



HAL
open science

Elaboration par CVI/CVD et caractérisation de dépôts dans le système Si-N(-O)

Benjamin Cossou

► **To cite this version:**

Benjamin Cossou. Elaboration par CVI/CVD et caractérisation de dépôts dans le système Si-N(-O). Matériaux. Université de Bordeaux, 2018. Français. NNT : 2018BORD0144 . tel-02938556

HAL Id: tel-02938556

<https://theses.hal.science/tel-02938556>

Submitted on 15 Sep 2020

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.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
SPÉCIALITÉ
Physico-chimie de la matière condensée

Par Benjamin COSSOU

**Elaboration par CVI/CVD et caractérisation de dépôts dans
le système Si-N(-O)**

Sous la direction de : Georges CHOLLON et Sylvain JACQUES

Soutenue le 14 septembre 2018

Membres du jury :

M. VAHLAS, Constantin	Directeur de recherche, CIRIMAT, Toulouse	Rapporteur
M. FERRO, Gabriel	Directeur de recherche, LMI, Lyon	Rapporteur
Mme. DUBLANCHE-TIXIER, Christelle	Professeur des Universités, IRCER, Limoges	Examineur
M. LOMONACO, Clément	Ingénieur, SAFRAN CERAMICS, Mérignac	Examineur
M. CHOLLON, Georges	Chargé de recherche, LCTS, Pessac	Examineur
M. JACQUES, Sylvain	Chargé de recherche, LCTS, Pessac	Examineur

Résumé :

Ce travail se propose d'apporter et d'évaluer une solution assurant la protection du renfort fibreux SiC au cours de l'étape d'imprégnation par le silicium liquide, lors de la fabrication d'un composite à matrice céramique (CMC). Le nitrure et l'oxynitrure de silicium sont deux bons candidats pour constituer un revêtement protecteur. Ils ont été formés par dépôt chimique en phase vapeur à partir de SiHCl_3 , NH_3 , H_2 , Ar et N_2O sur des substrats modèles puis soumis à une caractérisation physico-chimique et structurale détaillée.

Outre les caractérisations du solide usuelles, une attention particulière a été portée aux contraintes résiduelles liées au mécanisme de dépôt, pouvant dans certains cas provoquer sa fissuration. Pour cela, une méthode utilisant la spectroscopie Raman permettant d'évaluer le niveau de contrainte dans les films a été développée et mise en œuvre. Des enregistrements de la cinétique de dépôt in situ et l'analyse infrarouge des effluents gazeux en sortie de réacteur ont permis, après recoupement avec l'analyse du solide, de proposer qualitativement des mécanismes de croissance.

Une sélection de ces dépôts a ensuite été soumise à un post-traitement sous atmosphère inerte à une température de 1450°C (supérieure à la température de fusion du silicium liquide). La stabilité thermique intrinsèque a ainsi été étudiée sur les dépôts nus, puis au contact d'une goutte de silicium déposée à leur surface. Finalement, le comportement en atmosphère oxydante et l'aptitude à l'infiltration (CVI) des meilleurs candidats à l'application ont été déterminés à l'aide de deux dispositifs modèles spécifiques.

Abstract :

The aim of this work is to bring and evaluate a solution to protect the SiC fibrous reinforcement during the liquid silicon impregnation step, which is involved in the fabrication of a Ceramic Matrix Composite (CMC). The silicon nitride and oxynitride are both good candidates to form such a protective coating. They were synthesized by chemical vapor deposition (CVD) from SiHCl_3 , NH_3 , H_2 , Ar and N_2O , on model substrates.

The gas phase and the deposition kinetics were investigated and the coatings were subjected to a detailed physicochemical and structural characterization. Various kinetic regimes were observed, depending on the CVD conditions. Transitions in the nature of the gas phase and the solid were noticed that were associated to changes in the deposition mechanism. Besides, a particular care was taken to the examination of residual stresses –and in certain cases cracking– in the films. A method using Raman spectroscopy was developed to evaluate the stress level in coatings deposited on silicon substrates. The generation of stresses in the films was found to be a consequence of a particular type of deposition mechanism.

A selection of these deposits was then post-treated under inert atmosphere at a temperature of $1450\text{ }^\circ\text{C}$ (higher than the silicon melting temperature). The intrinsic thermal stability was studied both on bare deposits and in contact with molten silicon. Finally, the oxidation behavior and the infiltration ability (CVI) of the most promising coatings were studied using two specific model devices.

Remerciements :

Ca y est ! Le doctorat touche à sa fin, une page de (presque) trois ans se tourne. Je tiens à remercier mon jury de thèse pour avoir jugé, commenté et corrigé mon travail, mais surtout pour s'y être sincèrement intéressé et m'avoir ainsi offert une discussion passionnante. MM. **Gabriel Ferro** et **Constantin Valhas**, je vous remercie en particulier pour vos rapports constructifs que j'ai pris grand plaisir à lire. Mme. **Christelle Dublanche-Tixier**, je vous remercie pour avoir présidé mon jury et m'avoir octroyé le grade de docteur de l'Université de Bordeaux (ou Limoges ?).

Je souhaite également remercier tous ceux qui m'ont aidé au laboratoire, pour les caractérisations (**Julien Danet**, **Muriel Alvirie...**), les montages de manips (**Pierre Bordenave**, **Guillaume Couegnat**, **Arnaud Delehouze...**) ou leurs démontages (**David Stuart...**). Je me dois d'inclure dans cette liste non exhaustive **Michel Lahaye** pour les analyses microsonde, **Sean King** et son équipe pour les analyses nucléaires, **Carole Charles** pour sa contribution en tant que stagiaire émérite, **Thierry Malard** pour avoir fait de moi son 98^e thésard préféré, **Amine El-Mansouri** pour avoir écrit les trois quarts de ce mémoire, ainsi que **Guillaume Laduye** pour m'avoir enseigné l'art délicat de la procrastination. D'une manière générale, j'estime qu'à peu près tous les doctorants, stagiaires et permanents du laboratoire ont participé de près ou de loin au document que vous avez entre les mains. A vous tous, merci !

Mon aventure au LCTS a commencé par mon stage de Master, dont je me souviens encore l'entretien d'entrée :

« Et vous comptez poursuivre dans la recherche plus tard ? Postuler pour une thèse peut-être ?

- Oh non, ça ne m'intéresse pas du tout. Si j'ai fait un master professionnel, ce n'est certainement pas pour faire trois ans d'études en plus... »

Force est de constater qu'entre janvier 2015 et septembre 2018, mon discours a quelque peu évolué. Ceci grâce à des personnes qui ont su changer le regard que je portais sur la recherche. Il me faut pour cela tout d'abord remercier **Paul Carminati**, qui aura décidément été mon guide jusqu'au bout, de maître de stage patient à docteur-ingénieur me montrant la voie chez Safran. Je retiendrai aussi longtemps ces pintes inépuisables aux parfums de géraniums...

Sylvain Jacques m'aura également suivi tout au long de mon passage au laboratoire. C'est son attrait pour la recherche appliquée, son enthousiasme à monter des expériences, son calme et sa gentillesse qui m'ont poussé sur le chemin de la thèse. Un jour, l'électromouillage vaincra !

J'avais été prévenu, ce sujet de thèse était celui de **Georges Chollon**. J'ai appris à le connaître et à plus que l'apprécier. Les discussions à 18h sur les mécanismes de dépôt, alimentés par la manip' du jour, sont devenues une agréable habitude. Et c'est à chaque fois un puits de science que je venais consulter, toujours porteur d'une idée nouvelle (cette hélice pour condenser le NH_4Cl aura vraiment été salvatrice...), d'une petite étincelle à ajouter au débat, de quelque chose pour me mettre sur la voie.

Si je garde un aussi bon souvenir de ma thèse, c'est en grande partie grâce à cet encadrement qui m'a fait confiance, qui m'a laissé découvrir, me tromper, réessayer... tout en étant toujours là pour répondre à mes questions ou y réfléchir avec moi. Je ne pouvais rêver meilleur binôme d'encadrement !

