche d'or.

## 5 Modification de la microstructure de la couche

La Figure 121c présente également des pores circulaires visibles sur l'observation HAADF. La densité et le diamètre de ces pores verticaux ne permettent pas de différencier qualitativement la microstructure de la couche déposée avec ou sans sous-couche de NiCrNx.

Une analyse des cartes élémentaires obtenues par intégration de spectres EELS acquis sur l'empilement Au (10 nm)/ NiCrNx (2 nm)/ SiNx :Al (14  $\mu$ bar, 30 nm) déposés sur membrane a été réalisée. Ces cartes élémentaires sont présentées sur la Figure 122.

En vue de face, la répartition de l'azote et de l'oxygène est inhomogène (Figure 122b et c). L'oxydation est plutôt constatée dans les pores de la couche (Figure 122c). Cette propriété ne permet pas de discriminer la couche déposée avec ou sans sous-couche du point de vue de sa composition locale. Il est intéressant de noter la répartition relativement homogène du nickel en sous-couche du nitrure de silicium (Figure 122d).

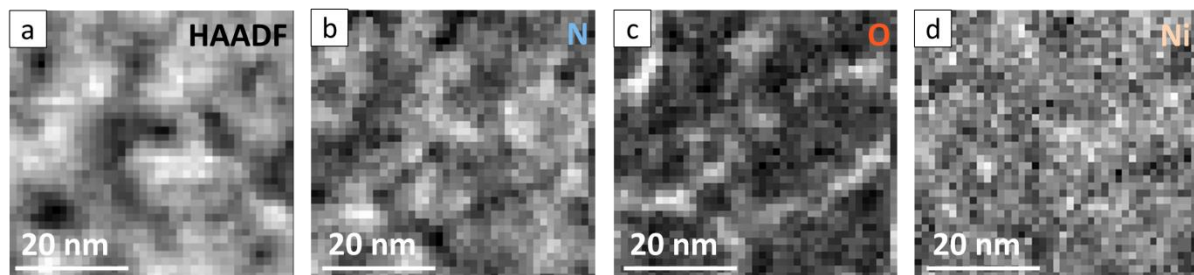


Figure 122 : Images acquises à 100 kV en STEM de l'empilement Au (8 nm)/ NiCrNx (2nm)/ SiNx :Al (30 nm, 14  $\mu$ bar) déposé sur membrane. a. Image HAADF. b. à d. Cartographie par EELS : dimension de pixel de 1.2 nm, durée d'acquisition de 0.5 s par pixel. Intégration des spectres de chaque pixel : a. Azote (seuil K) : 401 à 451 eV. b. Oxygène (seuil K) : 530 à 580 eV. c. Nickel (seuil L<sub>2,3</sub>) : 830 à 880 eV.

### 5.4.2 Analyse par SIE

Aucune différence notable n'a été observée par STEM HAADF sur la répartition des pores de plus fort contraste. Des mesures EIS sont alors entreprises dans le but de sonder le caractère traversant de la porosité et la connectivité des pores dans l'épaisseur de la couche.

Le système d'étude est constitué de l'empilement SiNx :Al (1.5  $\mu$ bar 20 nm)/ Au (20 nm)/ NiCrNx (0 à 2 nm)/ SiNx :Al (14  $\mu$ bar 30 nm) déposé sur verre : les empilements correspondant à

## 5.4 Influence de la sous-couche de croissance sur la microstructure de la couche SiNx :Al

trois épaisseurs de couches de NiCrNx différentes ont été comparés avec le système de référence de la couche « représentative ». L'impédance de ces quatre échantillons a été mesurée dans des conditions similaires : mesure en mode potentiostat dans une solution à 0.5 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, balayage en fréquence de 1 mHz à 100 kHz, surface de travail identique dans chaque cas et égale à 10 cm<sup>2</sup>. La Figure 123 présente le résultat de ces mesures en représentation de Bode.

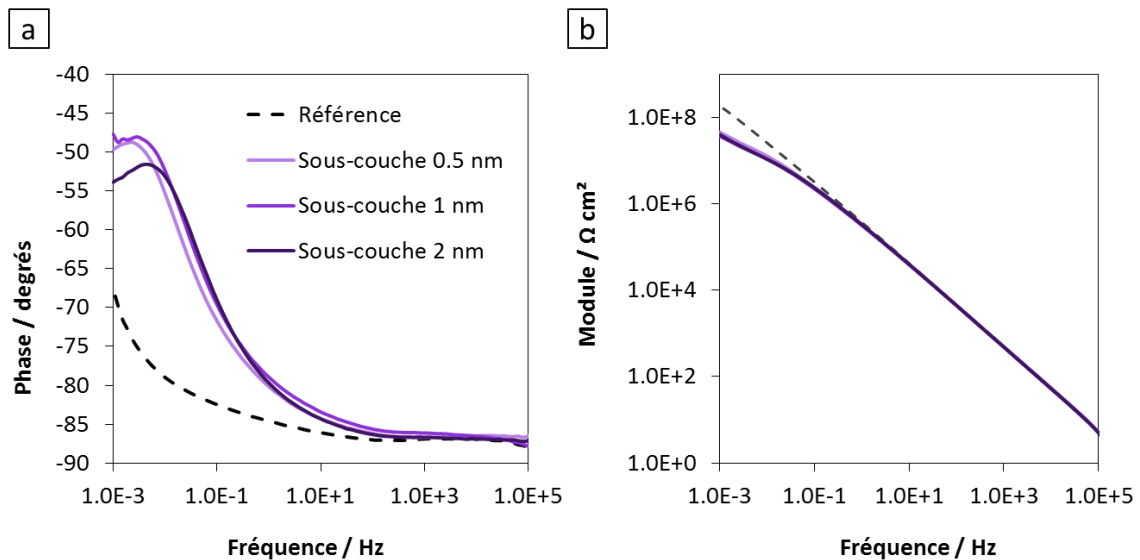


Figure 123 : Comparaison des mesures d'impédance en représentation de Bode entre une couche de SiNx :Al de référence (dépôt à 14  $\mu$ bar, 30 nm d'épaisseur, en trait pointillé) et l'intercalation d'une couche de NiCrNx d'épaisseur variable (0.5 à 2 nm) entre l'électrode d'or et la couche de SiNx :Al. a. Signaux de phase en fonction de la fréquence. b. Modules en fonction de la fréquence.

La phase correspondant aux empilements avec NiCrNx présente un comportement qui diffère de manière notable du cas de la couche représentative (Figure 123a) sur une large gamme de fréquences ([1 mHz, 1kHz]). Une bonne superposition des courbes de phase est obtenue pour tous les systèmes avec sous-couche entre 10 mHz et 100 kHz. La courbe correspondant à la présence d'une sous-couche de 2 nm diffère des autres seulement en très basses fréquences (inférieures à 10 mHz). En moyennes fréquences ([1 Hz, 1 kHz]), une faible diminution de la phase est retrouvée dans le cas des couches déposées en présence d'une sous-couche de NiCrNx avec une pente toutefois plus importante que dans le cas de référence. Le module est moins sensible aux variations d'impédance mais montre clairement une différence entre les systèmes avec ou sans sous-couche de NiCrNx. Le module mesuré diminue avec l'ajout de la sous-couche de NiCrNx.



## 5 Modification de la microstructure de la couche

L'intercalation de NiCrNx entre le substrat et la couche de SiNx :Al montre donc un effet visible par mesures d'impédance. Afin de décrire plus en détail l'impact de cette sous-couche sur la porosité de la couche, une modélisation des données d'impédance a été réalisée avec le même modèle que celui utilisé pour l'ajustement de la couche de référence (Figure 63). La porosité traversante et non traversante sont étudiées en fonction de l'épaisseur de la sous-couche de NiCrNx dans la Figure 124 à travers l'évolution de la surface d'électrode accessible et des profils de résistivité respectivement.

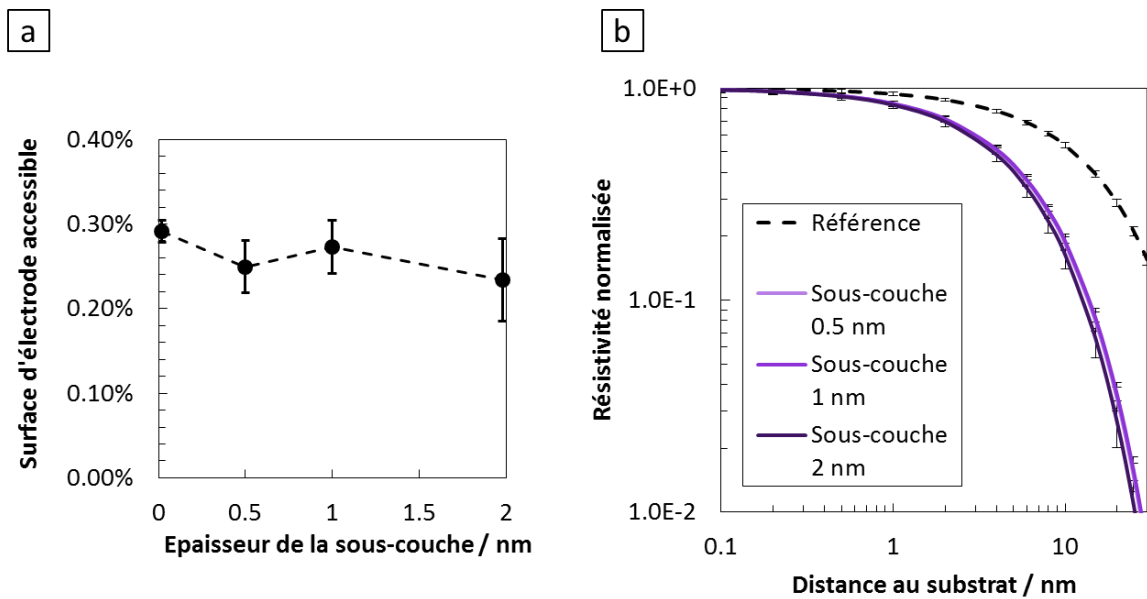


Figure 124 : a. Evolution de la surface d'électrode accessible en fonction de l'épaisseur de la sous-couche de NiCrNx intercalée entre l'électrode d'or et la couche de SiNx :Al. b. Profils de résistivité normalisés représentés en fonction de la distance au substrat pour les différentes épaisseurs de sous-couche de NiCrNx testées.

La surface d'électrode accessible visible sur la Figure 124a est invariante en fonction de l'épaisseur de la sous-couche de NiCrNx et se confond avec la valeur obtenue dans le cas de référence. La Figure 124b présente un écart important entre les profils de résistivité déterminés en présence et en absence de sous-couche. L'intercalation de NiCrNx entraîne une diminution de la résistivité apparente à une distance au substrat donné par rapport au cas de référence. La concentration en ions de la solution électrolytique est ainsi plus importante à une profondeur donnée dans la couche en présence de sous-couche par rapport au cas de référence. Donc l'accessibilité des pores non traversant aux ions de l'électrolyte dans une couche de nitrure de

#### 5.4 Influence de la sous-couche de croissance sur la microstructure de la couche SiNx :Al

silicium est facilitée lorsque la croissance de celle-ci s'est déroulée sur un substrat recouvert d'une fine couche de NiCrNx.

L'intercalation d'une fine couche de NiCrNx entre le substrat et la couche de nitrure de silicium permet donc de faciliter l'accessibilité des pores non traversant de la couche, tout en gardant une porosité traversante identique.

## **Bilan : modification des pores dans les couches de SiNx :Al : densité, diamètre et accessibilité**

Les paragraphes 5.1 à 5.4 ont permis de caractériser une grande variété de couches déposées à plusieurs épaisseurs, pressions de dépôt ou encore pressions partielles en azote. L'impact de l'ajout d'une sous-couche de type NiCrNx a également été évalué.

La variation de l'épaisseur a permis d'évaluer la connectivité des pores traversant et non traversant au sein de couches déposées à différentes valeurs de pression. Une discontinuité des pores traversant a été mise en évidence à la frontière entre la zone homogène et la zone colonnaire à 8 et 14  $\mu\text{bar}$ . L'accessibilité des pores non traversant diminue en augmentant l'épaisseur de couche. Cette diminution est plutôt linéaire à 14  $\mu\text{bar}$  tandis qu'une discontinuité des pores non traversant est constatée à 8  $\mu\text{bar}$ . La tortuosité des pores est constatée pour ces deux valeurs de pression mais semble augmenter en diminuant la pression de 14  $\mu\text{bar}$  à 8  $\mu\text{bar}$ . Les couches déposées à 4  $\mu\text{bar}$  présentent un contraste homogène en STEM HAADF et une surface d'électrode accessible bien plus importante que dans le cas des dépôts réalisés à plus haute pression.

Une variation de la pression partielle d'azote entraîne une modification de la connectivité des pores traversant sans modifier sensiblement la structure observée en HAADF. Lors de l'insertion d'une fine sous-couche de NiCrNx entre le substrat et la couche de SiNx :Al, une augmentation de l'imprégnation des pores non traversant est constatée.

En vue de l'application de ces couches minces de nitrure de silicium ou de l'utilisation de certaines propriétés microstructurales mises en évidence dans ces derniers paragraphes, il est possible de déterminer les conditions de dépôt nécessaires à la réalisation d'une microstructure donnée. La Figure 125 présente les différents types de microstructure ou d'accessibilité des pores pouvant être obtenus à partir des conditions de dépôt données dans le Tableau 13.

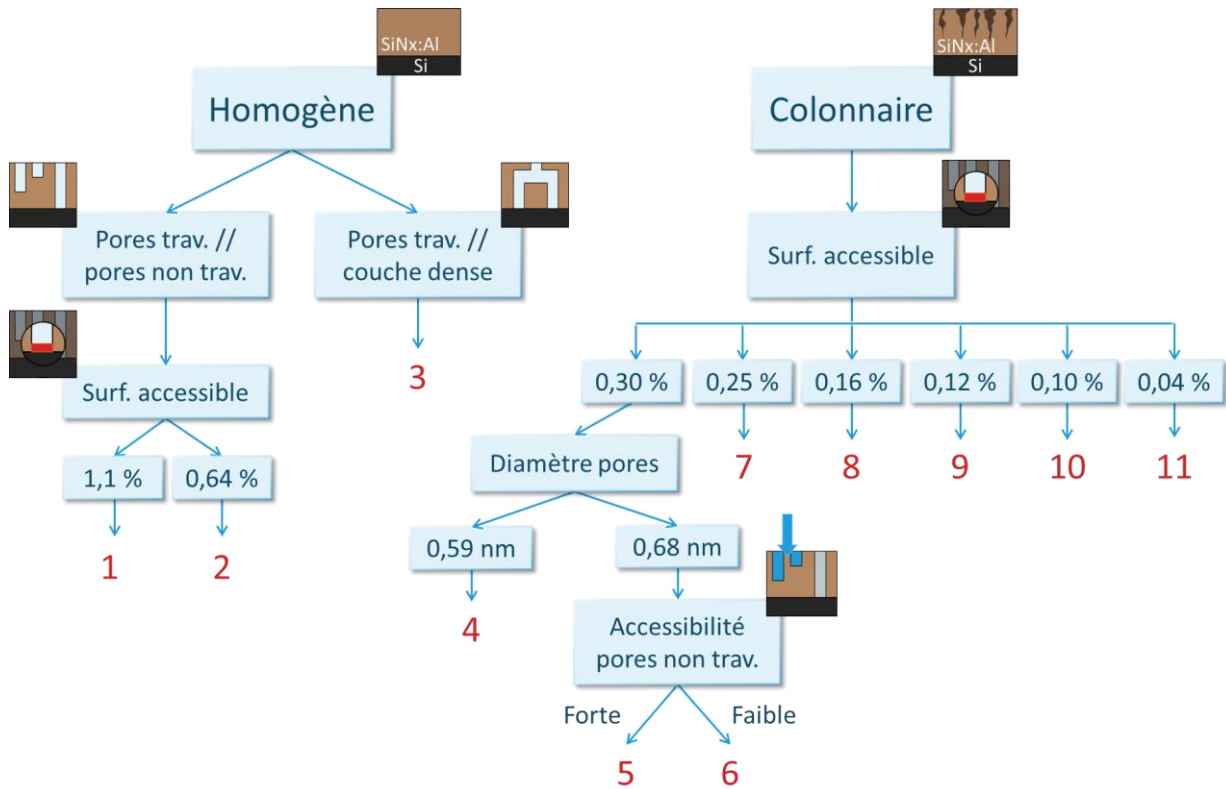


Figure 125 : Organigramme représentant les différents types de morphologies et propriétés microstructurales de couche mises en évidence en variant les paramètres de dépôt.