A ce titre, **Clément Lomonaco**, **Adrien Delcamp** et **Cédric Descamps**, ingénieurs Safran suivant mes travaux, auront grandement contribué à cette opinion que j'ai de la thèse : un formidable tremplin vers le monde professionnel, permettant d'entretenir la prise d'initiative et l'autonomie tout en développant l'esprit d'équipe. Leur disponibilité, leur écoute et leur confiance ont été primordiales.

Mais j'ai aussi découvert au laboratoire une ambiance dont je ne me suis jamais lassé. Des parties de coinche avec **Amandine**, **Yann**, **Maëva**, **Maël**, **Caro** et **Christian** jusqu'aux jeux internationaux de papayoo regroupant la quasi-totalité des stagiaires du labo, en passant par la démonstration de hannabi qu'a bien voulu nous accorder **Nicolas Guel**, vice-champion d'Europe de la discipline en 2012, je ne me serai décidément pas ennuyé le midi. Et que dire du soir ? Tous les copains qui se retrouvent pour un verre à la Parcelle ou une crêpe au Café bleu, une partie de foot à François Bordes ou une sortie au Cercle, un petit tennis à Tauzin ou un burger au Swing, ça n'a pas de prix... **Victor**, **Floriane**, **Antho**, **Antho**, **Remi**, **Adrien**, **Paulo**, **Helo**, **JP**, **Felana**, **Arthur**, **Solène**, **Cora**, **Caro**, **Laurine**, **Inès**, **Marie**, **Manon**, **Sim**, **Clémence**, **Maël**, **Amine**, **Redouane**, **Dadou**, **Raph**, **Nico**, **Nico**, **Nico**, **Vince**, **Jean**, **Alex**, **Buchette**, **Amandine**, **Laurent**, **Léonard**, **Joachim**, **Lucas**, **Clément**...

Je vous souhaite à tous le meilleur pour la suite (même à ceux que j'ai oubliés et qui m'en veulent probablement et logiquement à mort, à l'heure qu'il est).

Je voudrais spécifiquement remercier ceux qui ont dû me supporter plus que les autres. **Antho D.**, partager ton bureau a été un honneur et un véritable plaisir au cours de ces 3 ans. Troller à tes côtés était tout simplement magique, j'espère que l'on en aura à nouveau et très bientôt l'occasion... **Sim**, *cri de mouette* ! **Jean**, quantifier des choses abstraites est devenu ma passion grâce à toi. On peut dire en d'autres termes que tu as grandement contribué à ma construction mentale... **Vince**, Taram et des Monster Munch, you gat me whenever youwan' bro ! **Nico**, je n'ai pas eu le temps de te le dire la dernière fois, à bientôt ! **Inès**, tu avais raison, il fallait bien que je voie ce Disney... Il a bercé toute ma rédaction et bien plus encore...

Pour finir, j'aimerais mentionner le support de ma famille, mes parents, grands-parents, frère et sœur, tante, oncle... Merci à vous pour votre soutien et pour votre regard indulgent quand j'essayais de vous expliquer ce qu'était un composite !

Et bon courage à toi, jeune doctorant qui es tombé par hasard sur cette thèse et qui sais bien que seuls les remerciements sont cools à lire dans un mémoire. Un jour, ce sera ton tour !

Table des matières

Introduction générale	5
I Bibliographie	9
I.1 La protection contre l'attaque du silicium liquide	9
I.1.a Revue des matériaux employés	9
I.1.a.i Histoires de creusets	9
I.1.a.ii Résistance au Si _l	10
I.1.a.ii.A SiC	11
I.1.a.ii.B Si ₃ N ₄	12
I.1.a.ii.C SiO ₂	14
I.1.b Préparation des CMC avant l'étape de MI	16
I.1.b.i SiC	16
I.1.b.ii Si ₃ N ₄	17
I.2 Le système Si-N-O	19
I.2.a Les liaisons chimiques Si-N et Si-O	19
I.2.a.i Les éléments Si, N et O	19
I.2.a.ii Le nitrure de silicium	20
I.2.a.ii.A Forme cristalline α	20
I.2.a.ii.B Forme cristalline β	21
I.2.a.ii.C Forme amorphe	21
I.2.a.iii La silice	22
I.2.a.iv L'oxynitrure de silicium	22
I.2.b Revue des méthodes d'élaboration et des applications dans le système Si-N(-O)	23
I.2.b.i Histoire, élaboration et applications du Si ₃ N ₄	23
I.2.b.i.A Histoire	23
I.2.b.i.B Comportement en oxydation	24
I.2.b.i.C Applications	24
I.2.b.ii L'oxynitrure	26
I.2.c La CVI/CVD du système Si-N(-O)	26
I.2.c.i Généralités sur l'élaboration en voie gazeuse	26

I.2.c.ii Elaboration dans le système Si-N	28
I.2.c.iii Elaboration dans le système Si-N-O	30
I.2.d Les contraintes internes intrinsèques au dépôt.....	30
I.3 Conclusion sur l'étude bibliographique	32
II Matériels et méthodes.....	33
II.1 Le moyen d'élaboration CVD/CVI.....	33
II.1.a Le montage initial.....	33
II.1.b La modification du réacteur.....	35
II.1.c Second réacteur utilisé ponctuellement	37
II.1.d Les substrats.....	39
II.2 Les moyens de caractérisation physico-chimique	42
II.2.a Techniques de caractérisation employées	42
II.2.a.i MO.....	42
II.2.a.ii MEB (EDS)	42
II.2.a.iii IR-ATR	43
II.2.a.iv DRX	44
II.2.a.v Microsonde de Castaing.....	45
II.2.a.vi Spectroscopie de Photoélectrons X.....	46
II.2.a.vii Spectroscopie de Masse à Ionisation Secondaire	46
II.2.a.viii Ellipsométrie et mesures électriques.....	47
II.2.a.ix Analyses nucléaires.....	47
II.2.a.x Nanoindentation	48
II.2.a.xi Spectroscopie Raman.....	48
II.2.b Calibration et mesure des contraintes par spectroscopie Raman	49
II.3 Les essais	57
II.3.a Four de traitement thermique.....	57
II.3.b Banc de mouillage	57
II.3.c Aptitude à l'infiltration (CVI).....	58
II.3.d Oxydation dans un four à effet Joule	60
III Le dépôt chimique en phase vapeur	65
III.1 Système Si-N.....	65
III.1.a Recherche de conditions préliminaires de dépôt	65

III.1.b Etude des régimes cinétiques de dépôt	72
III.1.c Le dépôt	87
III.1.d Contraintes mécaniques	99
III.2 Si-N-O	108
III.2.a Régimes cinétiques.....	108
III.2.b Les dépôts optimisés	117
IV Tests en vue de l'application	131
IV.1 Résistance à l'étape de MI.....	131
IV.1.a Référence SiC	132
IV.1.b Dépôt élaboré à 800°C	136
IV.1.c Dépôts élaborés à 1000°C.....	140
IV.1.d Dépôts élaborés à 1100°C	148
IV.1.e Dépôts élaborés à 1200°C	155
IV.1.f Nitrure de silicium déposé à 1300°C	162
IV.2 Infiltration	167
IV.3 Oxydation	169
Conclusion	173
Références.....	177

Introduction générale

Clean Sky, programme européen lancé en 2008, a pour objectif de limiter l'impact du transport aérien sur l'environnement. Les moteurs pour l'aéronautique et le spatial doivent réduire leurs émissions de gaz polluants et à effet de serre le plus rapidement possible [1]. Ces objectifs vont de pair avec une volonté des constructeurs d'abaisser drastiquement la consommation de carburant de leurs appareils. Une technologie de rupture par rapport aux anciens systèmes est alors nécessaire. Si des solutions existent comme la modification de l'architecture du moteur [2], l'amélioration des cycles thermodynamiques passe par l'emploi de nouveaux matériaux autorisant une combustion à plus haute température, comme c'est le cas au sein du moteur LEAP [3,4].

Les matériaux historiquement employés dans les zones chaudes et soumises à de fortes contraintes des moteurs sont les superalliages à base nickel [5]. Particulièrement adaptés pour résister au fluage, ils voient pourtant leurs propriétés fortement dégradées au-dessus de 800-1000°C. Or des températures de fonctionnement supérieures à 1000°C permettraient une combustion plus complète des carburants [6,7]. Cette amélioration va dans le sens d'une réduction de la consommation et donc des émissions de polluants.

La seule classe de matériaux possédant une réfractarité plus élevée et une meilleure résistance au fluage que les superalliages est celle des céramiques carbures ou nitrures. Les liaisons covalentes entre les atomes de ces structures font de ces matériaux des candidats idéaux pour les applications à très hautes températures. Leur principal défaut hérité de cette rigidité est leur extrême fragilité, une déformation excessive ou un défaut conduisant à la rupture brutale de la pièce. Le défi est alors de développer une nouvelle famille de matériaux, conservant le caractère réfractaire intrinsèque aux céramiques, mais accommodant un certain niveau d'endommagement, en mimant le comportement mécanique ductile des métaux. Une façon d'obtenir ce résultat est d'agencer les constituants céramiques sous la forme de composites.

Un composite est un assemblage de plusieurs composants élémentaires conférant à l'ensemble des propriétés qu'aucun des composants pris séparément ne possède [8]. Le principe du Composite à Matrice Céramique (CMC) est d'utiliser un

renfort fibreux céramique au sein d'une matrice elle aussi céramique. La liaison renfort-matrice est assurée par un troisième constituant appelé interphase, dont le rôle est de dévier les fissures matricielles le long des fibres [9]. Cette architecture permet de conférer un caractère endommageable à la pièce pourtant exclusivement composée de céramiques réfractaires fragiles, comme le montre la figure 1 :

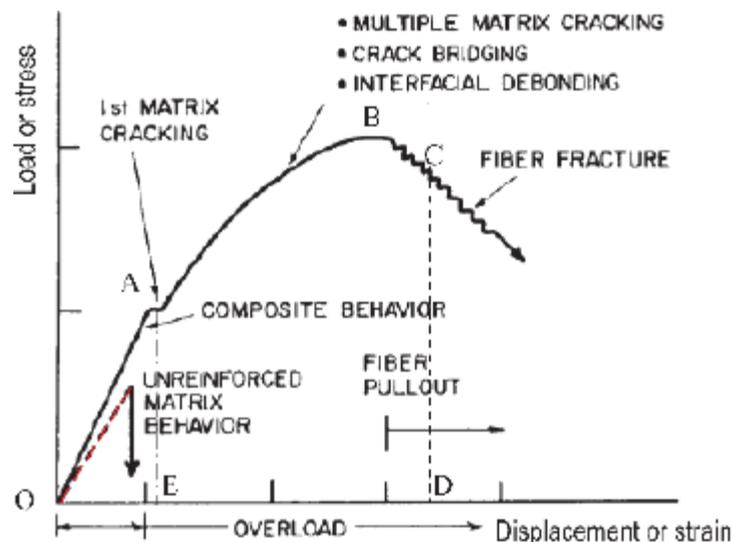


Figure 1 : Comportement mécanique typique d'un CMC à fibres longues [10]

Historiquement, ce sont les composites tout carbone $C_{(fibre)}/C_{(matrice)}$ qui ont été développés les premiers sur ce modèle de composites thermostrostructuraux endommageables, mais leur faible résistance à l'oxydation les rend inutilisables dans les atmosphères des moteurs. D'autres matériaux ont par la suite été mis au point pour résister à l'oxydation, par exemple pour la génération la plus récente à base de carbure de silicium et de nitrure de bore : $SiC_{(fibre)}/BN_{(interphase)}/SiC_{(matrice)}$ [11,12]. L'interphase BN reste sujette à l'oxydation à haute température, mais une optimisation de sa microstructure permet de limiter sa sensibilité au phénomène.

Si l'architecture et le choix des matériaux sont faits, il reste un défi majeur à relever : comment élaborer ce CMC 'idéal' ? La production de fibres de SiC de grande qualité est globalement maîtrisée (dernière génération Hi-Nicalon S™ de Nippon Carbon Co. [13]), mais le dépôt d'une interphase BN à microstructure contrôlée recouvrante sur la totalité du renfort est encore sujet à amélioration [14]. Plus problématique, l'étape d'ajout de la matrice se heurte à plusieurs limitations technologiques en fonction de la technique employée. Elle est habituellement infiltrée

par voie gazeuse ou CVI (Chemical Vapor Infiltration) à partir du méthyltrichlorosilane [15], mais l'infiltration n'est pas optimale. Le dépôt croît en effet plus rapidement en surface qu'à cœur des tissus fibreux, ce qui conduit à une porosité résiduelle élevée (10-15%) préjudiciable aux propriétés mécaniques et thermiques. De plus le procédé est long, ce qui a amené l'émergence d'autres techniques de densification plus rapides, telles que la MI (Melt Infiltration) ou la RMI (Reactive Melt Infiltration). Il s'agit de procédés par voie liquide au cours desquels la préforme fibreuse est amenée au contact d'un bain de silicium fondu ($>1415^{\circ}\text{C}$) afin qu'il imprègne spontanément la structure par capillarité [16]. La préforme est préalablement chargée en poudre de SiC (MI) et/ou C (RMI) voire de résine phénolique (Liquid Silicon Infiltration LSI, autre variante de la RMI [17]).

Le taux de porosité résiduelle est effectivement considérablement réduit avec ce type de technique (5%), mais un problème supplémentaire peut alors survenir : la corrosion de l'interphase et des fibres par le silicium fondu. Il s'agit en effet d'un liquide extrêmement réactif qui peut consommer les surfaces rencontrées et dégrader le renfort fibreux du composite. Une façon de limiter cet effet est de déposer au préalable une épaisse couche sacrificielle de SiC par CVI (2 à 6 μm). Il semble également qu'un alliage SiB_x soit moins corrosif que le silicium pur [18,19].

L'objectif de la thèse est de proposer et d'évaluer une solution alternative afin de protéger le renfort fibreux lors de l'étape d'imprégnation par le silicium liquide. Le nitrure de silicium est connu depuis longtemps comme étant une céramique réfractaire extrêmement résistante à l'oxydation, d'une grande inertie chimique et possédant d'excellentes propriétés de barrière de diffusion. L'oxynitrure de silicium est également employé en tant que barrière de diffusion mais il est beaucoup moins utilisé pour des applications hautes températures.

Une couche fine de nitrure ou d'oxynitrure de silicium déposée par voie gazeuse sur l'interphase pourrait assurer un double rôle de protection, d'une part en prévenant l'attaque de l'interphase et des fibres par le silicium liquide lors de l'élaboration, et d'autre part en limitant l'oxydation due à l'environnement et de manière plus générale la diffusion de toute espèce pendant le fonctionnement du composite. Le matériau considéré consiste donc en une couche réfractaire, liée à l'interphase d'une part et la matrice d'autre part, inerte et stable à haute température (1300-1400 $^{\circ}\text{C}$) et limitant la diffusion durant l'élaboration et la vie du composite. Cette couche doit être continue et

recouvrir chaque fibre pour la protéger, ce qui nécessite une bonne aptitude à l'infiltration des tissus fibreux.

Ce travail est composé de quatre parties principales. Une revue bibliographique est tout d'abord proposée, recensant les solutions connues pour protéger un substrat céramique de l'attaque par le silicium liquide et décrivant le système Si-N-O avec un focus particulier sur le dépôt en phase vapeur. Les différentes techniques qui ont été employées au cours de la thèse sont ensuite décrites, notamment les méthodes originales de mesure des niveaux de contrainte par spectroscopie Raman et de suivi in situ de l'oxydation par pyromètre bichromatique dans un four à effet Joule. Le troisième chapitre est consacré au dépôt en phase vapeur (CVD), successivement dans les systèmes Si-N puis Si-N-O. Les résultats obtenus au cours des expérimentations sont discutés tout au long du mémoire pour proposer des mécanismes de dépôt permettant d'expliquer les phénomènes observés. Enfin, certains dépôts ont subi des tests sévères de traitement thermique à haute température, d'exposition au silicium liquide, d'oxydation et des essais d'infiltration visant à déterminer leur intérêt pour l'application. Leur comportement lors de ces différents tests fait l'objet du chapitre quatre.