Tableau 13: Paramètres de dépôt correspondant aux types de morphologies et propriétés de couches présentés dans la Figure 125 (se réfère aux numéros en rouge sur la figure).

N°	Substrat	Epaisseur <i>nm</i>	Pression totale <i>μbar</i>	Pression N <sub>2</sub> <i>μbar</i>
<b>1</b>	Au	10 ou 20	8	2,85
<b>2</b>	Au	10	14	2,85
<b>3</b>	Au	30 ou 60	4	2,85
<b>4</b>	Au	30	8	2,85
<b>5</b>	Au/NiCrNx	30	14	2,85
<b>6</b>	Au	30	14	2,85
<b>7</b>	Au	60	14	2,85
<b>8</b>	Au	100	14	2,85
<b>9</b>	Au	50	8	2,85
<b>10</b>	Au	30	14	2,70
<b>11</b>	Au	100	8	2,85

La microstructure de contraste homogène en STEM HAADF peut être obtenue à basse pression pour toutes épaisseurs de couche ou à plus haute pression en limitant l'épaisseur déposée à 20 nm environ (Figure 125 n°1 à 3). Le reste des conditions de dépôt testées donnent une structure

## 5 Modification de la microstructure de la couche

colonnaire de la couche. La surface de substrat accessible (porosité traversante) permet alors de discriminer les conditions de dépôt. Il est possible de moduler cette surface de substrat accessible entre 0.04 % et 0.30 % de la surface totale en modifiant les épaisseurs de couches déposées à 8 et 14  $\mu\text{bar}$ . L'accessibilité des pores non traversant par la surface est également variable en fonction de la nature du substrat, tout en conservant les autres propriétés de la couche (porosité traversante et morphologie de la couche) identiques (Figure 125 n°5 et 6). Par ailleurs, pour une même surface de substrat accessible, le diamètre des pores de la couche peut être choisi en fonction de la pression de dépôt (Figure 125 n°4 et 6).

La modélisation EIS des couches déposée à 4  $\mu\text{bar}$  a montré la mise en parallèle de pores traversants avec des régions de couches denses (du point de vue de l'électrolyte). Hormis les cavités non imprégnées par la solution électrolytique, tous les pores imprégnés par la solution sont traversants. Par ailleurs, les observations STEM HAADF montre un contraste plus homogène dans ces couches déposées à 4  $\mu\text{bar}$  que dans les couches déposées à plus haute pression. La confrontation des mesures d'impédance avec les observations réalisées en HAADF permettent d'émettre l'hypothèse d'une structure en grains, laissant un réseau de pores traversant connectés entre ces derniers (Figure 126a).

Les couches déposées à 8 et 14  $\mu\text{bar}$  présentent une structure colonnaire. La modélisation de leur impédance montre la mise en parallèle de pores traversants avec une distribution de pores non traversant dans l'épaisseur de la couche. Les constatations faites dans les paragraphes 5.1 et 5.2 permettent d'affirmer que la densité de pores traversants est plus importante dans une région de 10 à 20 nm proche du substrat que dans le reste de la couche. L'accessibilité des pores traversant est donc plus importante pour une couche dont l'épaisseur ne dépasse pas 20 nm que pour des couches plus épaisses. Par ailleurs, le sous-paragraphe 5.2.2 a mis en évidence une discontinuité dans les profils de résistivités tracés pour des couches déposées à 8  $\mu\text{bar}$  de fines épaisseurs (inférieure ou égale à 20 nm) et des couches plus épaisses (supérieure ou égale à 30 nm). Ces aspects sont schématiquement représentés sur la Figure 126b.

Bilan : modification des pores dans les couches de SiNx :Al : densité, diamètre et accessibilité

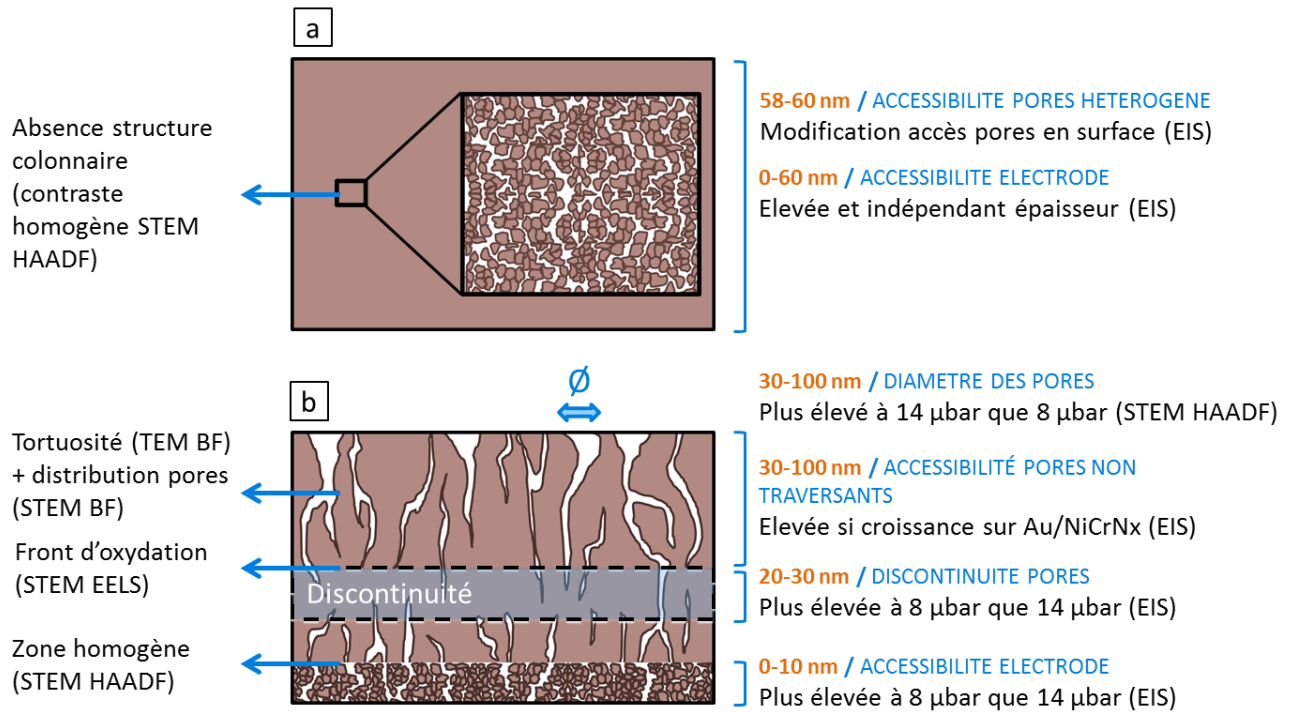


Figure 126 : Schéma résumant les modifications de la microstructure des couches de SiNx :Al atteignables par variation des paramètres de dépôts. a. Cas d'une couche déposée à 4 µbar. b. Cas de couches déposées à 8 ou 14 µbar.

## 5 Modification de la microstructure de la couche

# Conclusions et Perspectives

## Sommaire du chapitre

<b>Conclusions</b>	p. 214
<b>Perspectives</b>	p. 218



## Conclusions

### Rappels des objectifs

La présence de pores dans les couches de nitrure de silicium déposées par pulvérisation cathodique magnétron impacte leur propriété barrière au sein d'empilements de couches minces déposés sur verre. Les dimensions nanométriques de ces pores rendent complexe leur investigation et expliquent le faible nombre de travaux ayant traités de leur caractérisation. L'étude de ces couches minces de nitrure de silicium dans le contexte d'une application verrière a donc été menée avec les objectifs suivants :

- Le développement d'une approche complémentaire entre une analyse à l'échelle locale par TEM/STEM et une analyse à l'échelle macroscopique par EIS.
- La caractérisation de la porosité d'une couche de nitrure de silicium représentative des couches déposées dans le contexte d'une application verrière.
- L'étude de l'impact des paramètres de dépôt sur la nanostructure de la couche obtenue.

### Une approche complémentaire : couplage TEM/EIS

La caractérisation de pores nanométriques a déjà été réalisée par TEM ou STEM dans des couches amorphes dans le cas de plusieurs centaines de nanomètres ou dans le cas de morphologie de pores contrôlés. Celles de pores nanométriques dans des couches amorphes de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres ne sont pas documentées dans la littérature et ont été abordées dans ces travaux. Plusieurs techniques de microscopie électronique en transmission, telles que le TEM BF, le STEM HAADF et l'imagerie chimique par EELS ont été utilisées. La quantification du contraste en fond noir (STEM HAADF) a été développée afin de déterminer certains des paramètres clés de la nanoporosité de ces couches : l'estimation du diamètre et de la densité des pores, leur évolution dans l'épaisseur de la couche, ou encore les longueurs des portions verticales de ces pores.

Des cartographies élémentaires ont également été réalisées afin de quantifier les variations de composition locale au sein de ces couches.

L'association des techniques TEM/STEM avec les mesures macroscopiques par EIS a permis de compléter la quantification de la porosité de la couche. Ces travaux de thèse ont démontré la sensibilité de la mesure d'impédance dans le cadre de l'étude de nanopores dans une couche de 10 à 100 nm d'épaisseur, ainsi que la possibilité d'utiliser un modèle d'impédance basé sur une variation de résistivité (modèle d'Young) à la modélisation d'une distribution de pores. Le développement de plusieurs modèles d'impédance spécifiques et la régression des données expérimentales avec ces modèles ont permis de progresser dans la détermination de plusieurs paramètres physiques des couches, tels que leur permittivité, leur résistivité, la surface d'électrode accessible en fond des pores les traversant, ou encore la percolation entre ces pores.

### **Caractérisation d'une couche de SiNx :Al « représentative »**

La microstructure d'une couche de SiNx :Al représentative a été étudiée en combinant ces deux approches. Une structuration en deux zones a été observée dans l'épaisseur de la couche par STEM HAADF sur les coupes transverses, une première zone proche du substrat dont l'épaisseur est de l'ordre de 10 nm, et une zone occupant le reste de l'épaisseur jusqu'à la surface. La zone proche du substrat présente un contraste homogène en imagerie HAADF tandis que la zone proche de la surface montre une structuration colonnaire.

Le diamètre et la densité des pores de la zone colonnaire ont été déterminés en fonction de la longueur de leurs portions verticales à partir d'une analyse d'images acquises en mode HAADF en vue plane. Cette analyse a permis de distinguer deux populations de pores dans cette zone colonnaire : une première population correspondant à une grande densité de pores de faibles diamètres (compris entre 0.2 nm et 0.5 nm), et une deuxième population composée d'une faible densité de pores de diamètre plus importants et augmentant en se rapprochant de la surface (jusqu'à plus de 2 nm de diamètre).

La surface du substrat accessible à travers la couche a été déterminée par EIS et caractérise la porosité traversante. Une grande valeur de surface accessible a été obtenue à travers la zone homogène comparativement à la totalité de la couche, témoignant d'une forte discontinuité des pores traversants à l'interface entre ces deux zones homogène/colonnaire. Les pores non traversants de la couche présentent des longueurs distribuées dans l'épaisseur avec une imprégnation croissante de ces derniers en se déplaçant du substrat vers la surface.

Une répartition inhomogène de l'oxygène dans la couche, plutôt issu de l'interaction de la surface avec le dioxygène ou l'eau de l'air ambiant, a été démontrée par EELS avec une oxydation préférentielle des pores de la zone colonnaire comparativement au reste de la couche. Ce signal d'oxygène cartographié par EELS a permis d'imager les pores de plus grande longueur en confirmant une discontinuité de ces derniers à la frontière avec la zone homogène proche du substrat, et de mettre en évidence une tortuosité de ces pores.

### **Evolution de la porosité de la couche en fonction des paramètres de dépôt**

Parmi les paramètres de dépôt ayant un fort impact sur les propriétés de couches obtenues par pulvérisation cathodique magnétron, l'effet d'une variation de la pression totale et de la pression partielle d'azote sur la porosité des couches a été investigué.

La morphologie des couches déposées à 4, 8, ou 14  $\mu\text{bar}$  présente de grandes différences en fonction de la pression appliquée pendant le dépôt. Les couches déposées à 4  $\mu\text{bar}$  présentent une structure homogène en HAADF qui occupe la totalité de l'épaisseur de la couche alors que les couches déposées à 8 et 14  $\mu\text{bar}$  présentent la même structure bicouche évoquée précédemment. Les contraintes mesurées dans ces couches augmentent continument avec la pression de dépôt. La surface de substrat accessible à travers la couche est également un ordre de grandeur plus importante et indépendante de l'épaisseur de la couche dans le cas du dépôt à 4  $\mu\text{bar}$  comparativement aux dépôts réalisés à plus hautes pressions. Ces constatations permettent d'envisager une structure de couches plutôt granulaires dans le cas du dépôt à 4  $\mu\text{bar}$ , laissant des pores de très faible longueur projetée interconnectés jusqu'au substrat. Le diamètre moyen des pores augmente avec la pression de dépôt. Il semble que la discontinuité existant à la frontière entre la zone homogène et la zone colonnaire soit à l'origine de la faible surface de substrat accessible mesurée à plus haute pression que dans le cas de la couche déposée à 4  $\mu\text{bar}$ .

La pression partielle d'azote présente un impact sur la microstructure de la couche mesurable par EIS. Une diminution de la surface du substrat accessible à travers la couche a été constatée en diminuant la pression partielle d'azote, traduisant une meilleure continuité des pores traversant entre la zone colonnaire et la zone homogène. Toutefois, ces variations sont faibles compte tenu de la gamme de variation restreinte choisie.

La nature de la sous-couche de croissance influence la structure de la couche obtenue. L'ajout d'une fine couche de NiCrNx semble induire une variation de la distribution des pores non traversant dans la couche sans impacter le caractère traversant de celle-ci. Une imprégnation plus forte de la couche a en effet été relevée en présence de cette sous-couche de NiCrNx.

Ces travaux ont donc démontré l'intérêt d'adopter une approche à différentes échelles, permettant de caractériser et de mieux quantifier la porosité de ces couches de nitrure de silicium en termes de distribution de pores, de diamètres et longueur de pores, ou encore de connectivité de ces pores dans l'épaisseur de la couche. Cette analyse a été réalisée sur une grande variété de couches atteignables en modifiant les conditions de dépôt, permettant alors de sélectionner la porosité voulue.

## Perspectives

Ces conclusions ouvrent de nombreuses pistes de recherche concernant à la fois la consolidation de l'approche conjointe TEM/EIS en termes de modèles d'impédance basés sur les observations de microscopie, la caractérisation de la zone homogène et la morphologie en 3D des pores, ou encore l'étude des phénomènes de transport dans ces nanopores en vue d'améliorer les propriétés barrières des couches de nitrure de silicium utilisées dans l'industrie verrière. Enfin, une étude à l'échelle atomique des mécanismes de croissance de la couche permettrait d'améliorer la compréhension de l'origine de cette porosité et de sa morphologie.