I Bibliographie

I.1 La protection contre l'attaque du silicium liquide

I.1.a Revue des matériaux employés

I.1.a.i Histoires de creusets

Le silicium a été isolé pour la première fois au début du XXe siècle, avant que son utilisation n'accompagne la croissance fulgurante de l'industrie des semi-conducteurs. La production de silicium monocristallin est alors rapidement devenue un besoin majeur, celle-ci étant encore aujourd'hui majoritairement assurée par la technique historique de Czochralski [20]. Plusieurs améliorations ont néanmoins été apportées à cette méthode. Le matériau formant le creuset contenant le silicium fondu a notamment été un axe de recherche important au cours de ces dernières années [21].

La principale propriété que doit posséder un creuset est sa capacité à résister aux hautes températures. Ainsi, c'est d'abord un matériau particulièrement réfractaire qui a été employé : le graphite [22]. Le problème majeur de ce type de creuset est la pollution générée dans le silicium par le carbone dissous. Cela traduit l'importante attaque du graphite par le silicium liquide.

La seconde propriété à prendre en compte est alors l'inertie chimique vis-à-vis du silicium fondu. Plusieurs matériaux ont été testés dans ce sens, comme le quartz SiO_2 [23] ou le nitrure de silicium Si_3N_4 [24]. Il existe toutefois encore une légère attaque de ces matériaux qui induit une contamination du liquide par l'oxygène et l'azote respectivement. De plus le silicium a tendance à adhérer fortement aux parois de SiO_2 et de Si_3N_4 [25]. La solution la plus répandue est finalement une combinaison de ces deux systèmes : un creuset en quartz recouvert d'une couche de particules de Si_3N_4 oxydées qui permet le détachement du silicium refroidi [26–28]. D'autres stratégies existent comme l'utilisation de couches différentes en conservant le creuset en quartz. Une couche de carbure de silicium SiC est par exemple utilisable [29,30], permettant de réduire les quantités d'oxygène [31] et de carbone [32] incorporés dans

le silicium. A l'inverse, la couche de Si₃N₄ peut s'appliquer sur d'autres types de matériaux comme des creusets en graphite [33].

Dans chaque cas, l'idée reste la même, à savoir protéger un creuset massif réfractaire à l'aide d'une couche servant d'interface avec le silicium liquide pour éviter que l'attaque du creuset ne crée une pollution excessive du liquide.

I.1.a.ii Résistance au Si

Le point déterminant est donc la matière effectivement en contact avec le silicium liquide et les réactions qui entrent en jeu dans la dissolution partielle des couches de surface. Une première façon d'appréhender les interactions physico-chimiques à l'interface Si/Couche est d'observer l'angle de contact d'une goutte de silicium posée sur une surface et son évolution au cours du temps [34]. L'angle de contact est donné par l'équation de Young-Dupré :

Équation 1 : Equation de Young-Dupré [35]

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} = \frac{W}{\gamma_{LV}} - 1$$

Avec θ angle de mouillage

γ_{SV} tension de surface Solide/Vapeur en J.m⁻²

γ_{SL} tension de surface Solide/Liquide en J.m⁻²

γ_{LV} tension de surface Liquide/Vapeur en J.m⁻² ($\approx 0,8$ J.m⁻² pour Si/Ar_g [36])

W travail d'adhésion en J.m⁻²

Cette équation traduit la compétition entre les forces d'adhésion liquide - solide et celles de cohésion du liquide seul dans l'environnement gazeux considéré. Tout le système est régi par une minimisation des énergies de surface. Ainsi, un comportement non mouillant ($\theta > 90^\circ$) indique une faible affinité entre le solide et le liquide (avec une tension interfaciale élevée) alors qu'un comportement mouillant ($\theta < 90^\circ$) reflète au contraire une bonne affinité entre le solide et le liquide (la tension interfaciale étant abaissée par les interactions physicochimiques qui se créent). Il est important de préciser que cette équation est donnée à l'équilibre. Dans le cas d'une

attaque du solide par le liquide, cet équilibre n'est pas nécessairement atteint et l'angle est susceptible de varier au cours du temps.

Pour caractériser complètement un système, il est ensuite nécessaire de coupler la mesure de l'angle de mouillage dynamique à des observations en coupe des interfaces en plus des données thermodynamiques. Ecrire les réactions chimiques ayant effectivement mené à l'attaque des matériaux de contact est la dernière étape souvent délicate de la compréhension des mécanismes de dégradation. Une revue du comportement des trois principaux matériaux employés, SiC, Si₃N₄ et SiO₂, est proposée ici.

I.1.a.ii.A SiC

Le silicium liquide forme un angle d'environ 40° sur le carbure de silicium [37–39]. Cette valeur est sujette à de fortes variations dans la littérature, en fonction du type de SiC employé, de sa rugosité et de sa chimie de surface (plus ou moins oxydée). Il s'agit cependant d'un comportement plutôt mouillant, qui témoigne d'interactions importantes entre le liquide et le solide. Le diagramme binaire Si-C montre par ailleurs un équilibre $\varphi_{(\text{liquide})} \leftrightarrow \text{SiC}_{(\text{s})}$ à 1450°C :

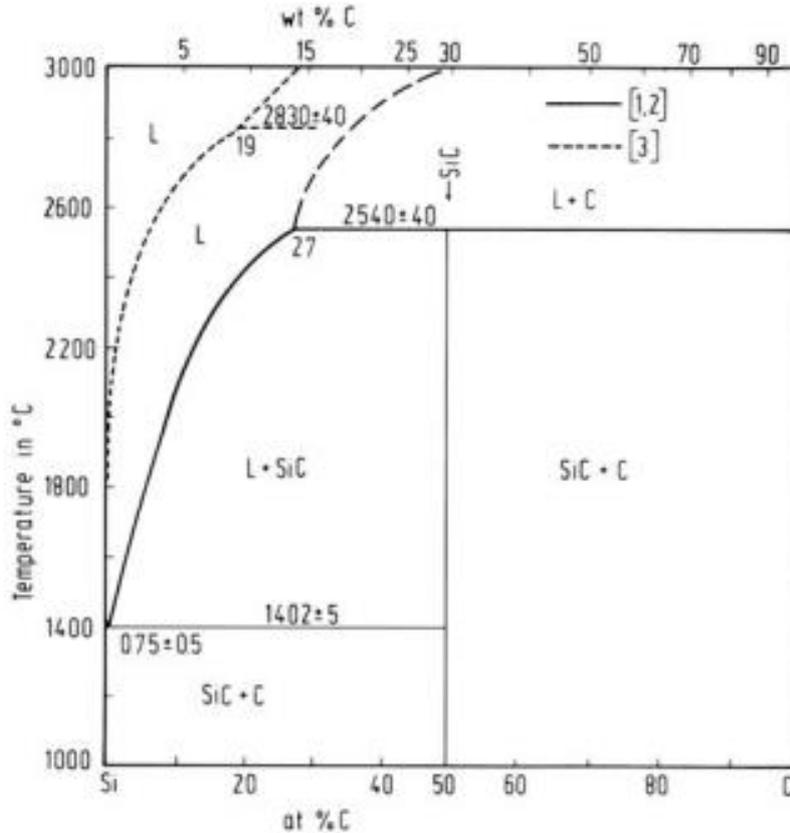


Figure 2 : Diagramme de phase Si-C [40]

La solubilité du carbone dans le silicium est très faible, celle-ci ne dépassant pas 0,02 %at à 1450°C [41]. Malgré cette solubilité limitée, l'attaque se déroule jusqu'à saturation du liquide [42], sa cinétique étant alors principalement contrôlée par les propriétés physico-chimiques et structurales du carbure de silicium. Des calculs estiment la valeur du coefficient de diffusion du carbone dans le silicium liquide autour de $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [43]. La porosité éventuelle, l'agencement et l'orientation cristalline des grains en plus de la présence d'hétéroéléments aux joints de grains sont susceptibles de modifier dans un sens ou dans l'autre la vitesse de cette attaque.