### Vers un modèle d'impédance de couches poreuses plus explicite

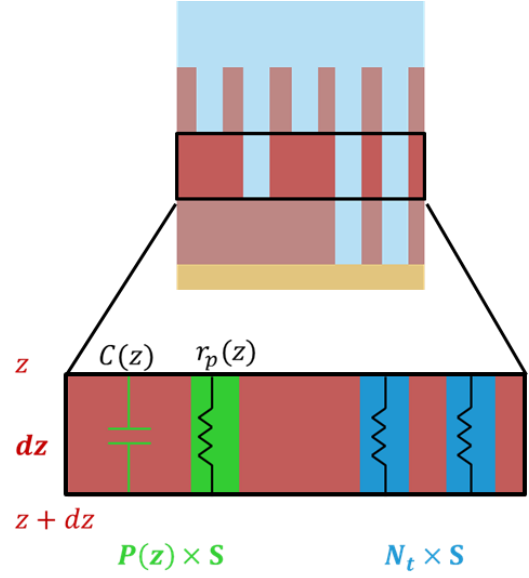
#### Expression générale de l'impédance d'une distribution de pores

Le modèle utilisé pour la régression de l'impédance correspondant aux pores non traversant de la couche est le modèle d'Young. Une décroissance exponentielle de résistivité dans l'épaisseur de la couche (du substrat vers la surface) est sous-jacente à l'utilisation de ce modèle. La résistivité du nitrure de silicium non poreux étant considérée constante en fonction de l'épaisseur, le gradient de résistivité observée provient d'une distribution de pores dans l'épaisseur de la couche. La densité de pores non traversants imprégnés par l'électrolyte augmente en se déplaçant du substrat vers la surface et est à l'origine du gradient de résistivité exponentiel. La distribution de longueurs de pores non traversants est donc implicitement exponentielle en fonction de l'épaisseur de la couche de par l'utilisation d'un modèle d'Young.

Il est également possible d'utiliser un modèle en loi de puissance à la place de cette décroissance exponentielle avec une légère diminution de la qualité de la régression (la valeur du paramètre  $\chi^2$  augmente légèrement). La distribution de pores associée à ce modèle est donc une distribution en loi de puissance en fonction de l'épaisseur.

La question se pose alors de l'expression générale de l'impédance dans le cas d'une distribution de pores non traversant  $P(z)$ . Son expression peut s'obtenir par intégration d'une description discrète de la porosité de la couche (Figure 127).

Figure 127 : Schéma représentant les éléments résistifs et capacitifs pris en compte dans une tranche d'épaisseur  $dz$  comprenant un nombre  $P(z)$  de pores non traversants.



L'impédance  $\delta Z_{nt}(z)$  sur une tranche  $dz$  avec une section de pore  $S$  constante peut s'exprimer en fonction de la résistivité de l'électrolyte dans les pores  $\rho_e$ , de la résistivité intrinsèque du matériau  $\rho_0$ , du nombre de pores non traversant dans la strate considérée  $P(z)$ , du nombre totale de pores traversant  $N_t$ , de la surface totale mesurée  $S_0$ , de la permittivité de la couche  $\varepsilon$  et de la permittivité de l'électrolyte  $\varepsilon_p$ .

$$r_p(z) = \frac{\rho_e dz}{S} \text{ pour un pore (en } \Omega) \quad (50)$$

$$R_p(z) = \frac{\rho_e dz}{SP(z)} \text{ pour tous les pores dans } dz \quad (51)$$

$$R(z) = dz \left[ \frac{SP(z)}{\rho_e} + \frac{S_0 - (SP(z) + SN_t)}{\rho_0} \right]^{-1} \quad (52)$$

$$C(z) = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{dz} (S_0 - SP(z) - SN_t) + \frac{\varepsilon_p \varepsilon_0}{dz} SP(z) \text{ dans } dz \quad (53)$$

L'expression de l'impédance correspondant à la mise en parallèle de  $C(z)$  et  $R(z)$  est donnée par l'équation 54 en supposant que  $\rho_e \ll \rho_0$ .

$$\delta Z_{nt}(z) = \frac{1}{\frac{1}{R(z)} + jC(z)\omega} = \frac{dz}{\frac{SP(z) + S_0 - SN_t}{\rho_e} + j\omega \varepsilon_0 [\varepsilon(S_0 - SP(z) - SN_t) + \varepsilon_p SP(z)]} \quad (54)$$

L'intégration sur l'épaisseur  $d$  et la normalisation par la surface totale donne :

$$Z_{nt} = \int_0^d \frac{\rho_e dz}{S \frac{P(z)}{S_0} + \frac{\rho_e}{\rho_0} (1 - S \frac{N_t}{S_0}) + j \varepsilon_0 \rho_e \omega \left[ \varepsilon \left( 1 - S \frac{P(z)}{S_0} - S \frac{N_t}{S_0} \right) + \varepsilon_p S \frac{P(z)}{S_0} \right]} \quad (55)$$

## Conclusions et Perspectives

En posant  $P^*(z) = \frac{P(z)}{S_0}$  et  $N_t^* = \frac{N_t}{S_0}$ ,

$$Z_{nt} = \int_0^d \frac{\rho_e dz}{SP^*(z) + \frac{\rho_e}{\rho_0}(1 - SN_t^*) + j\epsilon\epsilon_0\rho_e\omega \left[ 1 - S(P^*(z) + N_t^*) + \frac{\rho_e}{\epsilon} SP^*(z) \right]} \quad (56)$$

Avec :  $d$  l'épaisseur de la couche,  $S$  la section d'un pore (en  $m^2$ ),  $P^*(z)$  la distribution de pore non traversant par unité de surface ( $m^{-2}$ ),  $\epsilon$  la permittivité de la couche,  $\epsilon_p$  la permittivité de l'électrolyte dans le pore,  $\epsilon_0$  la permittivité du vide,  $\rho_0$  la résistivité de la couche (en  $\Omega \text{ cm}$ ),  $\rho_e$  la résistivité de l'électrolyte dans le pore (en  $\Omega \text{ cm}$ ),  $N_t^*$  la densité des pores traversant ( $m^{-2}$ ).

### Lien avec des impédances connues

Il est possible de retrouver exactement l'expression d'une impédance de Young de paramètres  $\lambda, \rho_0$  avec la convention d'un axe  $z$  valant 0 à l'interface avec l'électrolyte et valant  $d$  (soit l'épaisseur de la couche) à l'interface avec l'électrode en imposant une distribution de pore particulière.

En négligeant la contribution des capacités liées à la permittivité de l'électrolyte  $\epsilon_p$  devant celle de la couche et en faisant l'hypothèse d'une surface poreuse totale faible devant la surface mesurée, les deux impédances s'écrivent :

$$Z_{nt} = \int_0^d \frac{dz}{\frac{SP^*(z)}{\rho_e} + \frac{1}{\rho_0} + j\epsilon_0\omega\epsilon} \quad (57)$$

$$Z_{Young} = \int_0^d \frac{dz}{\frac{1}{\rho_0 \exp\left(\frac{z-d}{\lambda}\right)} + j\epsilon_c\epsilon_0\omega} \quad (58)$$

Par analogie, la distribution de pores à appliquer pour retrouver exactement une impédance de Young s'exprime selon l'équation 59.

$$P^*_{Young}(z) = \frac{\rho_e}{\rho_0 S} \left( \exp\left(\frac{d-z}{\lambda}\right) - 1 \right) \quad (59)$$

Le même raisonnement peut être appliqué afin de déterminer la distribution de pores à appliquer pour retrouver exactement une impédance en loi de puissance.

## **Démarche de construction du modèle d'impédance explicite**

Il est donc possible de créer un modèle d'impédance à partir d'une distribution de pores « sur-mesure » définie pour chaque application. La perspective de construction d'un tel modèle d'impédance basé sur une distribution de pores préalablement déterminée par microscopie électronique à transmission serait largement bénéfique à la quantification de la porosité des couches minces de nitrure de silicium. En effet, les données issues des observations HAADF permettent d'établir qualitativement une structure en deux zones qui serait ainsi paramétrable en une distribution de longueur de pore. La forme générale de l'impédance et le diamètre des pores sont accessibles par microscopie et serviraient donc à construire et paramétrer un modèle d'impédance adapté à la couche analysée. La régression des données d'impédances à ce modèle équivalent permettrait ainsi de quantifier précisément les paramètres de cette distribution de pores (frontières des zones de différentes morphologies, longueur de pores etc). Le lien entre ces deux techniques se traduirait alors plus directement à travers un modèle d'impédance inspiré des observations TEM.

## **Détermination de la structure de la couche de contraste homogène en STEM HAADF**

La zone homogène est localisée proche du substrat et a été observée à haute pression de dépôt à partir de 8  $\mu$ bar. Son épaisseur est d'environ 10 nm selon la pression et les échantillons testés. L'accessibilité du substrat est apparue plus importante à travers cette couche homogène qu'à travers les échantillons présentant une structure colonnaire dans leur partie supérieure. Par ailleurs, une couche homogène semble occuper la quasi-totalité de l'épaisseur de couches déposées à plus faible pression (4  $\mu$ bar). L'accessibilité du substrat mesurée à travers une couche homogène est largement supérieure au cas des couches superposant une zone homogène et une zone colonnaire. La compréhension de la nanostructure de cette couche apparaît donc essentielle pour analyser les propriétés barrières de ces couches de nitrure de silicium et comprendre les différents régimes de diffusion qui s'établiront au sein de ces couches.



### **Comparaison des propriétés de la zone proche du substrat en fonction de la pression de dépôt**

Par réflectométrie X et par mesures d'impédance, il serait nécessaire de focaliser l'étude sur cette zone homogène en comparant la densité et la porosité traversante de cette couche homogène en fonction de la pression de dépôt (de 4  $\mu\text{bar}$  à 14  $\mu\text{bar}$ ). En effet, la structure de cette zone observée par STEM HAADF en vue transverse semble être qualitativement différente en passant de 4  $\mu\text{bar}$  à 8  $\mu\text{bar}$  puis 14  $\mu\text{bar}$ . Il serait donc intéressant de quantifier les différences de structure et d'accessibilité de cette zone homogène en fonction de la pression de dépôt.

Afin d'améliorer la compréhension de la structure de cette zone homogène et sa formation, des valeurs de contraintes intrinsèques in situ pourront être mesurées et comparées avec le reste de la couche et en fonction des paramètres de dépôt. Cette mesure est réalisable grâce à un module de mesure de déformation optique in situ dans le bâti de dépôt magnétron *MISSTIC* présent dans le laboratoire SVI. Les grandes différences de structure observées peuvent effectivement aller de pair avec une variation du niveau de contrainte entre la zone homogène et colonnaire.

### **Analyse des pores de cette couche homogène par une autre technique – exemple du PALS**

Le croisement des conclusions données par STEM et EIS dans la caractérisation de cette zone homogène laisse présager d'une structure plutôt granulaire pour cette zone, laissant des pores interconnectés de faible dimension. Dans le but de déterminer la porosité (diamètre et densité de ces pores), une autre technique locale pourrait être utilisée. La spectroscopie temporelle d'annihilation de positrons (PALS, cf. paragraphe 1.2) peut s'avérer être une technique de choix pour la détermination de la taille des cavités comprises dans cette zone proche du substrat. En effet, cette technique est bien adaptée à la détermination de cavités nanométriques de faible dispersion en taille, ce qui semble être le cas pour l'étude de la zone homogène proche du substrat.

### **Mécanismes de croissance**

L'objectif est de chercher l'origine de l'orientation de la nanostructure vers une morphologie homogène ou colonnaire, et de comprendre quels paramètres du procédé magnétron agissent sur cette morphologie.

La morphologie des structures formées par pulvérisation cathodique magnétron est fréquemment décrite comme la compétition de deux phénomènes : la diffusion des atomes ou amas d'atomes en surface, tendant à lisser la rugosité de la couche, et les effets d'ombrage qui tendent à augmenter le rapport d'aspect des structures existant en surface. La diffusion des atomes en surface dépend de leur énergie incidente lors de leur contact avec le substrat. L'objectif est donc de modifier les paramètres du dépôt magnétron afin de faire varier l'énergie des atomes incidents, modifiant ainsi leur capacité à diffuser. Le déplacement de l'équilibre existant entre ces deux phénomènes en compétition permettra peut-être d'éclairer leur rôle sur la morphologie des structures obtenues.

Le paramètre le plus pertinent modulant la diffusion des atomes en surface est la température du substrat. Une variation de la température du substrat pourra modifier l'énergie des atomes au sein de la couche. Les techniques présentées dans ce manuscrit (TEM/STEM et EIS) pourront être utilisées pour la caractérisation des couches formées à différentes températures.

## **Traceurs de la morphologie des pores**

La microstructure de la couche peut être mise en évidence grâce à la diffusion de traceurs dans les pores percolant et débouchant à sa surface. Le choix de tels traceurs doit répondre à plusieurs paramètres :

- Leur taille doit leur permettre de diffuser dans les pores
- Leur diffusion doit se faire préférentiellement dans les pores et non en volume
- Une des techniques STEM (EELS, HAADF) doit être sensible à ce traceur

Ensuite, une observation en section transverse via la préparation d'une lame par FIB peut être réalisée par microscopie électronique en transmission. Plusieurs natures de traceurs de diffusion peuvent être utilisées ainsi que plusieurs techniques de mise en œuvre peuvent être suggérées, notamment la tomographie TEM 3D. L'intérêt de ce protocole réside dans le fait que la morphologie et la tortuosité de ces pores sera mieux évaluée dans ce système. La percolation des pores jusqu'à présent mesurée par EIS seulement pourra également être discutée à partir de ces observations.

### Electrodéposition Ni

L'approche qui permettrait de faire le lien entre les mesures par voie électrolytique et les observations par microscopie serait de réaliser l'électrodéposition d'un métal tel que le nickel en fond de pores traversant ([152]).

L'immersion de la couche déposée sur électrode d'or dans une solution composée d'ions nickel puis l'application d'un signal en courant peut entraîner le dépôt de nickel métallique au contact de l'électrode d'or en fond de pores traversant. Une fois ces pores « remplis » de nickel, une préparation par FIB suivi une observation en STEM EELS peut être réalisée.

### Argent

Des atomes d'argent peuvent également être utilisés comme traceurs dans le but de mettre en évidence la porosité de la couche. Un premier est réalisé à partir d'un échantillon constitué de l'empilement  $\text{SiN}_x:\text{Al}/\text{Ag}$  qui a été soumis à un traitement thermique à 550 °C sous atmosphère oxydante, inspiré des protocoles utilisés pour colorer les verres par diffusion/précipitation de l'argent.

La Figure 128 présente une image acquise par STEM HAADF sur cet échantillon sur l'équipement THEMIS (FEI) de la plateforme NANOTEM. La couche comporte des hétérogénéités qui apparaissent avec des teintes plus claires et semblent se localiser dans la moitié supérieure de la couche. Par ailleurs, une particule sphérique d'environ 10 nm de diamètre est également visible en surface de la couche. En mode HAADF, ces objets de teintes plus claires correspondent à un numéro atomique plus élevé que le reste de la couche.

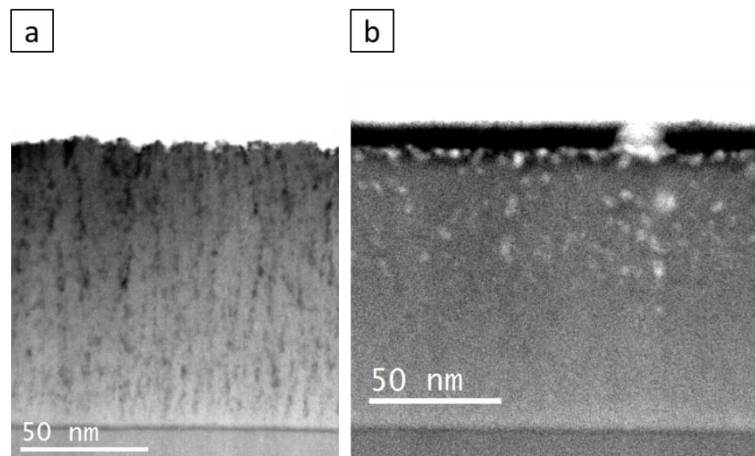
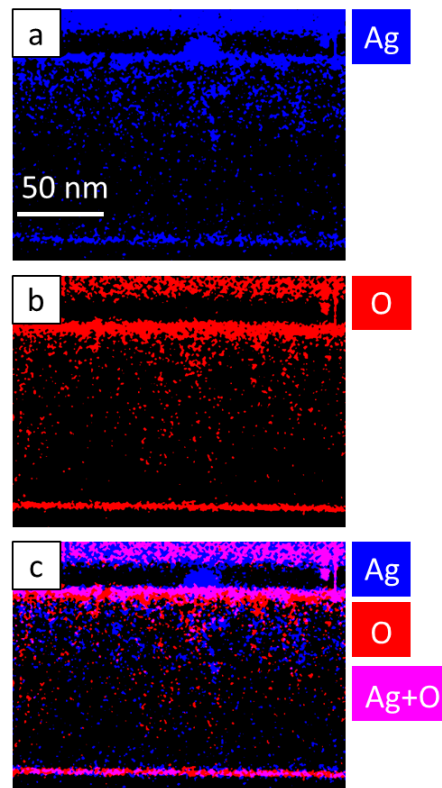


Figure 128 : Image acquise par STEM HAADF a. échantillon  $\text{SiN}_x:\text{Al}$  (100 nm)/Ag. b. couche  $\text{SiN}_x:\text{Al}$  (100 nm)

Des cartes élémentaires correspondant à l'argent et à l'oxygène sont obtenues par analyse par EDS sur à peu près la même zone observée par HAADF et sont présentées dans la Figure 129.

Figure 129 : a. Cartes élémentaires obtenues par STEM EDS sur l'échantillon SiN<sub>x</sub>:Al/Ag. a. Carte Ag. b. Carte O. c. Superposition des deux cartes précédentes. La teinte rose correspond à la présence simultanée des deux éléments.



La Figure 129a montre la répartition de l'argent dans la couche et en surface. La comparaison de cette carte élémentaire avec l'observation HAADF de la Figure 128 permet d'affirmer que les teintes plus claires visibles en imagerie HAADF correspondent à des zones localement enrichies en argent qui présentent donc un numéro atomique plus élevé. La particule sphérique visible en surface de la couche est composée d'argent et semble provenir du démouillage de la couche d'argent après recuit. Par ailleurs, la moitié supérieure de la couche présente un plus fort enrichissement en argent, ce qui concorde avec les particules claires visibles en HAADF dans cette région. L'interface Si/SiN<sub>x</sub>:Al et la région de la couche proche du substrat présentent également un fort enrichissement en argent, sur une épaisseur de quelques nanomètres.

La répartition de l'oxygène (Figure 129b) est également inhomogène dans l'épaisseur de la couche, avec une teneur plus marquée dans la moitié de la couche proche de la surface. Cette carte correspond bien aux mesures réalisées par STEM EELS dans les chapitres 3 et 5 montrant une répartition hétérogène de l'oxygène. Cependant, la résolution est meilleure pour la localisation de l'oxygène dans le cas des mesures réalisées par EELS que celles présentées par EDS. L'oxygène est

## Conclusions et Perspectives

également fortement présent en surface de la couche et à l'interface avec le substrat (oxyde natif). L'épaisseur de cette couche d'oxyde natif à l'interface avec le silicium présente une épaisseur d'environ 4 nm.

La Figure 129c montre la superposition des cartes d'argent et d'oxygène. La couleur rose correspond à la présence à la fois d'oxygène et d'argent. Une grande similitude est constatée sur la répartition de ces deux éléments. L'argent et l'oxygène présentent une forte teneur en surface de la couche et en surface du substrat. La moitié supérieure de la couche montre également une présence plus marquée de ces deux éléments.

La diffusion de l'argent ou de sa forme oxydée semble être liée à la porosité de la couche. En effet, les chapitres précédents ont montré la localisation préférentielle de l'oxygène dans les pores dans la partie supérieure de la couche. Etant donné que la répartition inhomogène de l'argent observée est semblable à celle de l'oxygène et correspond qualitativement à cette région colonnaire de la couche, l'hypothèse de la formation d'un oxyde d'argent localiserait ce dernier dans les pores également.

L'utilisation d'argent comme traceur de diffusion renseigne également sur la diffusion d'autres espèces telles que le sodium qui est l'alcalin le plus diffusant en provenance du verre lors de traitement thermique.

## Etude de la diffusion d'oxygène

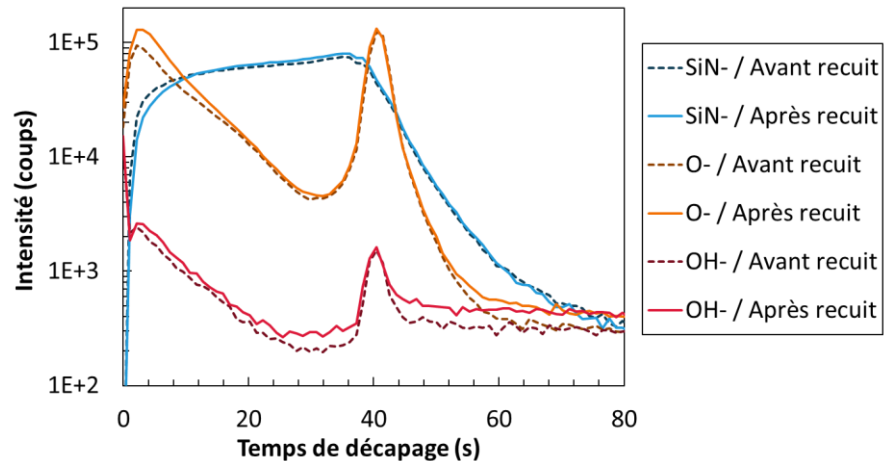
### Cas du recuit d'une couche de la couche de SiNx :Al « représentative »

Le cas d'un recuit de la couche en atmosphère oxydante a été étudié. Pour cela, une couche de 30 nm de SiNx :Al type couche « représentative » a été placée dans un four à 550°C pendant 10 min au contact de l'air ambiant. Le recuit de cette couche en atmosphère oxydante est réalisé dans le but de faciliter la diffusion de l'oxygène atmosphérique dans la couche en enrichissant la couche en oxygène et de suivre les phénomènes qui peuvent apparaître lors des post-traitements thermiques subis par les vitrages (bombage, trempe).

Des mesures SIMS ont été acquises sur l'échantillon avant et après recuit afin de suivre le profil en profondeur des espèces telles qu'O<sup>-</sup> et OH<sup>-</sup>. Les deux échantillons ont été introduits dans

l'enceinte de l'équipement la veille de l'analyse afin de minimiser la contribution des espèces résiduelles présentes dans l'enceinte d'analyse (eau, hydrocarbures ...) sur les signaux des ions susceptibles de traduire la présence d'eau dans les échantillons. Des profils en profondeur pour les ions secondaires négatifs (décapage  $\text{Cs}^+$ , analyse standard  $\text{Bi}^+$ ) ont été réalisés. La Figure 130 présente les profils obtenus pour la couche recuite et la couche de référence.

Figure 130 : Graphique représentant l'analyse de la composition par SIMS d'une couche de  $\text{SiN}_x:\text{Al}$  de 30 nm déposée sur wafer de silicium avant et après recuit en fonction de la durée de décapage (et donc de l'épaisseur de la couche).



La surface correspond à un décapage nul (à gauche du graphique) tandis que la limite entre le substrat et la couche est visible par la forte augmentation du signal d'oxygène pour environ 35s de décapage, correspondant à la couche d'oxyde natif du wafer de silicium. Les signaux de l'ion  $\text{O}^-$  et de l'ion  $\text{OH}^-$  montrent une forte diminution en fonction du temps de décapage (et donc de la profondeur) au sein de la couche de  $\text{SiN}_x:\text{Al}$  avant et après recuit. L'oxygène semble donc être majoritairement présent dans une région de la couche proche de la surface.

Le signal de l'oxygène ( $\text{O}^-$ ) augmente de manière notable sur la région supérieure de la couche recuite (temps de décapage compris entre 0 et 20s) en comparaison du reste de la couche pour laquelle les signaux d'oxygène semblent superposés (20 à 35s de décapage). Cette analyse permet de confirmer l'enrichissement en oxygène de la couche après recuit en atmosphère oxydante.

Afin de mieux apprécier la répartition de l'oxygène après ce traitement thermique, notamment au niveau des pores, une lame mince est préparée par FIB pour être mesurée par EELS.

## Conclusions et Perspectives

Des cartes d'oxygène et de silicium ont en effet été enregistrées et ont permis de représenter les cartes de rapports atomiques O/Si de la Figure 131.

Le cas de référence (Figure 131a) est comparé au cas de la couche après recuit (Figure 131b). Le rapport atomique O/Si augmente de manière notable dans la couche recuite par rapport à la couche de référence. L'augmentation est plus importante dans les pores et sur une région proche de la surface de la couche mais semble aussi concerner dans une moindre mesure le reste de la couche. En effet, la totalité de la couche admet une augmentation de la teneur en oxygène bien que l'augmentation dans la partie supérieure soit plus marquée. La région homogène appauvrie en oxygène proche du substrat est alors conservée et de même épaisseur après recuit.

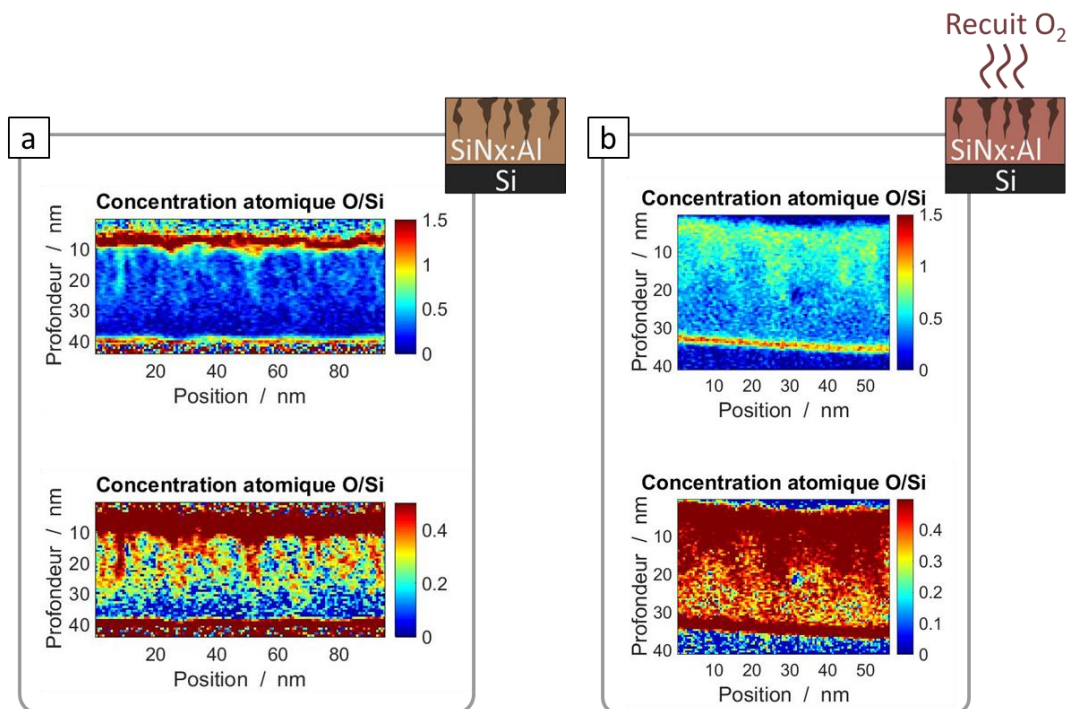


Figure 131 : Carte de concentrations atomiques relatives O/Si déterminées sur des lames minces préparées par FIB. Ces cartes sont montrées pour deux choix de gamme dynamique différents. a. Couche de SiNx :Al de 30 nm déposé à 14  $\mu$ bar sur wafer de silicium. b. Couche de SiNx :Al de 30 nm déposé à 14  $\mu$ bar sur wafer de silicium et recuite à l'air à 550°C pendant 10 min.

La diffusion d'oxygène dans la couche est donc plus importante dans la couche après recuit en atmosphère oxydante, avec une répartition préférentielle de l'oxygène dans les pores occupant la partie supérieure de la couche. L'oxygène atmosphérique semble diffuser dans la totalité de l'épaisseur de la couche mais oxyde préférentiellement les pores débouchant de la couche. Ce

recuit a permis de mettre en évidence de manière exacerbée cette propriété d'oxydation préférentielle des pores débouchant dans le cas d'un recuit sous air.

En perspective, une étude plus approfondie de la diffusion d'oxygène nécessiterait une variation de la température et de la durée du recuit en conservant cette même analyse par SIMS et STEM EELS. La répartition globale et locale de l'oxygène serait ainsi déterminée par ces deux techniques en fonction des conditions de recuit et permettrait de donner des coefficients de diffusion sur la base de ces observations. Ces coefficients de diffusion pourront être mesurés localement (à partir des pores de grand diamètre par exemple) ou macroscopiquement en fonction de la profondeur.

### **Amélioration des propriétés barrières des couches de nitrure de silicium**

Afin de répondre à l'application verrière des couches minces de nitrure de silicium et de proposer une amélioration des propriétés barrières de ces couches, une étude sur la diffusion des espèces au sein de ces couches sera nécessaire en premier lieu mais certaines pistes d'amélioration peuvent déjà être proposées.

#### **Diminution de la pression partielle d'azote**

Le paramètre pertinent déterminé par EIS qui caractérise la propriété barrière de la couche est la surface d'électrode accessible. Il a été montré que le dépôt des couches de nitrure de silicium avec une pression partielle d'azote de 2.70  $\mu$ bar environ permet de diminuer d'un facteur trois la surface d'électrode accessible en fond de pores. Une diminution de la pression partielle d'azote dans une plus large gamme en dessous de cette valeur serait intéressante afin de diminuer cette valeur de surface d'électrode accessible.

#### **Dépôt d'une fine surcouche afin de clore l'accès aux pores de grand diamètre en surface de la couche**

L'objectif est de déposer une couche de 0.5 à 4.0 nm en surface de la couche de nitrure de silicium afin d'empêcher l'accès des pores aux espèces diffusantes. L'amélioration de cette propriété barrière pourrait également être quantifiée par EIS en comparant les valeurs de surfaces d'électrode accessible avant et après dépôt de cette surcouche. Il n'est pas nécessaire d'atteindre la



## Conclusions et Perspectives

percolation de la couche déposée en surface du nitrure de silicium tant que l'accès aux pores de la couche est restreint. Une fois l'accès aux pores de la couche obstrué, les spectres d'impédance devraient s'approcher d'une capacité parfaite.

Afin d'améliorer les propriétés barrières de ces couches, les variétés de microstructures étudiées peuvent être mises à profit pour diminuer la percolation des pores. Le dépôt d'une surcouche de nitrure de silicium déposée à 4  $\mu\text{bar}$  sur une couche de  $\text{SiN}_x:\text{Al}$  déposée à plus haute pression peut générer des discontinuités à la frontière entre la structure colonnaire et la surcouche.

Des premiers essais ont été réalisés en utilisant du  $\text{NiCrN}_x$  comme surcouche, avec des épaisseurs allant de 0.5 nm à 4.0 nm. Les mesures d'impédance n'ont pas montré de différence par rapport au cas de référence pour une épaisseur de  $\text{NiCrN}_x$  comprise entre 0.5 nm et 1.0 nm en surface du  $\text{SiN}_x:\text{Al}$ . A partir de 2.0 nm de surcouche, une chute du module a été constatée en moyenne fréquence. En augmentant l'épaisseur de la surcouche jusqu'à 4.0 nm, la faible valeur de module s'est étendue quasiment sur la totalité de la gamme de fréquence. Après investigation, c'est le caractère conducteur de la couche de  $\text{NiCrN}_x$  qui s'est traduit sur les spectres d'impédance, en court-circuitant le passage des ions par la couche de nitrure de silicium une fois la percolation du  $\text{NiCrN}_x$  atteinte (percolation qui début donc à partir de 2.0 nm d'épaisseur). Un système d'intérêt serait constitué d'un empilement alternant tous les 10 nm des couches déposées à plus haute pression (8 ou 14  $\mu\text{bar}$ ) qui présentent une structure homogène comparable à celle des couches de 4  $\mu\text{bar}$  et des couches de  $\text{NiCrN}_x$

Pour conclure ce paragraphe propre à la présentation de quelques perspectives à donner à ce travail, plusieurs axes peuvent faire l'objet de futures études. La mise au point d'un modèle d'impédance explicite, basé sur le paramétrage d'une distribution de pores non traversant à l'aide d'observations à l'échelle locale, serait l'étude de première priorité à envisager pour quantifier la répartition des pores non traversant dans l'épaisseur de la couche. La détermination de la structure de la couche de contraste homogène proche du substrat est également cruciale afin de comprendre son origine et son rôle sur les propriétés barrières de la couche. Un autre axe d'étude de l'origine de cette porosité concerne l'analyse des mécanismes de croissance en faisant notamment varier les paramètres de dépôt. Une manière d'améliorer les données d'imagerie par microscopie

électronique en transmission réalisées consiste en l'utilisation de traceurs de diffusion, permettant une meilleure mise en évidence des pores par contraste chimique. Enfin, le dernier axe d'étude qui serait d'un grand intérêt vis-à-vis de l'application verrière du nitrure de silicium serait de relier la microstructure étudiée aux propriétés de diffusion d'oxygène au sein de ces couches. Des analyses préliminaires montrent la forte diffusion d'oxygène à travers les pores de la couche. Une étude plus poussée permettrait ainsi de quantifier ce processus de diffusion de l'oxygène dans la couche en vue d'améliorer les propriétés barrières du nitrure de silicium.