I.1.a.ii.B Si₃N₄

Sur le nitrure de silicium, l'angle formé par une goutte de silicium liquide est voisin de 43° [44,45]. De la même façon que pour le carbure de silicium, cette valeur témoigne d'un comportement plutôt mouillant suggérant des interactions importantes entre le liquide et le solide [46]. La surface oxydée nativement a tendance à produire

un angle plus grand (80-90°) avant que celui-ci ne décroisse rapidement à mesure que cette couche d'oxyde est éliminée par la réaction $4 \text{SiO}_x\text{N}_y(\text{s}) + [3y+4(x-1)] \text{Si}(\text{l}) \rightarrow y \text{Si}_3\text{N}_4(\text{s}) + 4x \text{SiO}(\text{g})$ [47]. Le diagramme binaire Si-N montre également un équilibre entre la phase liquide et Si_3N_4 solide à 1450°C :

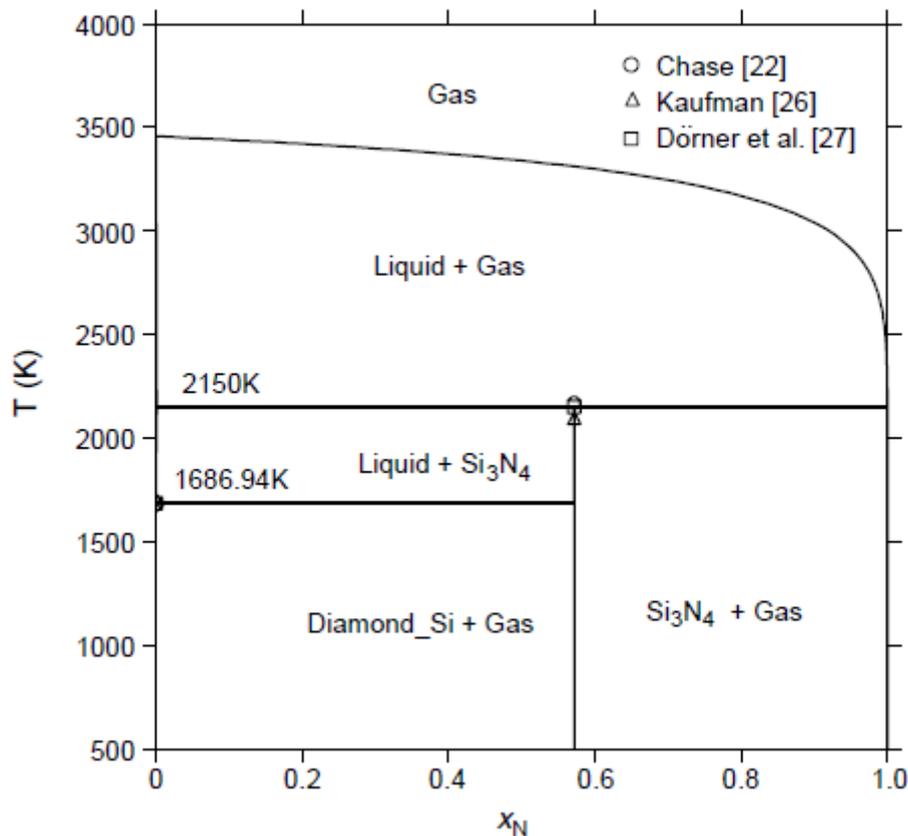


Figure 3 : Diagramme de phase Si-N [48]

La solubilité de l'azote dans le silicium liquide est par ailleurs comparable à celle du carbone, autour de 0,02 %at [49] à 1450°C. Par contre la valeur de coefficient de diffusion de N dans Si_(l) est beaucoup plus faible, de l'ordre de $3,3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [50]. La réaction d'attaque du nitrure de silicium se poursuit alors jusqu'à saturation complète de la phase liquide en azote, avec une cinétique lente mais influencée par les propriétés physicochimiques et structurales du matériau. Il a notamment été montré que du nitrure de silicium déposé en phase vapeur est plus résistant que du nitrure de silicium élaboré par d'autres voies nécessitant des ajouts de frittage. Parmi les différentes formes de nitrure de silicium, la phase β serait plus stable que la phase α elle-même plus stable que la phase amorphe [51].

Un paramètre supplémentaire à prendre en compte dans le cas des nitrures (par rapport à SiC par exemple) est leur stabilité thermique sous atmosphère dépourvue d'azote (typiquement une atmosphère neutre composée d'argon). Comme le montre la figure 4, le nitrure de silicium n'est pas stable dans ces conditions à 1450°C, un équilibre dépendant de la pression partielle d'azote s'établit :

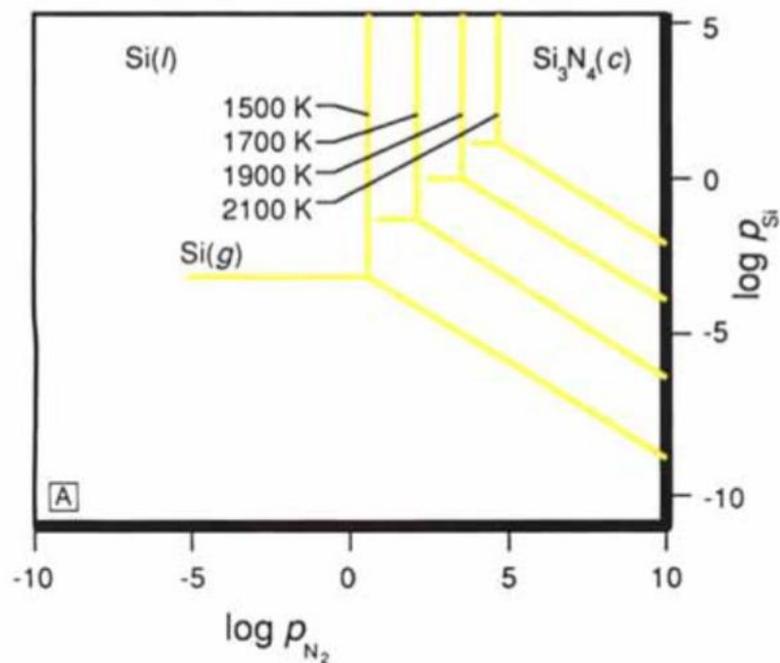


Figure 4 : Diagramme de volatilité pour le système Si-N entre 1500 et 2100 K [52]

La cinétique de volatilisation est donc particulièrement importante à prendre en compte dans ce cas-là [53]. Sachant qu'elle dépend également des caractéristiques physicochimiques et structurales du matériau, celles-ci doivent être optimisées en fonction de l'application recherchée.

I.1.a.ii.C SiO₂

L'angle de contact du silicium sur la silice est proche d'un comportement non-mouillant avec une valeur autour de 85° [45]. Comme dans le cas du nitrure de silicium, SiO₂ est en équilibre avec une phase liquide mais aussi avec une phase gazeuse, visible sur le diagramme Si-O à 1450°C :

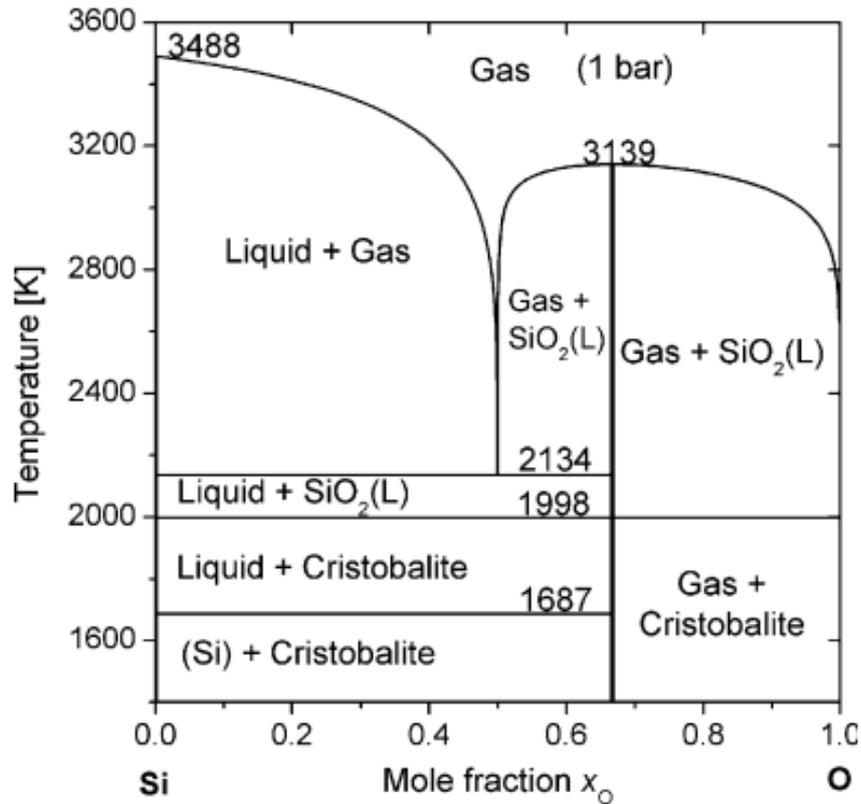


Figure 5 : Diagramme de phase Si-O [54]

L'espèce gazeuse majoritaire au-dessus du silicium liquide est $SiO_{(g)}$ [55]. En pratique, comme elle n'est stable qu'à haute température, elle se volatilise continuellement et se condense dans les parties froides. Le phénomène d'attaque de la silice est ainsi alimenté car la pression partielle d'équilibre de $SiO_{(g)}$ n'est jamais atteinte. De plus, la solubilité de l'oxygène dans le silicium est un ordre de grandeur plus faible que celle du carbone et de l'azote : 0,004%at à 1450°C [56]. Le paramètre critique qui va contrôler la dissolution de SiO_2 est alors la vitesse de diffusion de l'oxygène au sein du silicium liquide. Wachsmuth et al. ont proposé la valeur de $3,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour la constante de diffusion de l'oxygène dans le silicium [57], considérablement plus élevée que celle relative à l'azote. Si une protection à base de silice est acceptable dans le domaine des creusets de tirage de silicium (l'oxygène ne pourra pas contaminer le silicium au-delà de sa limite de solubilité et sera rapidement évacué sous forme $SiO_{(g)}$), ce matériau témoigne d'une attaque relativement rapide qui n'en fait pas un bon candidat dans une optique de protection contre le silicium liquide. De plus le comportement quasi non-mouillant est incompatible avec des techniques d'infiltration par montée capillaire.

1.1.b Préparation des CMC avant l'étape de MI

Pour élaborer les CMC par voie liquide, il est nécessaire d'adopter une stratégie de protection contre l'attaque des fibres par le silicium liquide. La plupart des systèmes emploient une couche de protection déposée sur l'interphase, couche qui doit posséder sensiblement les mêmes propriétés de résistance à l'attaque par le silicium que celles employées dans les creusets de tirage par exemple. Parmi les matériaux passés en revue susceptibles d'assurer ce rôle, seuls le nitrure et le carbure de silicium semblent pouvoir convenir. Ce sont sans surprise ceux qui sont employés à l'heure actuelle [58]. Parmi les nuances développées par GE, le 'Prepreg MI' correspond à un fil de SiC revêtu de BN hexagonal avec un réacteur de dépôt en continu (avec des bobines permettant le déplacement du fil dans le réacteur), de BN enrichi en silicium ou BN(Si), puis une couche externe de Si₃N₄ ou de SiC et parfois même une fine épaisseur de carbone en surface. Le fil est agencé en préforme dans un second temps. La technique de 'Slurry Cast MI' utilise une préforme tissée avant le dépôt des différentes couches [59].

Un paramètre spécifique à ces systèmes pré-MI concerne l'adhésion de la matrice à la couche externe. Contrairement au cas des creusets, le matériau protecteur est aussi voué à assurer un mouillage suffisant par le silicium pour que l'infiltration soit efficace. C'est pourquoi une couche de carbone est parfois ajoutée en surface des fils revêtus, afin de favoriser par réaction le mouillage du dépôt par le silicium [60].

1.1.b.i SiC

Le dépôt épais de carbure de silicium est actuellement la solution la plus simple et la plus répandue dans l'industrie, malgré l'attaque parfois importante de cette couche sacrificielle par le silicium. Elle fait partie des premières testées dans les programmes de développement de matériaux composites SiC/SiC [61]. Peu de publications existent pourtant au sujet des mécanismes d'attaque lors de l'étape de MI. Il semble que le degré de cristallisation initial de SiC soit un paramètre important, les dépôts mieux cristallisés étant moins sujets à la dégradation [62]. Les effets du

vieillessement de ces matériaux en température après MI montrent par contre des dégradations accentuées (fig. 6). Le silicium continue de diffuser à l'état solide dans la couche de protection jusqu'à attaquer l'interphase et les fibres, provoquant une dégradation prématurée du composite.

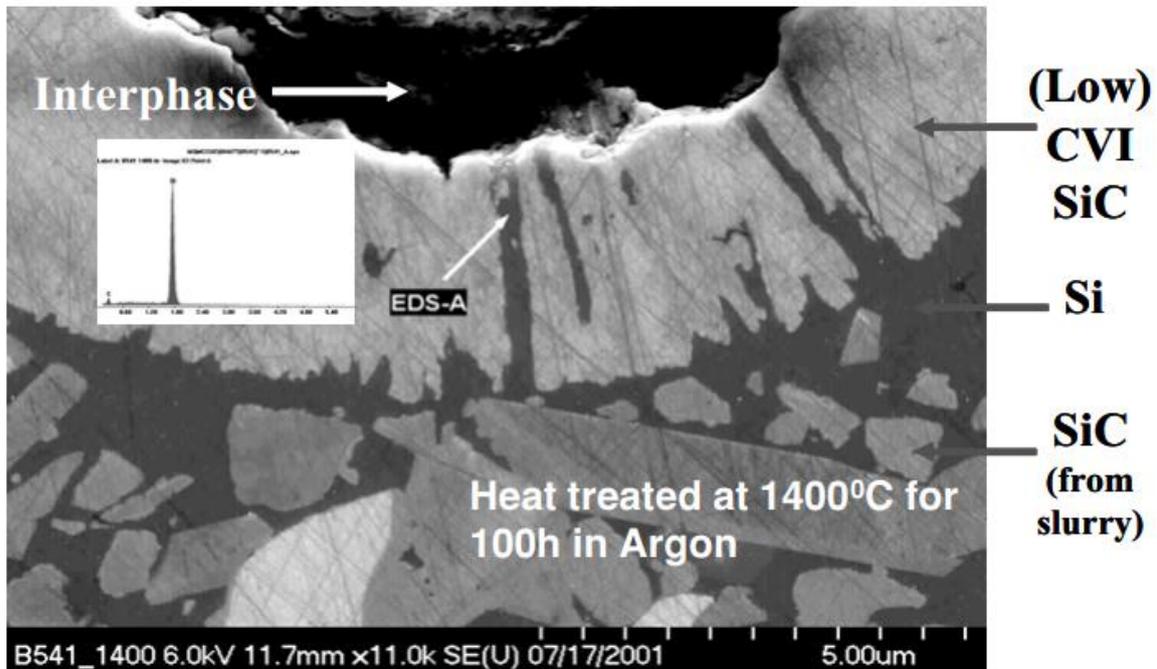


Figure 6 : Image MEB montrant la dégradation de la fibre SiC et de l'interphase BN d'un composite SiC/BN/SiC_(protection)/Si(SiC)_(MI) après 100h à 1400°C sous Ar [63]

Il est donc nécessaire d'optimiser le dépôt de SiC afin qu'il limite au maximum la diffusion du silicium même après l'étape d'infiltration liquide. Une thèse en cours montre qu'un dépôt de SiC pur orienté <111> et constitué de larges colonnes juxtaposées présente la meilleure résistance au silicium liquide parmi les nuances testées [64].

1.1.b.ii Si₃N₄

Le nitrure de silicium en tant que couche barrière dans les CMC fait l'objet d'encore moins de travaux dans la littérature que SiC. Si des mentions de son utilisation dans l'industrie reviennent régulièrement dans des brevets [65,66], à notre connaissance seuls Mainzer et al. ont publié sur le sujet [67]. En déposant une couche de nitrure de silicium amorphe sur des fibres de SiC [68], Roder et al. (de la même

équipe) ont constaté que celles-ci se courbaient après retour à température ambiante, ce qu'ils ont attribué à des contraintes de tension résiduelles dans le film de nitrure. En supposant que les coefficients de dilatation thermique des fibres et des dépôts étaient respectivement de $4,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, les auteurs ont conclu à l'existence de contraintes intrinsèques au mécanisme de dépôt du nitrure de silicium, plus importantes que les contraintes d'origine thermique (attendues plus faibles et en compression dans ce cas).