## Bibliographie

- [1] J.H. Kim, K.W. Chung, *J. Appl. Phys.* **1998**, 83, 5831-5839.
- [2] U.A. Bakshi, A.P. Godse, *Linear Integrated Circuits & Applications* **2010**, Technical Publications.
- [3] K. Sekine, Y. Saito, M. Hirayama, T. Ohmi, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1999**, 17, 3129-3133.
- [4] J.A. García-Valenzuela, R. Rivera, A.B. Morales-Vilches, L.G. Gerling, A. Caballero, J.M. Asensi, C. Voz, J. Bertomeu, J. Andreu, *Thin Solid Films* **2016**, 619, 288-296.
- [5] M. Vetter, *Thin Solid Films* **1999**, 337, 118-122.
- [6] S.-Y. Yang, J.-B. Yoo, *Surf. Coat. Technol.* **2000**, 131, 66-69.
- [7] K.H. Zaininger, C.-c. Wang, *Proceedings of the IEEE* **1969**, 57, 1564-1570.
- [8] M. Benwadih, C. Serbutoviez, *Google Patents*, 2010.
- [9] M.J. Powell, B.C. Easton, O.F. Hill, M.J. Powell, B.C. Easton, O.F. Hill, *Appl. Phys. Lett.* **2016**, 794, 1-4.
- [10] M. Esro, G. Vourlias, C. Somerton, W.I. Milne, G. Adamopoulos, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, 134-141.
- [11] H. Oughaddou, S. Vizzini, B. Aufray, B. Ealet, J.M. Gay, J.-P. Biberian, F. Arnaud d'Avitaya, *Appl. Surf. Sci.* **2006**, 252, 4167-4170.
- [12] R. Sousa, J.F. Ribeiro, J.A. Sousa, R.T. Montenegro, L.M. Goncalves, J.H. Correia, *MME conference* **2013**, 2-5.
- [13] A.G. Dirks, H.J. Leamy, *Thin Solid Films* **1977**, 47, 219-233.
- [14] W. Xu, B. Li, T. Fujimoto, I. Kojima, *Surf. Coat. Technol.* **2001**, 135, 274-278.
- [15] C. Macchi, B. Juan, J. Garc, S. Mariazzi, M. Piccoli, E. Bemporad, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **2014**, 67, 1-7.
- [16] K. Maex, M.R. Baklanov, D. Shamiryan, F. Iacopi, S.H. Brongersma, Z.S. Yanovitskaya, *J. Appl. Phys.* **2003**, 93, 8793-8841.
- [17] I. Vlassiuk, P.Y. Apel, S.N. Dmitriev, K. Healy, Z.S. Siwy, *PNAS* **2009**, 106, 21039-21044.
- [18] A. Sousa, K.C. Souza, S.C. Reis, R.G. Sousa, D. Windmüller, J.C. Machado, E.M.B. Sousa, *J. Non-Cryst. Solids* **2008**, 354, 4800-4805.

- [19] S.J. Tao, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 5499-5510.
- [20] G. Bierwagen, D. Tallman, J. Li, L. He, C. Jeffcoate, *Prog. Org. Coat.* **2003**, 46, 149-158.
- [21] C.-T. Chu, P.D. Fuqua, J.D. Barrie, *Appl. Opt.* **2006**, 45, 1583-1593.
- [22] J. Segalini, B. Daffos, P.L. Taberna, Y. Gogotsi, P. Simon, *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 7489-7494.
- [23] S. Amand, M. Musiani, M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier, *Electrochim. Acta* **2013**, 87, 693-700.
- [24] N. Shibata, S.J. Pennycook, T.R. Gosnell, G.S. Painter, W.A. Shelton, P.F. Becher, *Nature* **2004**, 428, 730-733.
- [25] V. Godinho, T.C. Rojas, A. Fernandez, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2012**, 149, 142-146.
- [26] K. Nakajima, Y. Morita, M. Suzuki, K. Narumi, Y. Saitoh, N. Ishikawa, K. Hojou, M. Tsujimoto, S. Isoda, K. Kimura, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **2012**, 291, 12-16.
- [27] A. Van der Rest, H. Idrissi, F. Henry, A. Favache, D. Schryvers, J. Proost, J.-P. Raskin, Q. Van Overmeere, T. Pardoën, *Acta Mater.* **2017**, 125, 27-37.
- [28] A. Novikau, P. Gaiduk, K. Maksimova, A. Zenkevich, *Nanoscale Res. Lett.* **2011**, 6, 148-148.
- [29] A. Maigné, *PhD Thesis* **2006**.
- [30] M.V.D. Hout, A.R. Hall, M.Y. Wu, *Nanotechnology* **2010**, 21, 1-6.
- [31] P.H. Lissberger, *Rep. Prog. Phys.* **1970**, 33, 197-268.
- [32] J. Petalas, S. Logothetidis, S. Bouladakis, A. Markwitz, *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, 187, 291-296.
- [33] M. Jurzecka-szymacha, P. Boszkowicz, K. Tkacz-Śmiech, *Thin Solid Films* **2011**, 520, 1308-1312.
- [34] I.G. Romijn, D.M. Borsa, A.W. Weeber, M. Zeman, H.F.W. Dekkers, R.E.I. Schropp, *Thin Solid Films* **2009**, 517, 3499-3502.
- [35] C.G. Granqvist, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, 60, 201-262.
- [36] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 69-96.
- [37] T. Watanabe, A. Nakajima, R. Wang, M. Minabe, S. Koizumi, *Thin Solid Films* **1999**, 351, 260-263.
- [38] S. Majee, M.F. Cerqueira, D. Tondelier, B. Geffroy, Y. Bonnassieux, P. Alpuim, J.E. Bourée, *Surf. Coat. Technol.* **2013**, 235, 361-366.
- [39] P. Maschwitz, H. Johnson, **2005**, Patent US20050196632.
- [40] M.-A. Nicolet, *Thin Solid Films* **1978**, 52, 415-443.
- [41] N. Li, *PhD Thesis* **2012**.
- [42] J.V. Dalton, J. Drobek, *J. Electrochem. Soc.* **1969**, 115, 865-868.
- [43] F. Alvarez, A.A. Valladares, *Rev. Mex. Fis.* **2002**, 48, 528-533.
- [44] K. Komeya, M. Matsui, *Materials Science and Technology* **1994**, Wiley-VCH.
- [45] A. Zerr, G. Miehe, G. Serghiou, M. Schwarz, E. Kroke, R. Riedel, H. Fuesz, P. Kroll, R. Boehler, *Nature* **1999**, 400, 340-342.
- [46] J.Z. Jiang, K. Ståhl, R.W. Berg, D.J. Frost, T.J. Zhou, P.X. Shi, *EPL* **2000**, 51, 62.

- [47] H. Lin, L. Xu, X. Chen, X. Wang, M. Sheng, F. Stubhan, *Thin Solid Films* **1998**, 333, 71-76.
- [48] B. Reynes, J.-C. Bruyère, *Sens. Actuators, A* **1992**, 32, 303-306.
- [49] X. Xu, D. Zhou, Q. He, Y. Jiang, T. Fan, L. Huang, T. Ao, S. He, *Appl. Phys. A* **2013**, 111, 867-876.
- [50] H. Kakiuchi, Y. Nakahama, H. Ohmi, K. Yasutake, K. Yoshii, Y. Mori, *Thin Solid Films* **2005**, 479, 17-23.
- [51] W.A.P. Claassen, W.G.J.N. Valkenburg, M.F.C. Willemsen, W.M. Wiggert, *J. Electrochem. Soc.* **1985**, 893-898.
- [52] I. Jonak-Auer, R. Meisels, F. Kuchar, *Infrared Phys Technol.* **1997**, 38, 223-226.
- [53] D. Benoit, P. Morin, J. Regolini, *Thin Solid Films* **2011**, 519, 6550-6553.
- [54] T. Fujinaga, M. Takagi, M. Hashimoto, S. Asari, K. Saito, *Thin Solid Films* **2008**, 516, 615-617.
- [55] Y. Hirohata, N. Shimamoto, T. Hino, T. Yamashima, K. Yabe, *Thin Solid Films* **1994**, 253, 425-429.
- [56] J.D. Wolfe, A.I. Belkind, R.E. Laird, **1994**, Patent US5377045.
- [57] S. Guruvenket, J. Ghatak, P.V. Satyam, G.M. Rao, *Thin Solid Films* **2005**, 478, 256-260.
- [58] L. Yu, J. Xu, S. Dong, I. Kojima, *Thin Solid Films* **2008**, 516, 1781-1787.
- [59] N. Kaiser, *Appl. Opt.* **2002**, 41, 3053-3060.
- [60] M. Ruske, G. Bräuer, J. Pistner, J. Szczyrbowski, M. Weigert, *Thin Solid Films* **1999**, 351, 158-163.
- [61] R.G. Munro, S.J. Dapkunas, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **1993**, 98, 607-631.
- [62] H. Ogata, K. Kanayama, M. Ohtani, K. Fujiwara, H. Abe, *Thin Solid Films* **1978**, 48, 333-338.
- [63] T. Voss, S. Matics, A. Strohm, W. Frank, G. Bilger, *Physica B* **2001**, 310, 431-433.
- [64] J. Kulczyk-Malecka, P.J. Kelly, G. West, G.C.B. Clarke, J.A. Ridealgh, *Surf. Coat. Technol.* **2014**, 255, 37-42.
- [65] S.M. Sze, *J. Appl. Phys.* **1967**, 38, 2951-2956.
- [66] F.-C. Chiu, *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2014**, 2014.
- [67] M. Vila, C. Prieto, *Thin Solid Films* **2004**, 459, 195-199.
- [68] S.A. Awan, R.D. Gould, S. Gravano, *Thin Solid Films* **1999**, 356, 456-460.
- [69] S.A. Awan, R.D. Gould, *Thin Solid Films* **2003**, 423, 267-272.
- [70] M. Vila, C. Prieto, P. Miranzo, M.I. Osendi, R. Ramírez, *Surf. Coat. Technol.* **2002**, 151, 67-71.
- [71] J.A. Thornton, D.W. Hoffman, *Thin Solid Films* **1989**, 171, 5-31.
- [72] G.C.A.M. Janssen, *Thin Solid Films* **2007**, 515, 6654-6664.
- [73] J. Chen, S.J. Bull, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2011**, 44, 1-19.
- [74] V. Godinho, M.C. Jiménez De Haro, J. García-López, V. Goossens, H. Terryn, M.P. Delplancke-Ogletree, A. Fernandez, *Appl. Surf. Sci.* **2010**, 256, 4548-4553.
- [75] F. Rebib, *PhD Thesis* **2006**.
- [76] F. Jansen, A. Day, *Thin Solid Films* **1992**, 219, 139-145.
- [77] M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami, M. Ohwada, *J. Appl. Phys.* **1990**, 68, 1272-1281.

- [78] J. Ayache, L. Beaunier, J.P. Boumendil, G. Ehret, D. Laub, *Guide de préparation des échantillons pour la microscopie électronique en transmission: Techniques - Tome 2* **2007**, Publications de l'Université de Saint-Étienne.
- [79] J.R. Tesmer, M.A. Nastasi, *Handbook of modern ion beam materials analysis* **1995**, Materials Research Society.
- [80] J.C. Vickerman, D. Briggs, *TOF-SIMS: Materials Analysis by Mass Spectrometry* **2013**, SurfaceSpectra.
- [81] T. Serikawa, A. Okamoto, *J. Electrochem. Soc.* **1984**, 131, 2928-2933.
- [82] C.C. Kim, J.W. Garland, H. Abad, P.M. Raccach, *Physical Review B* **1992**, 45, 11749-11767.
- [83] S.K. O'Leary, S.R. Johnson, P.K. Lim, *Journal of Applied Physics* **1997**, 82, 3334-3340.
- [84] G. Xu, P. Jin, M. Tazawa, K. Yoshimura, *Thin Solid Films* **2003**, 425, 196-202.
- [85] P.E. Batson, N. Dellby, O.L. Krivanek, *Nature* **2002**, 418, 617-620.
- [86] O.L. Krivanek, N. Dellby, A.R. Lupini, *Ultramicroscopy* **1999**, 78, 1-11.
- [87] L. Reimer, H. Kohl, *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation* **2008**, Springer New York.
- [88] K. Arai, S. Takatoh, T. Enokijima, T. Hayashi, T. Yikegaki, *Thin Solid Films* **1996**, 281-282, 318-320.
- [89] J.H.M. Deltrap, *PhD Thesis* **1964**, PhD thesis.
- [90] O.L. Krivanek, N. Dellby, A.J. Spence, R.A. Camps, L.M. Brown, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **1997**, 153, 35-40.
- [91] N. Dellby, O.L. Krivanek, M.F. Murfitt, *Phys. Procedia* **2008**, 1, 179-183.
- [92] J. Kirkland, *Advanced Computing in Electron Microscopy* **2013**, Springer US.
- [93] J.P. Langmore, J. Wall, M.S. Isaacson, *Optik* **1973**, 38, 335-350.
- [94] J. Wall, J. Langmore, M. Isaacson, A.V. Crewe, *PNAS* **1974**, 71, 1-5.
- [95] C. Prunier (épouse Mory), *PhD Thesis* **1985**.
- [96] R. Eusemann, H. Rose, J. Dubochet, *J. Microsc.* **1982**, 128, 239-249.
- [97] J.E.B. Randles, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1948**, 44, 322-327.
- [98] T. Grygar, *J. Electroanal. Chem.* **1996**, 405, 117-125.
- [99] Š. Komorsky-Lovrić, F. Scholz, *J. Electroanal. Chem.* **1998**, 445, 81-87.
- [100] M. Kiwilszo, J. Smulko, *J. Solid State Electrochem.* **2009**, 13, 1681-1686.
- [101] H.-Y. Liu, F.C. Anson, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1985**, 184, 411-417.
- [102] G. Calzaferri, M. Lanz, J.-W. Li, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1313-1314.
- [103] R.N. Adams, *Analytical Chemistry* **1958**, 30, 1576-1576.
- [104] D.E. Tallman, S.L. Petersen, *Electroanalysis* **1990**, 2, 499-510.
- [105] A. Doménech-Carbó, J. Labuda, F. Scholz, *Pure Appl. Chem.* **2012**, 85, 609-631.
- [106] O.L. Riggs, Jr., C.E.H.N.E. Locke, *Anodic protection : theory and practice in the prevention of corrosion* **1981**, New York (N.Y.) : Plenum press.
- [107] I. Frateur, *ECS Trans.* **2008**, 13, 115-128.
- [108] C.A. Schiller, W. Strunz, *Electrochim. Acta* **2001**, 46, 3619-3625.
- [109] C.K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X.F. Zhang, R.A. Huggins, Y. Cui, *Nat. Nano.* **2008**, 3, 31-35.
- [110] P. Simon, Y. Gogotsi, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 845-854.