Un post-traitement thermique des fibres dans une atmosphère d'argon a mené à une fissuration des dépôts, comme le montre la figure 7 :

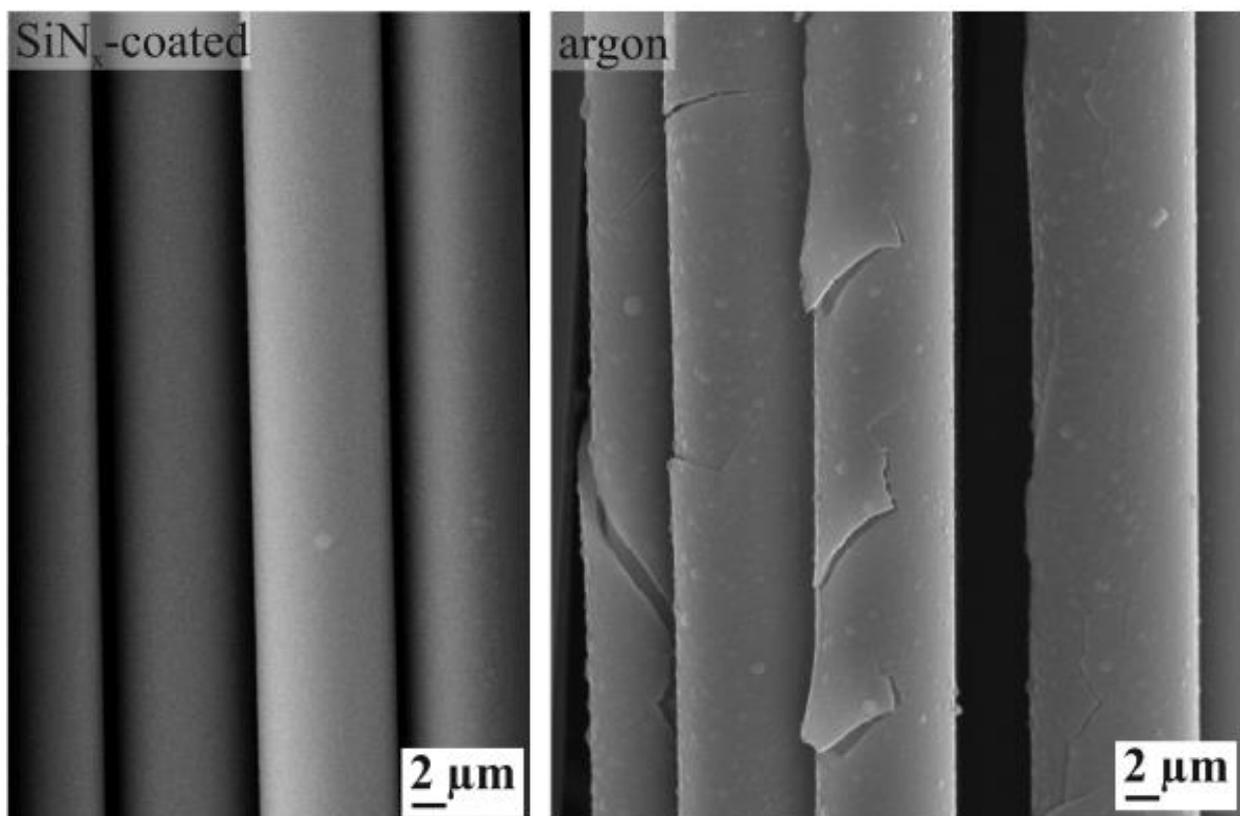


Figure 7 : Dépôts de nitrure de silicium avant et après traitement thermique à 1450°C sous argon [68]

L'analyse des dépôts après traitement thermique montre en outre l'apparition de porosités et la cristallisation en $\text{Si}_3\text{N}_4 \alpha$. Il semble donc que le matériau ne soit pas optimisé pour résister à des conditions sévères d'infiltration. Lorsqu'effectivement ce dépôt est utilisé pour protéger un système fibre SiC / interphase BN lors d'un procédé LSI, une dégradation de ces éléments se produit sans surprise [67].

Ces résultats confirment l'importance de développer un matériau optimisé pour résister dans un premier temps au traitement thermique puis à l'attaque par le silicium

liquide. L'obtention d'un tel dépôt nécessite de maîtriser chacun des aspects de sa production et de mener une démarche de compréhension vis-à-vis des réactions de dégradation. La résistance du matériau à ces conditions étant conditionnée par ses propriétés physico-chimiques et structurales, intéressons-nous aux caractéristiques fondamentales du nitrure et de l'oxynitrure de silicium.

I.2 Le système Si-N-O

I.2.a Les liaisons chimiques Si-N et Si-O

I.2.a.i Les éléments Si, N et O

Le système silicium-azote-oxygène (Si-N-O) est composé de trois éléments légers, respectivement des groupes 14, 15 et 16 du tableau périodique de Mendeleïev :

. Le silicium ${}_{14}\text{Si}$ possède une structure électronique de type $3s^2 3p^2$. Les orbitales de sa couche externe forment quatre hybridations tétraédriques liantes lorsqu'elles sont impliquées dans des liaisons (valence 4). Pur, il cristallise dans le système cubique diamant avec un paramètre de maille de 5,43 Å, la liaison Si-Si mesurant alors 2,33 Å [69,70].

. L'azote ${}_{7}\text{N}$ a une structure électronique de la forme $2s^2 2p^3$. Lorsque ses orbitales sont impliquées dans une liaison, elles forment également quatre hybridations tétraédriques, avec un doublet non-liant occupant l'une d'elles. De ce fait, la valence de l'azote est de 3 [69].

. L'oxygène ${}_{8}\text{O}$ a une structure électronique de la forme $2s^2 2p^4$. Comme pour l'azote et le silicium, l'implication des orbitales dans une liaison entraîne leur hybridation en quatre orbitales tétraédriques dont cette fois-ci deux d'entre elles sont occupées par des doublets non-liants. Sa valence est réduite à 2 [69].

Le nitrure de silicium Si_3N_4 et la silice SiO_2 sont les formes limites du système Si-N-O. Dans les deux cas, l'atome de silicium est placé au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés soit par des atomes d'azote, soit par des atomes d'oxygène [71].

I.2.a.ii Le nitrure de silicium

Le nitrure de silicium existe sous quatre formes allotropiques : la forme amorphe α - SiN_x (pas forcément stœchiométrique), deux formes cristallines stables Si_3N_4 α et Si_3N_4 β et une forme cubique haute densité c - Si_3N_4 . Cette dernière, créée dans des conditions de pression et de température extrêmement élevées (>15 GPa et >2000 K) [72] ne sera pas discutée ici. Les deux phases cristallines α et β comportent des liaisons Si-N avec une longueur comprise entre 1,70 et 1,74 Å, les angles N-Si-N variant de 107 à 112,3° et les Si-N-Si de 117 à 122,5° [73].

I.2.a.ii.A Forme cristalline α

La forme α , aussi appelée niérite, est une structure hexagonale du groupe de symétrie $P31c$ qui consiste en un empilement de couches ABCDABCD, comme montré sur la figure 8 :

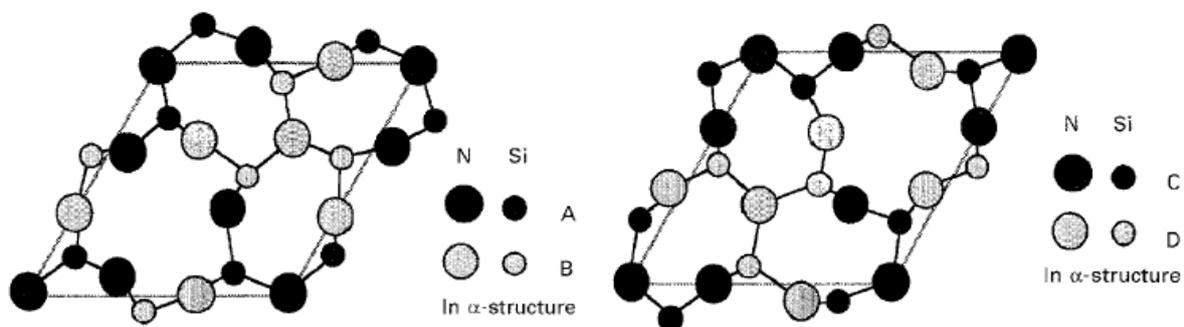


Figure 8 : Représentation des couches d'empilement de Si et N dans la structure α du Si_3N_4 [74]

Selon certains auteurs, cette structure cristalline pourrait accommoder des atomes d'oxygène et donc parfois ne pas correspondre à Si_3N_4 pur. Une transformation $\alpha \rightarrow \beta$ apparaît à haute température (à partir de 1400°C en présence d'une phase liquide, ou 1600°C dans le cas contraire) [74].