- [111] A.T. Hubbard, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 633-656.
- [112] P.E. de Jongh, D. Vanmaekelbergh, J.J. Kelly, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 3512-3517.
- [113] B.M. Quinn, C. Dekker, S.G. Lemay, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6146-6147.
- [114] M. Musiani, *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 3397-3402.
- [115] G.N. Salaita, D.A. Stern, F. Lu, H. Baltruschat, B.C. Schardt, J.L. Stickney, M.P. Soriaga, D.G. Frank, A.T. Hubbard, *Langmuir* **1986**, 2, 828-835.
- [116] L.V. Protsailo, W.R. Fawcett, *Langmuir* **2002**, 18, 8933-8941.
- [117] S. Nestic, J. Postlethwaite, S. Olsen, *Corrosion* **1996**, 52, 280-294.
- [118] R.T. Foley, *Corrosion* **1986**, 42, 277-288.
- [119] M. Pourbaix, *Biomaterials* **1984**, 5, 122-134.
- [120] K.S. Cole, R.H. Cole, *J. Chem. Phys.* **1941**, 9, 341-351.
- [121] M. Benoit, C. Bataillon, B. Gwinner, F. Miserque, M.E. Orazem, C.M. Sánchez-sánchez, B. Tribollet, V. Vivier, *Electrochim. Acta* **2016**, 201, 340-347.
- [122] J. Zhang, V. Desai, *Surf. Coat. Technol.* **2005**, 190, 98-109.
- [123] S.H. Ahn, J.H. Lee, H.G. Kim, J.G. Kim, **2004**, 233, 105-114.
- [124] L.L. Scribner, S.R. Taylor, *The Measurement and Correction of Electrolyte Resistance in Electrochemical Tests* **1990**, ASTM.
- [125] L. Young, *Transactions of the Faraday Society* **1955**, 51, 1250-1260.
- [126] B. Hirschorn, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, 452-457.
- [127] A. Son, M. Musiani, M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier, *Electrochim. Acta* **2015**, 179, 452-459.
- [128] A. Tran, F. Huet, K. Ngo, P. Rousseau, *Electrochim. Acta* **2011**, 56, 8034-8039.
- [129] P.H. Holloway, C.C. Nelson, *Thin Solid Films* **1976**, 35, L13-L16.
- [130] M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions* **1966**, Pergamon Press, Oxford; New York.
- [131] J.D.J. Cutnell, K. W., *Physics* **1998**, John Wiley & Sons Inc., New-York.
- [132] J. Siegel, O. Lyutakov, V. Rybka, Z. Kolská, V. Švorčík, *Nanoscale Res. Lett.* **2011**, 6, 96-96.
- [133] L.D. Burke, P.F. Nugent, *Gold Bull.* **1997**, 30, 43-53.
- [134] M.B. Cortie, A.I. Maarroof, G.B. Smith, *Gold Bull.* **2007**, 38, 14-22.
- [135] T. Shinagawa, K. Takanabe, *J. Power Sources* **2015**, 287, 465-471.
- [136] H.R. Philipp, *J. Electrochem. Soc.* **1973**, 120, 295-300.
- [137] S.M. Hu, L.V. Gregor, *J. Electrochem. Soc.* **1967**, 114, 826-833.
- [138] G.A. Brown, W.C. Robinette, H.G. Carlson, *J. Electrochem. Soc.* **1968**, 115, 948-955.
- [139] M.E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy* **2011**, Wiley.
- [140] E.A. Taft, *J. Electrochem. Soc.* **1971**, 118, 1341-1346.
- [141] G.J. Brug, A.L.G. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.* **1984**, 176, 275-295.
- [142] W.S. Tait, *J. Coating Tech.* **2003**, 75, 45-50.
- [143] F. Deflorian, S. Rossi, *Electrochim. Acta* **2006**, 51, 1736-1744.
- [144] E.R. Nightingale, *J. Phys. Chem.* **1959**, 63, 1381-1387.
- [145] A.P. dos Santos, A. Diehl, Y. Levin, *Langmuir* **2010**, 26, 10778-10783.
- [146] W. Van Gelder, V.E. Hauser, *J. Electrochem. Soc.* **1967**, 114, 869-872.



- [147] P. Le Coustumer, M. Motelica-Heino, P. Chapon, H. François Saint-Cyr, R. Payling, *Surf. Interface Anal.* **2003**, 35, 623 - 629.
- [148] M.N. Ghazzal, E. Aubry, N. Chaoui, D. Robert, *J. Nanotechnol.* **2015**, 6, 2039-2045.
- [149] M.A. Signore, A. Sytchkova, D. Dimaio, A. Cappello, A. Rizzo, *Opt. Mater.* **2012**, 34, 632-638.
- [150] P.S. Nayar, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2002**, 20, 2137-2139.
- [151] J.D. Wolfe, R.E. Laird, C.K. Carniglia, J.P. Lehan, *Topical meeting, Optical interference coatings* **1995**.
- [152] K. Nielsch, F. Muller, A.-P. Li, U. Gosele, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 582-586.

## Table des illustrations

Figure 1 : a. Schéma représentant un double vitrage comportant un revêtement à contrôle solaire sur la face intérieure du verre externe. b. Schéma représentant un exemple d'empilement utilisé pour une application de contrôle solaire. ....	20
Figure 2 : Schéma représentant le transport d'espèces corrosives au sein d'une couche mince diélectrique utilisée comme couche barrière. ....	21
Figure 3 : a. Configuration du site du silicium dans la structure $\text{Si}_3\text{N}_4$ . b. Structure de $\text{Si}_3\text{N}_4$ amorphe obtenue par simulation (Alvarez <i>et al.</i> [43]) .....	22
Figure 4 : Représentation schématique de l'influence de la température du substrat et de la pression d'argon sur la microstructure de couches minces obtenues par pulvérisation cathodique magnétron d'après Thornton <i>et al.</i> ([71]). ....	27
Figure 5 : Schéma de fonctionnement d'un dépôt par pulvérisation cathodique magnétron. ....	32
Figure 6 : Schéma représentant le potentiel de la cathode en fonction du flux de gaz réactif pour une vitesse de dépôt donnée. ....	33
Figure 7 : Schéma représentant la géométrie de dépôt statique utilisée dans l'équipement MISSTIC. a. Vue en perspective. b. Vue transverse. ....	37
Figure 8 : a. Schéma représentant la géométrie verticale de l'échantillon lors de son déplacement dans la chambre de dépôt. b. Schéma de fonctionnement de la pulvérisation magnétron avec déplacement en ligne du plateau sous la cible utilisé dans les équipements de dépôt VMAG et LINA 350. L'axe z correspond à l'axe vertical (gravité selon z). ....	38
Figure 9 : Graphique représentant l'évolution des pressions partielles en eau, hydrogène et oxygène mesurées par spectromètre de masse pendant le dépôt magnétron d'une couche de $\text{SiN}_x$ à une pression totale de $3.0 \mu\text{bar}$ en 10 passages sous la cible de Si:Al.....	40
Figure 10 : a. Dépôt de nitrure de silicium sur verre ou wafer de silicium. b. Empilement $\text{SiN}_x/\text{NiCr}/\text{Au}/\text{SiN}_x$ déposé sur verre. ....	43
Figure 11 : Figure représentant le dépôt de la couche sur membrane permettant l'observation en vue de face par TEM. a. Schéma représentant la membrane commerciale avec 9 fenêtres de $\text{Si}_3\text{N}_4$ (15 nm). b. Image de la membrane obtenue par microscopie optique. c. Schéma du procédé de dépôt et la direction de l'observation par TEM. ....	44
Figure 12 : Figure représentant la préparation d'une lame mince dans l'échantillon par FIB pour observer la couche mince par TEM en vue de côté. a. Images MEB en électrons secondaires extraites d'un ouvrage de J. Ayache <i>et al.</i> ([78]). b. Image acquise en microscopie électronique à transmission en mode champ clair de la lame ainsi créée. Les zones plus claires correspondent à des zones plus minces et sont privilégiées pour l'observation par TEM. c. Schéma représentant l'observation en vue transverse par TEM de la lame. ....	45
Figure 13 : Schéma de fonctionnement des mesures RBS et ERDA sur une couche mince. ....	49
Figure 14 : Schéma de principe de l'analyse de la composition de la couche par TOF-SIMS. A gauche : pulvérisation de l'échantillon par des ions $\text{Bi}^+$ pulsés puis analyse des ions secondaires par spectromètre de masse. Au centre : Décapage d'une épaisseur de couche	

par bombardement d'ions Cs <sup>+</sup> . A droite : répétition de l'analyse de composition sur une strate inférieure. ....	50
Figure 15 : Graphique représentant l'analyse de la composition de la couche par SIMS en fonction de la durée de décapage (et donc de l'épaisseur de la couche). ....	51
Figure 16 : Spectre XPS général obtenu a. Juste après le dépôt de la couche SiN <sub>x</sub> :Al. b. Après une exposition à l'air de 30min. ....	53
Figure 17 : Image acquise par SEM d'une couche de SiN <sub>x</sub> :Al dite « représentative ». ....	55
Figure 18 : Images acquises en AFM sur une couche de 30 nm de SiN <sub>x</sub> :Al déposée sur verre à 14 μbar. A gauche : Signal de hauteur. A droite : Signal de phase. ....	56
Figure 19 : Schéma représentant la méthode de mesure par AFM de l'épaisseur de la couche déposée. ....	56
Figure 20 : Mesure de la réflexion d'une couche de 30 nm de SiN <sub>x</sub> :Al par réflectométrie des rayons X. ....	58
Figure 21 : Indices optiques n et k pour une couche de 30 nm de SiN <sub>x</sub> déposée à 14 μbar	59
Figure 22 : Schémas représentant les interactions élastiques et inélastiques se produisant au sein d'un microscope électronique à transmission. a. Diffusion élastique de l'électron incident sans perte d'énergie à grand angle (incohérent) ou petit angle (cohérent). b. Diffusion inélastique de l'électron incident avec transfert d'énergie. ....	64
Figure 23 : Schémas de principe simplifiés représentant les différents éléments constituant la colonne d'un microscope électronique en transmission. a. TEM conventionnel. b. STEM. ....	65
Figure 24 : Schéma représentant les trois types d'aberrations les plus répandues dans un microscope électronique en transmission. a. Aberration sphérique. b. Aberration chromatique. c. Astigmatisme. ....	67
Figure 25 : Evolution de la fonction de transfert de la lentille objectif en fonction de la fréquence spatiale. Paramètres : tension d'accélération 100 kV, coefficient d'aberration sphérique 0,5 mm, coefficient d'aberration chromatique 0,8 mm, étalement en énergie 0,8 eV, demi-angle d'illumination 0,8 mrad, défocus 50 nm (sous-focalisation). ....	71
Figure 26 : Schéma représentant la collection des électrons diffusés élastiquement sur le détecteur HAADF dans l'angle solide délimité par les angles β <sub>1</sub> et β <sub>2</sub> . ....	73
Figure 27 : a. Schéma représentant la soustraction du fond continu et l'intégration d'un spectre sur des fenêtres centrées sur les seuils K de l'azote et de l'oxygène (à 400 et 530 eV respectivement). b. Schéma représentant la collection de spectres suivant un échantillonnage spatial donné. ....	77
Figure 28 : Observation en TEM en champ clair à 100 kV d'une couche de SiN <sub>x</sub> :Al de 40 nm déposée sur Verre/Au. ....	79
Figure 29 : Images acquises en TEM champ clair à 100 kV sur une couche de SiN <sub>x</sub> :Al (représentative) pour une défocalisation d'environ 50 nm à deux grandissements différents. ....	80
Figure 30 : Observation en STEM HAADF à 100 kV d'une lame FIB (section transverse) préparée à partir d'une couche de 30 nm de SiN <sub>x</sub> :Al déposée à 14 μbar sur or. ....	81
Figure 31 : Observation en STEM HAADF à 100 kV d'une couche de SiN <sub>x</sub> :Al « représentative » sur membrane commerciale. ....	82

Figure 32 : a. Schéma représentant l'effet d'une inclinaison de l'échantillon lors de l'observation STEM sur le contraste attendu sur les pores de la couche. b. Observations STEM HAADF d'une même zone de la couche de SiNx :Al pour trois angles d'inclinaison de l'échantillon sous le faisceau : 0 mrad, 50 mrad et 100 mrad. ....	82
Figure 33 : Observations par plusieurs techniques de la même couche de nitrure de silicium représentative : a. TEM BF. b. STEM HAADF. c. AFM.....	83
Figure 34 : Comparaison de profils extraits d'une image acquise en STEM HAADF et d'une image acquise par AFM de la couche de SiNx :Al « représentative ». ....	84
Figure 35 : Schémas représentant le contraste attendu en imagerie STEM-HAADF en fonction de la morphologie des pores. a. Evolution du diamètre détecté en niveau de gris en fonction de la longueur projetée d'un pore. b. Contraste équivalent obtenu à partir de trois microstructures de pores différentes. ....	85
Figure 36 : a. Schéma définissant l'épaisseur $d$ de la couche, l'épaisseur $d_m$ de la membrane, et l'épaisseur locale $t$ en tout point de l'image. b. Schéma du protocole suivi pour convertir les images en niveaux de gris en cartes d'épaisseurs locales. Le libre parcours moyen élastique, $l_{el}$ , intervient dans le calcul. ....	86
Figure 37 : Schéma représentant le repérage des pores dans chaque strate et l'indexation de leur centre et diamètre équivalent dans un tableur. ....	86
Figure 38 : Analyse quantitative de la porosité dans l'épaisseur. a. Evolution du nombre de pores en fonction de la longueur de vide projetée. Encart : zoom sur les plus grandes longueurs projetées. Les losanges placés sur la courbe correspondent aux longueurs projetées choisies pour le tracé des histogrammes en b. b. Histogrammes sur les diamètres de pores tracés pour plusieurs longueurs de vide projetée de 7.1 nm à 9.8 nm et normalisés par leur maximum. ....	87
Figure 39 : a. Histogrammes sur les diamètres de pores tracés pour plusieurs longueurs de vide projeté de 8.2 nm à 9.8 nm. b. Evolution du diamètre du pore donnant la plus grande longueur projetée dans l'image analysée en fonction de sa longueur. ....	89
Figure 40 : Schéma résumant les deux populations de pores analysés dans ce chapitre. En rouge : faible densité de pore de grande longueur et grand diamètre dont le diamètre augmente avec l'épaisseur de couche. En bleu : grande densité de pores de plus faible diamètre avec invariance du diamètre dans l'épaisseur. ....	90
Figure 41 : Cartes élémentaires acquises à 100 kV en STEM EELS sur la couche de SiNx :Al « représentative » avec une dimension de pixel de 0.73 nm, une durée d'acquisition de 10 ms par pixel, et une étendue en énergie de 2000 eV. Intégration des spectres de chaque pixel. a. Azote (seuil K) : 401 à 451 eV. b. Oxygène (seuil K) : 530 à 580 eV. c. Silicium (seuil K) : 1910 à 1960 eV.....	91
Figure 42 : a. Carte d'épaisseur acquise à 100 kV en STEM EELS sur la couche de SiNx :Al « représentative » après intégration des spectres de chaque pixel sur 2000 eV. b et c. Rapport atomique relatif O/Si pour deux échelles différentes. ....	92
Figure 43 : a. Evolution des rapports de concentrations atomiques O/N, O/Si et N/Si estimés en STEM EELS en fonction de la profondeur après intégration dans la direction perpendiculaire à la direction de croissance. b. Evolution du rapport atomique relative O/Si avec la profondeur. ....	93

Figure 44 : Cartes élémentaires obtenues par acquisition de spectres EELS à 100 kV sur la couche de SiNx :Al sur membrane. a. Carte de l'épaisseur locale : Intégration sur une gamme spectrale de 1000 eV. b. Carte de l'oxygène (seuil K) : intégration de 530 à 580 eV et division par l'épaisseur locale. c. Carte de l'azote (seuil K) : intégration de 400 à 450 eV et division par l'épaisseur locale. ....	95
Figure 45 : a. Observation STEM HAADF de la couche de SiNx :Al « représentative ». Les pores visibles sont entourés en bleu (guide visuel). b. Carte de l'oxygène (seuil K) : intégration de 530 à 580 eV. Les régions oxydées sont entourées en orange. c. A gauche : superposition des pores repérés en HAADF (en bleu) avec les régions oxydées repérées par EELS (en orange). A droite : agrandissement d'un ensemble de trois pores. ....	96
Figure 46 : Représentation complexe de l'impédance obtenue à partir de la mesure d'impédance d'une couche de nitrure de silicium déposée à haute pression sur or et d'épaisseur 30 nm. La valeur de capacité extrapolée à fréquence infinie est notée $C_{\infty}$ . ...	105
Figure 47 : Principe de la mesure d'impédance d'une couche mince diélectrique. L'ensemble couche diélectrique-électrode métallique est appelé électrode de travail. Un potentiel $e(t)$ est imposé entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et le courant traversant la contre-électrode et l'électrode de travail est mesuré. ....	107
Figure 48 : Schémas de quatre systèmes électrochimiques et leur circuit électrique équivalent. L'électrolyte est représenté en bleu, la couche isolante en marron et l'électrode en gris. a. Electrolyte seul. b. Electrode conductrice plongée dans un électrolyte. c. Couche non poreuse déposée sur électrode conductrice plongée dans un électrolyte. d. Couche poreuse déposée sur électrode. ....	108
Figure 49 : Diagrammes de Bode obtenus par simulation des circuits électrique équivalents présentés sur la Figure 48 pour les valeurs de paramètres décrits dans le Tableau 3. Le module est présenté en bleu et la phase en rouge. Les courbes en trait pointillé correspondent aux circuits électriques complets et les courbes en trait plein correspondent aux impédances soustraites de la résistance de l'électrolyte a. Electrolyte seul. b. Electrode parfaitement conductrice plongée dans un électrolyte. c. Couche non poreuse déposée sur électrode parfaitement conductrice plongée dans un électrolyte. d. Couche poreuse déposée sur une électrode plongée dans un électrolyte. ....	109
Figure 50 : Circuit électrique équivalent modélisant l'impédance d'une couche mince diélectrique. Un ensemble d'éléments de Voigt en série est représenté sur la gauche. Cet ensemble peut se représenté sous la forme de la somme de chaque éléments (à droite sur la figure). ....	111
Figure 51 : Schémas représentant le système expérimental. L'échantillon est constitué d'un substrat, d'une couche conductrice servant d'électrode et de la couche à étudier. La cellule est maintenue par un joint de caoutchouc (Viton®) sur l'échantillon. Le volet droit de la figure présente l'aspect de surface du substrat et des différentes couches de l'échantillon en AFM et MEB (microscope électronique à balayage). ....	114
Figure 52 : Schéma représentant la cellule de mesure en fonctionnement. ....	114
Figure 53 : Schémas de l'empilement mesuré par EIS. a. Verre/ SiNx/ NiCr/ Au/ SiNx. b. Si (wafer)/ SiNx. Une couche de silice native recouvre le wafer de silicium dans la figure de droite. ....	115

Figure 54 : Cartes élémentaires correspondant au seuil K de l'azote, acquises par STEM-EELS. a. Observation en vue de face de la couche de nitrure de silicium représentative déposée sur membrane TEM. b. Observation en vue de face d'un empilement d'or (10 nm) et de nitrure de silicium (représentative) déposé sur membrane TEM.....	117
Figure 55 : Diagrammes de Nyquist et représentation de Bode corrigée de la chute ohmique des impédances. a. Verre/ SiNx/ NiCr/ Au. En insert : diagramme de Bode représenté sur une plus large gamme de fréquences [10 mHz, 100 kHz]. b. Wafer de silicium et sa couche de silice native.....	118
Figure 56 : a. Schéma représentant le dépôt en une seule étape de l'électrode d'or et de la couche. b. Schéma représentant le dépôt en deux étapes de l'électrode d'or et de la couche. c. Diagrammes de Nyquist et représentation de Bode corrigée de la chute ohmique des impédances correspondant aux deux cas précédents : la phase est représentée en trait plein et le module en trait pointillé. En jaune : procédé en une étape, en noir : procédé en deux étapes.....	119
Figure 57 : Observations en microscopie optique de l'état de surface des échantillons Verre/ SiNx/ NiCr/ Au/ SiNx après 60h de mesures EIS. a. Empilement déposé en une seule étape b. Empilement déposé en deux étapes.....	120
Figure 58 : Voltamogramme acquis pour 11 cycles de mesure de l'échantillon Verre/ SiNx/ NiCr/Au dans une solution à 0.5 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . En encart : cycle décrit par le potentiel. ....	121
Figure 59 : Courbe de polarisation acquise sur l'échantillon Verre/ SiNx/ NiCr/Au dans une solution à 0.5 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> avec une variation du potentiel de 10 mV/min. ....	122
Figure 60 : a. Circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser l'impédance de l'électrode d'or au contact de l'électrolyte. b. Représentation de Bode corrigée de la chute ohmique de l'impédance mesurée sur l'électrode d'or en cercles noirs et modélisation de l'impédance en trait rouge. ....	123
Figure 61 : a. Diagramme de Nyquist. b. Représentation de Bode corrigée de la chute ohmique de l'impédance de la couche de SiNx « représentative » sur électrode d'or. ....	124
Figure 62 : Représentation de la capacité complexe de la couche de nitrure de silicium dans la gamme de fréquence [1mHz, 100 kHz] après soustraction de la résistance de l'électrolyte.....	125
Figure 63 : Circuit électrique équivalent utilisé pour la modélisation de l'impédance de la couche mince de nitrure de silicium déposée sur or. L'impédance de Young s'exprime selon : $Z_{Young}(\omega) = -lj\omega\varepsilon\varepsilon_0ln1 + j\omega\varepsilon\varepsilon_0\rho_0e - dl1 + j\omega\varepsilon\varepsilon_0\rho_0$ (équation 42).....	126
Figure 64 : Représentation des intervalles de confiance des paramètres du modèle de la Figure 63 obtenus par méthode des moindres carrés linéaires (en rouge) et par simulation Monte-Carlo (en noir).....	128
Figure 65 : Schéma électrique général permettant l'application de la formule de Brug <i>et al.</i> dans le cas d'une distribution surfacique de constantes de temps pour le CPE. ....	128
Figure 66 : Graphique représentant l'évolution de la résistivité obtenue à partir des paramètres de l'impédance de Young utilisée dans la régression des données expérimentales en fonction de la distance au substrat dans le cas de la couche de nitrure de silicium représentative.....	131
Figure 67 : A gauche : plan de découpe de la plaque après dépôt de l'empilement en 9 échantillons de 7x7 cm <sup>2</sup> . Les échantillons 1, 3, 7, 9 correspondant aux angles de la plaque	

sont mesurées par EIS. A droite : diagrammes de Nyquist des 4 échantillons 1, 3, 7, 9 en fonction du temps d'immersion. En encart : images de microscopie optique de l'échantillon n°1 pour deux durées d'immersion de 63h et 255h. ....	132
Figure 68 : Représentation de Bode corrigée de la chute ohmique comparant les impédances de deux couches de 30 nm de SiN <sub>x</sub> déposée à 8 μbar sur électrode d'or mesurées dans deux solutions de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> de concentration variable. a. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 M et 1.0 M. b. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.2 M, 0.3 M, et 0.5 M. ....	134
Figure 69 : Schéma électrique équivalent utilisé pour modéliser les impédances représentées en Figure 68 .....	134
Figure 70 : a. Evolution de la valeur de la résistance de pore ( <i>R<sub>p</sub></i> ) et de la surface d'électrode accessible calculée par la formule de Brug en fonction de la concentration de la solution de sulfate de sodium. b. Profils de résistivité (semi-log) déterminée à partir de l'impédance de Young. Encart : schéma représentant la profondeur des pores non traversant sondée en fonction de la concentration de l'électrolyte. ....	136
Figure 71 : Evolution de l'impédance d'une couche de SiN <sub>x</sub> représentative modifiée en fonction de la nature des ions de la solution électrolytique utilisée. a. Diagramme de Nyquist. b. Diagramme de Bode corrigé de la chute ohmique. ....	137
Figure 72 : Evolution de la mesure d'impédance sur la couche de SiN <sub>x</sub> représentative modifiée en fonction du potentiel imposé pendant la mesure. a. Augmentation du potentiel en diagramme de Nyquist. b. Augmentation du potentiel en diagramme de Bode (phase en trait plein et module en trait pointillé). c. Diminution du potentiel en diagramme de Nyquist. d. Diminution du potentiel en diagramme de Bode (phase en trait plein et module en trait pointillé). ....	139
Figure 73 : Circuit électrique équivalent utilisé pour la modélisation de l'impédance de la couche mince de nitrure de silicium déposée sur or prenant en compte une résistance de transfert de charge en fond de pore traversant.....	140
Figure 74 : Evolution de la résistance de transfert de charge avec le potentiel. Les points expérimentaux sont issus de la modélisation de l'impédance par le modèle de la Figure 73 et sont représentés par des cercles noirs. Le tracé pointillé rouge correspond à la modélisation de la résistance à partir de la valeur de la pente de la demi-droite de Tafel calculée en 4.2.3. ....	141
Figure 75 : En haut : schéma représentant le protocole suivi pour faire varier la quantité d'oxygène dissous dans la solution électrolytique pendant la mesure d'impédance. En bas : représentations de Nyquist et Bode correspondant au protocole décrit au-dessus sur une couche de 30 nm d'épaisseur de nitrure de silicium déposée à 8 μbar. ....	142
Figure 76 : Images obtenues par STEM HAADF à 100 kV de lame minces préparées par FIB de couches de SiN <sub>x</sub> :Al déposées à 14 μbar d'épaisseur variable : a. 10 nm. b. 40 nm. c. 60 nm. d. 100 nm.....	147
Figure 77 : A gauche : Schéma représentant la direction x d'intégration des images STEM HAADF. A droite : profils d'intégration représentés en fonction de la profondeur (surface à gauche et substrat à droite) pour différentes épaisseurs déposées : a. 10 nm. b. 40 nm. c. 60 nm. d. 100 nm.....	148
Figure 78 : Images obtenues par STEM HAADF à 100 kV de couches de SiN <sub>x</sub> :Al déposées sur membrane TEM et d'épaisseur variable : a. 30 nm. b. 60 nm. c. 100 nm. ....	149

Figure 79 : Histogrammes de diamètres de pores tracés pour plusieurs longueurs de vide projeté pour trois épaisseurs de couche de SiNx :Al. a. Epaisseur de couche de 30 nm, histogramme normalisé par son maximum. b. Epaisseur de couche de 60 nm, histogramme normalisé. c. Epaisseur de couche de 100 nm, histogramme normalisé. d. Epaisseur de 30 nm, histogramme non normalisé. e. Epaisseur de 60 nm, histogramme non normalisé. f. Epaisseur de 100 nm, histogramme non normalisé. ....	150
Figure 80 : a. Evolution du diamètre du pore de plus grande longueur de vide projetée en fonction de sa longueur projetée pour trois épaisseurs de couche (30, 60 et 100 nm). b. Schémas représentant le profil d'un pore obtenu à partir de l'évolution de son diamètre en fonction de la longueur de vide projetée dans le cas d'un pore unique dans la profondeur en trait plein. En trait pointillé : profil de pore non décrit pour un diamètre supérieur à la limite de détection imposé par le code d'analyse. ....	152
Figure 81 : a. Evolution de la densité de pores détectés en fonction de la longueur de vide projetée pour les trois épaisseurs de couches mesurées (30, 60, 100 nm). b. Agrandissement d'échelle montrant la superposition des courbes mesurées sur les couches de 60 et 100 nm. ....	154
Figure 82 : Comparaison des morphologies de pores observées en STEM HAADF en vue de côté et des représentations schématiques des pores à l'échelle à partir des observations en vue de face (la tortuosité des pores n'est pas représentée). a. Couche de 40 nm d'épaisseur. b. Couche de 60 nm d'épaisseur. c. Couche de 100 nm d'épaisseur. ....	155
Figure 83 : a. Schéma représentant l'abrasion ionique de la couche de nitrure de silicium déposée sur membrane TEM. Deux abrasions ont été réalisées dans deux des 9 fenêtres dont dispose la membrane b. Observations TEM champ clair à 100 kV d'une couche de 50 nm de SiNx :Al déposé à 5 µbar. A gauche : couche de référence non gravée. Au milieu : gravure de 20 nm de la couche (30 nm restants). A droite : gravure de 35 nm (15 nm restants). ....	157
Figure 84 : a. Observations TEM champ clair à 100 kV de plusieurs couches de SiNx :Al. a. Couche de 50 nm de SiNx :Al déposé à 5 µbar. b. Epaisseur de 25 nm (après gravure de 25 nm de la couche présentée en a.). c. Epaisseur de 15 nm (après gravure de 35 nm de la couche présentée en a.). d. Couche de 30 nm (déposée, sans gravure). e. Couche de 30 nm (déposée, sans gravure). ....	158
Figure 85 : Graphique représentant l'évolution de l'épaisseur d'une couche de SiNx :Al de 55 nm et gravée dans une solution de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> à 85% molaire en fonction de la durée de gravure. ....	159
Figure 86 : Images obtenues par imagerie AFM d'une couche de 50 nm d'épaisseur gravée dans une solution H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 85% M. avec différents temps d'immersion. a. Couche non gravée d'épaisseur 52 nm. b. Epaisseur de couche restante de 45 nm. c. Epaisseur de couche restante de 40 nm. d. Epaisseur de couche restante de 34 nm. ....	159
Figure 87 : Images obtenues par imagerie AFM d'une couche de 50 nm d'épaisseur gravée par décharge lumineuse GD-OES. a. Couche de référence non gravée de 50 nm d'épaisseur. b. Couche gravée, épaisseur de 25 nm, c. Couche non gravée, épaisseur de 25 nm. ....	160
Figure 88 : a. Surface d'électrode accessible déterminée à partir de la formule de Brug en fonction de l'épaisseur de couche déposée. b. Profils de résistivités normalisés représentées	



en fonction de la distance au substrat pour quatre épaisseurs de couches (10, 30, 60 et 100 nm).....	162
Figure 89 : Cartes d'oxygène (intégration entre 530 et 580 eV) normalisées par les cartes d'épaisseur correspondantes (intégration sur la totalité de la dispersion en énergie) obtenues à partir de l'acquisition de spectres EELS à 100 kV. a. Pixel de 0.36 nm et durée d'acquisition de 10 ms, épaisseur de couche 10 nm. b. Pixel de 0.58 nm et durée d'acquisition de 40 ms, épaisseur de couche 30 nm. c. Pixel de 0.88 nm et durée d'acquisition de 40 ms, épaisseur de couche 60 nm. d. Pixel de 1.1 nm et durée d'acquisition de 20 ms, épaisseur de couche 100 nm. ....	164
Figure 90 : Signal O/épaisseur correspondant à l'intégration des cartes de la Figure 89 selon l'axe de la profondeur de la couche. a. Couche de 10 nm. b. Couche de 30 nm. c. Couche de 60 nm. d. Couche de 100 nm. ....	165
Figure 91 : Schéma représentant les deux régions se distinguant par la teneur locale en oxygène dans l'épaisseur de la couche .....	165
Figure 92 : Carte de concentrations atomiques relatives O/Si déterminées sur des lames minces préparées par FIB. a. et c. Couche de SiNx :Al de 10 nm déposé à 14 µbar sur wafer de silicium. b. et d. Couche de SiNx :Al de 30 nm déposé à 14 µbar sur wafer de silicium. ....	166
Figure 93 : Image STEM HAADF acquise à 100 kV sur une bicouche SiNx :Al/ NiCrNx déposée sur silicium. Le contraste a été modifié entre les couches de SiNx :Al et de NiCrNx.....	168
Figure 94 : Carte de concentrations atomiques relatives O/Si déterminées sur des lames minces préparées par FIB. a. Couche de SiNx :Al de 30 nm déposé à 14 µbar sur wafer de silicium. b. Bicouche de SiNx :Al (100 nm)/ NiCrNx déposé sur wafer de silicium.....	169
Figure 95 : Comparaison de la carte d'épaisseur à gauche (intégration sur la totalité de la dispersion en énergie) et de la carte de rapport de concentrations atomiques O/Si à droite pour la même zone imagée. ....	170
Figure 96 : Bilan de la caractérisation de couches d'épaisseur variable déposées à 14 µbar. ....	172
Figure 97 : Schéma reprenant les conclusions du paragraphe 5.1 à propos de la microstructure de la couche et de l'oxydation des pores. ....	173
Figure 98 : Schéma résumant les conclusions émises dans le paragraphe 5.1 sur l'accessibilité des pores de la couche plongée dans une solution électrolytique pour différentes épaisseurs de couches déposées.....	174
Figure 99 : Evolution de la contrainte moyenne d'une couche de 30 nm d'épaisseur (moyenne sur deux mesures dans des directions orthogonales du substrat) en fonction de la pression de dépôt.....	176
Figure 100 : Images acquises en STEM HAADF à 100 kV de lames minces préparées par FIB à partir de couches de nitrure de silicium de 60 nm d'épaisseur déposées à pression totale variable : a. dépôt à 4 µbar. b. dépôt à 8 µbar. c. dépôt à 14 µbar. ....	177
Figure 101 : Profils d'intégration représentés en fonction de la profondeur (surface à gauche et substrat à droite) pour différentes valeurs de pression de dépôt : a. 4 µbar. b. 8 µbar. c. 14 µbar. ....	178

Figure 102 : Images acquises en STEM HAADF à 100 kV de couches de nitrure de silicium de 30 nm d'épaisseur déposées à pression totale variable sur membrane : a. dépôt à 4 $\mu$ bar. b. dépôt à 8 $\mu$ bar. c. dépôt à 14 $\mu$ bar. L'échelle en intensité est intégrée à chaque image.	179
Figure 103 : Histogrammes de diamètres de pores normalisés tracés pour plusieurs longueurs de vide projeté pour trois pressions de dépôt de couche de SiNx :Al de 30 nm d'épaisseur. a. 4 $\mu$ bar. b. 8 $\mu$ bar. c. 14 $\mu$ bar. ....	180
Figure 104 : a. Evolution de la densité de pores détectés en fonction de la longueur de vide projetée pour les trois valeurs de pression de dépôt de 4, 8 et 14 $\mu$ bar. b. Tracé du diamètre moyen (trait plein) et de la longueur de vide projetée maximale détectée (trait pointillé) en fonction de la pression de dépôt. ....	181
Figure 105 : Représentation de Bode (module en trait pointillé et phase en trait plein en fonction de la fréquence) des mesures d'impédance effectuées sur des couches de pression de dépôt et épaisseur variables. Les traits bleus, orange et noir correspondent aux pressions de dépôt de 4, 8 et 14 $\mu$ bar respectivement. a. Epaisseur de 10 nm. b. 30 nm. c. 50 nm à 8 $\mu$ bar et 60 nm à 4 $\mu$ bar et 14 $\mu$ bar. d. 100 nm. ....	183
Figure 106 : a. Représentation de Bode de la phase en fonction de la fréquence pour deux couches de SiNx :Al déposées à 4 $\mu$ bar d'épaisseur 30 nm et 60 nm (en trait bleu et rouge respectivement). b. Modèle équivalent utilisé pour la modélisation de l'impédance de la couche de 30 nm déposée à 4 $\mu$ bar. c. Modèle équivalent utilisé pour la modélisation de l'impédance de la couche de 60 nm déposée à 4 $\mu$ bar. ....	184
Figure 107 : Représentation de la phase en fonction de la fréquence pour les impédances mesurées (en cercles blancs) et les impédances modélisées obtenues à partir de l'ajustement des modèles de la Figure 106 dans le cas des deux couches déposées à 4 $\mu$ bar de 30 et 60 nm. a. Epaisseur de 30 nm b. Epaisseur de 60 nm. ....	185
Figure 108 : Schéma représentant les différentes régions discriminées dans les couches déposées à 4 $\mu$ bar à partir des valeurs des capacités $C11$ , $C12$ et $C13$ obtenues par ajustement. A gauche : cas de la couche de 30 nm d'épaisseur. A droite : cas de la couche de 60 nm d'épaisseur. ....	187
Figure 109 : a. Représentation de Bode de la phase pour plusieurs épaisseurs de couches déposées à 8 $\mu$ bar. b. Représentation de Bode de la phase pour plusieurs épaisseurs de couches déposées à 14 $\mu$ bar. c. Modèle utilisé pour la régression. ....	188
Figure 110 : Profils de résistivités normalisés représentés en fonction de la distance au substrat pour plusieurs épaisseurs de couches déposées à 8 et 14 $\mu$ bar. a. Couche déposée à 8 $\mu$ bar. b. Couche déposée à 14 $\mu$ bar. ....	189
Figure 111 : Schémas représentant l'imprégnation de l'électrolyte dans des couches de différentes épaisseurs pour des couches déposées à 8 $\mu$ bar. La discontinuité dans la connectivité des pores constatée entre 20 et 30 nm de distance au substrat modifie les propriétés d'imprégnation. ....	190
Figure 112 : Evolution de la surface d'électrode accessible en fonction de l'épaisseur déposée pour des couches déposées à 8 et 14 $\mu$ bar. ....	191
Figure 113 : Bilan de la caractérisation de couches de 30 nm d'épaisseur déposées à pression de dépôt variables. ....	192
Figure 114 : Schéma résumant les conclusions émises dans le paragraphe 5.2 sur l'évolution de la microstructure et de la porosité de la couche suite à une variation de la	

pression de dépôt. a. Couche déposée à 4 $\mu$ bar. b. Couche déposée à 8 $\mu$ bar. c. Couche déposée à 14 $\mu$ bar. ....	193
Figure 115 : Images acquises en STEM HAADF à 100 kV de couches de nitrure de silicium de 30 nm d'épaisseur déposées à pression d'azote variable sur membrane : a. $PN_2 = 2.70 \mu$ bar. b. $PN_2 = 2.85 \mu$ bar. c. $PN_2 = 3.00 \mu$ bar. ....	195
Figure 116 : Cartographies d'oxygène et d'épaisseur obtenues par intégration entre 530 et 580 eV et sur la totalité de la dispersion en énergie respectivement, à partir de spectres EELS acquis à 100 kV sur chaque pixel sur des couches de nitrure de silicium de 30 nm d'épaisseur déposées à pression d'azote variable sur membrane : a et d. $PN_2 = 2.70 \mu$ bar, taille de pixel de 1.1 nm, durée d'acquisition de 10 ms par spectre. B et e. $PN_2 = 2.85 \mu$ bar, taille de pixel de 0.52 nm, durée d'acquisition de 50 ms par spectre. c et f. $PN_2 = 3.00 \mu$ bar, taille de pixel de 0.93 nm, durée d'acquisition de 20 ms par spectre. L'échelle est identique pour chaque cartographie. ....	196
Figure 117 : Représentation de Bode (module en trait pointillé et phase en trait plein en fonction de la fréquence) des impédances de couches déposées à différentes pressions partielles d'azote (de 2.70 à 3.15 $\mu$ bar). ....	197
Figure 118 : a. Surface d'électrode accessible obtenue par modélisation et application de la formule de Brug sur quatre couches déposées à différentes pressions partielles d'azote .b. Profils de résistivité en fonction de la distance au substrat des quatre couches déposées à différentes pressions partielles d'azote. ....	198
Figure 119 : Image acquise par STEM HAADF à 100 kV d'une lame mince préparée par FIB à partir d'une bicouche NiCrNx (2 nm) / SiNx :Al (30 nm) déposée sur or. La couche de nitrure de silicium a été déposée à une pression totale de 14 $\mu$ bar. ....	201
Figure 120 : a. Observation d'un empilement SiNx :Al (1.5 $\mu$ bar, 20 nm)/ Au (40 nm) / NiCrNx (2 nm)/ SiNx :Al (14 $\mu$ bar, 30 nm) déposé sur verre par STEM HAADF à 100 kV. b. Carte d'oxygène obtenue par intégration entre 530 et 580 eV des spectres EELS acquis à 100 kV sur chaque pixel de dimension latérale 0.62 nm avec une durée d'exposition de 5 ms par spectre. ....	202
Figure 121 : Images acquise en STEM HAADF à 100 kV : a. Couche de 30 nm de SiNx :Al déposée à 14 $\mu$ bar sur membrane. b. Empilement Au (8 nm)/ SiNx :Al (30 nm, 14 $\mu$ bar) déposé sur membrane. c. Empilement Au (8 nm)/ NiCrNx (2nm)/ SiNx :Al (30 nm, 14 $\mu$ bar) déposé sur membrane. ....	203
Figure 122 : Images acquises à 100 kV en STEM de l'empilement Au (8 nm)/ NiCrNx (2nm)/ SiNx :Al (30 nm, 14 $\mu$ bar) déposé sur membrane. a. Image HAADF. b. à d. Cartographie par EELS : dimension de pixel de 1.2 nm, durée d'acquisition de 0.5 s par pixel. Intégration des spectres de chaque pixel : a. Azote (seuil K) : 401 à 451 eV. b. Oxygène (seuil K) : 530 à 580 eV. c. Nickel (seuil $L_{2,3}$ ) : 830 à 880 eV. ....	204
Figure 123 : Comparaison des mesures d'impédance en représentation de Bode entre une couche de SiNx :Al de référence (dépôt à 14 $\mu$ bar, 30 nm d'épaisseur, en trait pointillé) et l'intercalation d'une couche de NiCrNx d'épaisseur variable (0.5 à 2 nm) ente l'électrode d'or et la couche de SiNx :Al. a. Signaux de phase en fonction de la fréquence. b. Modules en fonction de la fréquence. ....	205
Figure 124 : a. Evolution de la surface d'électrode accessible en fonction de l'épaisseur de la sous-couche de NiCrNx intercalée entre l'électrode d'or et la couche de SiNx :Al. b.	

Profils de résistivité normalisés représentés en fonction de la distance au substrat pour les différentes épaisseurs de sous-couche de NiCrNx testées. ....	206
Figure 125 : Organigramme représentant les différents types de morphologies et propriétés microstructurales de couche mises en évidence en variant les paramètres de dépôt.....	209
Figure 126 : Schéma résumant les modifications de la microstructure des couches de SiNx :Al atteignables par variation des paramètres de dépôts. a. Cas d'une couche déposée à 4 µbar. b. Cas de couches déposées à 8 ou 14 µbar. ....	211
Figure 127 : Schéma représentant les éléments résistifs et capacitifs pris en compte dans une tranche d'épaisseur dz comprenant un nombre P(z) de pores non traversants.....	219
Figure 128 : Image acquise par STEM HAADF a. échantillon SiNx :Al (100 nm)/Ag. b. couche SiNx :Al (100 nm) .....	224
Figure 129 : a. Cartes élémentaires obtenues par STEM EDS sur l'échantillon SiNx :Al/Ag. a. Carte Ag. b. Carte O. c. Superposition des deux cartes précédentes. La teinte rose correspond à la présence simultanée des deux éléments. ....	225
Figure 130 : Graphique représentant l'analyse de la composition par SIMS d'une couche de SiNx :Al de 30 nm déposée sur wafer de silicium avant et après recuit en fonction de la durée de décapage (et donc de l'épaisseur de la couche). ....	227
Figure 131 : Carte de concentrations atomiques relatives O/Si déterminées sur des lames minces préparées par FIB. Ces cartes sont montrées pour deux choix de gamme dynamique différents. a. Couche de SiNx :Al de 30 nm déposé à 14 µbar sur wafer de silicium. b. Couche de SiNx :Al de 30 nm déposé à 14 µbar sur wafer de silicium et recuite à l'air à 550°C pendant 10 min.....	228

## Table des tableaux

Tableau 1: Description des paramètres utilisés pour le dépôt des couches présentées dans l'étude de la couche « représentative » de SiNx :Al .....	43
Tableau 2: Quantification XPS des teneurs en Si, O et N en fonction du temps d'exposition à l'air (% atomique). .....	53
Tableau 3: Paramètres des circuits électriques présentés sur le Figure 48 utilisés pour les simulations des diagrammes d'impédance .....	109
Tableau 4: Paramètres de la régression des données expérimentales d'impédance par le modèle électrique équivalent de la Figure 63. La première ligne du tableau correspond aux valeurs des paramètres et la deuxième ligne donne les intervalles de confiance à 95% de chaque paramètre de la régression. ....	127
Tableau 5: Comparaison des trois protocoles utilisés pour la détermination de la surface d'électrode accessible en fond de pores traversant. ....	130
Tableau 6: Paramètres de la régression des données expérimentales d'impédance mesurées sur une couche de SiNx :Al de 30 nm déposée à 8 µbar pour plusieurs valeurs de concentration de solution électrolytique (0.1 à 1.0 M). ....	135
Tableau 7: Comparaison des trois protocoles utilisés pour la détermination de la surface d'électrode accessible en fond de pores traversant. ....	136
Tableau 8: Paramètres utilisés pour le dépôt par pulvérisation cathodique magnétron de couches de SiNx :Al à pression variable. ....	175
Tableau 9: Paramètres de la régression des données expérimentales d'impédance par les modèles électriques équivalents de la Figure 106. ....	186
Tableau 10: Paramètres de la régression des données expérimentales d'impédance mesurées sur les couches déposées à 8 µbar par le modèle électrique équivalent de la Figure 63 (la couche de 60 nm d'épaisseur a été remplacée par une couche de 50 nm : régression a été réalisée sur un jeu de données différent) .....	188
Tableau 11: Paramètres de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron de couches de SiNx :Al à différentes pressions partielles d'azote. ....	194
Tableau 12: Paramètres utilisés pour le dépôt par pulvérisation cathodique magnétron de couches de SiNx :Al à pression variable. ....	201
Tableau 13: Paramètres de dépôt correspondant aux types de morphologies et propriétés de couches présentés dans la Figure 125 (se réfère aux numéros en rouge sur la figure). ....	209

# Liste des publications et communications

## Publications

*“Characterization of the porosity of silicon nitride thin layers by Electrochemical Impedance Spectroscopy”*, T. Barrès, B. Tribollet, O. Stephan, H. Montigaud, M. Boinet, Y. Cohin, *Electrochim. Acta* **2017**, 227, 1-6.

*“A two scale characterization of the nanoporosity of magnetron sputtered silicon nitride”*, T. Barrès, B. Tribollet, O. Stephan, H. Montigaud, M. Boinet, Y. Cohin. **En preparation.**

## Communications

### Communications orales

*“Characterization of the porosity of silicon nitride thin layers by Electrochemical Impedance Spectroscopy”*, T. Barrès, B. Tribollet, O. Stephan, H. Montigaud, M. Boinet, Y. Cohin, 10<sup>th</sup> International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy, **2016**, Toxa (Spain).

*“Characterization of the porosity of silicon nitride thin layers”*, T. Barrès, H. Montigaud, O. Stephan, B. Tribollet, Y. Cohin, M. Boinet, 44<sup>th</sup> International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, **2017**, San Diego (USA).

*“Caractérisation de la nanoporosit  de couches minces de nitrure de silicium par Spectroscopie d’Impédance  lectrochimique (SIE)”*, T. Barrès, H. Montigaud, O. Stephan, B. Tribollet, Y. Cohin, M. Boinet, Journées d’ lectrochimie, **2017**, Bordeaux (France).

*“Impact of the Microstructure on the Transport Properties in Dielectric Layers”*, T. Barrès, H. Montigaud, O. Stephan, B. Tribollet, Y. Cohin, M. Boinet, Gay-Lussac Days, **2017**, Paris (France).

*“Impact of the Microstructure on the Transport Properties in Dielectric Layers”*, T. Barrès, B. Tribollet, O. Stephan, H. Montigaud, M. Boinet, Y. Cohin, Journées de l’Ecole Doctorale, **2017**, Paris (France). Prix de la meilleure présentation.

*“Characterization of the Nano-Porosity of Silicon Nitride Thin Layers: Impedance Modeling of Nanopores”*, T. Barrès, B. Tribollet, O. Stephan, H. Montigaud, M. Boinet, Y. Cohin, 68<sup>th</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, **2017**, Providence (USA).

## **Posters**

*“Impact of the microstructure on the transport properties in dielectric layers”*, T. Barrès, H. Montigaud, O. Stephan, I. Frateur, B. Tribollet, Y. Cohin, M. Boinet, 7<sup>th</sup> University Days Saint-Gobain, **2015**, Ferrière-en-brie (France).

*“Impact of the microstructure on the transport properties in dielectric layers”*, T. Barrès, H. Montigaud, O. Stephan, 7<sup>th</sup> International Conference on Innovations in Thin Film Processing and Characterization, **2015**, Nancy (France).

*“Impact of the microstructure on the transport properties in dielectric layers”*, T. Barrès, H. Montigaud, O. Stephan, Gay-Lussac Days, **2016**, Aubervilliers (France).