I.2.a.ii.B Forme cristalline β

De structure hexagonale du groupe de symétrie $P6_3/m$, la forme cristalline β est la forme de Si_3N_4 thermodynamiquement la plus stable. Elle est composée d'un empilement plus simple ABAB, comme indiqué sur la figure 9 :

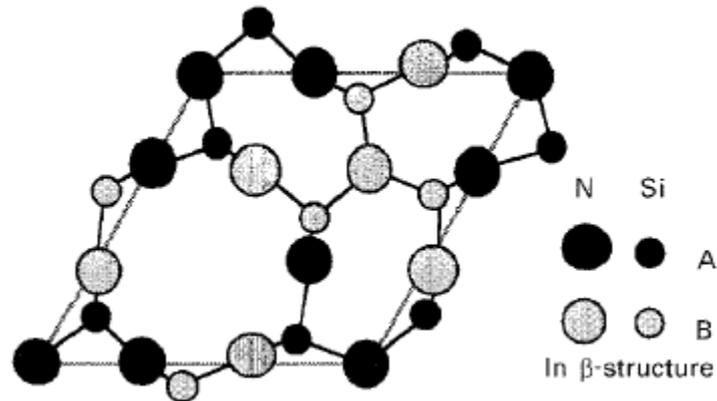


Figure 9 : Représentation des couches d'empilement de Si et N dans la structure β du Si_3N_4 [74]

I.2.a.ii.C Forme amorphe

La forme amorphe est un état métastable du système, possédant une structure locale proche de Si_3N_4 cristallisé, mais sans ordre à longue distance [73,75]. Elle peut être obtenue pour des températures entre 400 et 1400°C (en fonction de la méthode d'élaboration, de la pression de travail et des réactifs en présence). Comme montré sur la figure 10, les atomes sont agencés de la même façon que dans les structures cristallines à une échelle très locale (environnement tétraédrique du silicium, trivalent de l'azote), avec des coordinations et des longueurs de liaisons semblables à celles des structures cristallines [76,77]. Cette organisation ne s'étend pas à longue distance, chaque tétraèdre SiN_4 étant désordonné par rapport à ses voisins, comme le montre la figure 10.

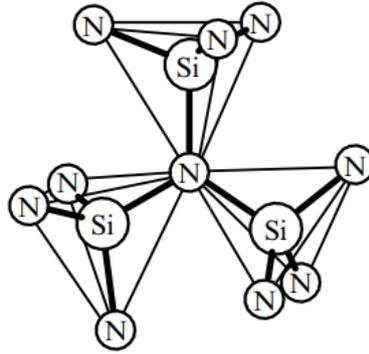


Figure 10 : Représentation des environnements locaux des atomes au sein de $a\text{-SiN}_x$ [73]

I.2.a.iii La silice

La silice existe sous de très nombreuses formes cristallines et amorphe, qui conservent toutes – à quelques rares exceptions près – le motif élémentaire SiO_4 . Chaque forme cristalline correspond donc à des agencements différents de ces motifs les uns par rapport aux autres [78]. Ceci induit une importante dispersion dans les longueurs de liaison Si-O (1,5 à 1,7 Å) et dans les angles Si-O-Si (140 à 180°).

I.2.a.iv L'oxynitride de silicium

Le solide SiN_xO_y correspond à une composition intermédiaire entre les deux formes limites Si_3N_4 et SiO_2 . Le seul composé cristallisé répondant à ces conditions est la sinoïte $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Elle cristallise dans le groupe de symétrie $\text{Cmc}2_1$, avec l'atome de silicium placé au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par un atome d'oxygène et trois atomes d'azote [79]. Un matériau homogène à l'échelle nanométrique ayant toute autre composition sera par conséquent amorphe.

L'agencement atomique local varie peu entre ces formes limites, l'environnement du silicium pouvant être représenté par un tétraèdre $\text{SiN}_a\text{O}_{4-a}$ dans lequel le paramètre entier a prend une valeur de 0 à 4 en fonction de la teneur en oxygène [80,81]. Le passage d'une forme à l'autre s'effectuant par un remplacement progressif de N par O, il est possible d'affiner la notation SiN_xO_y en $\text{SiN}_{4/3x}\text{O}_{2(1-x)}$ ($0 < x < 1$) qui montre la position de l'oxynitride sur le quasi-binaire entre les deux compositions limites, comme indiqué par le trait bleu sur la figure 11.

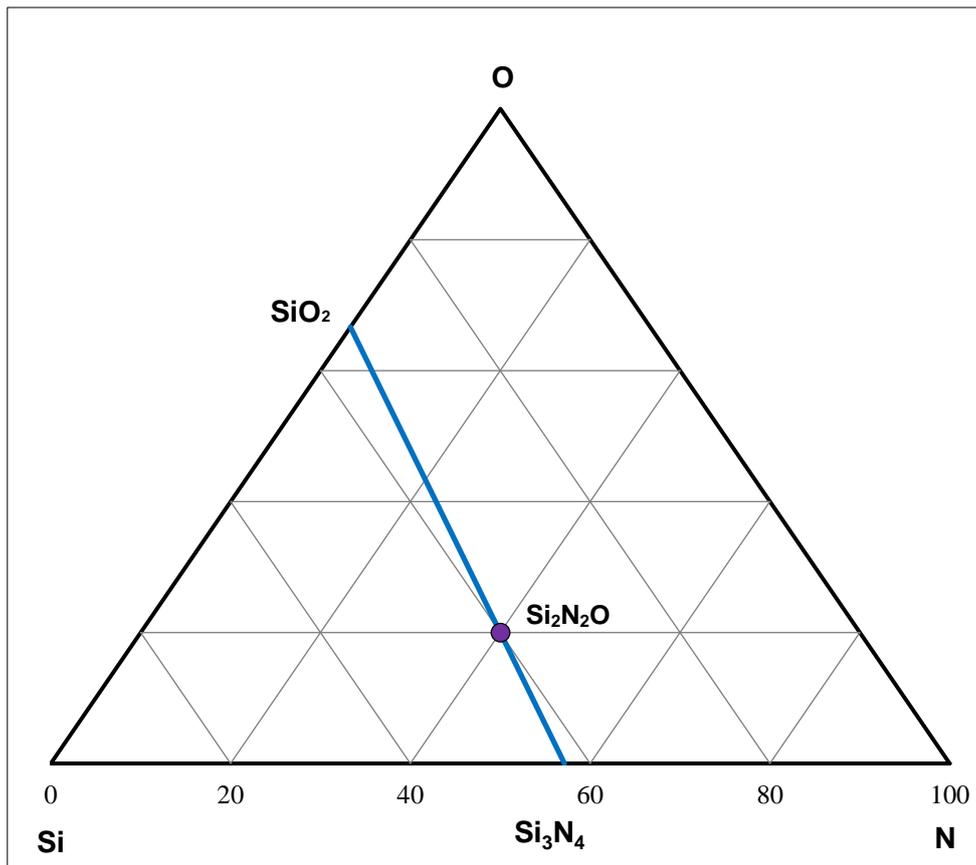


Figure 11 : Diagramme ternaire Si-N-O

1.2.b Revue des méthodes d'élaboration et des applications dans le système Si-N(-O)

1.2.b.i Histoire, élaboration et applications du Si_3N_4

1.2.b.i.A Histoire

Le nitrure de silicium a été synthétisé pour la première fois un peu avant le début du XXe siècle [82], avant d'être réellement décrit [83–85] puis utilisé [86] dans le milieu des années 1950. En quelques dizaines d'années, sa production s'est développée pour couvrir de nombreux domaines tirant profit de ses propriétés particulières. A sa faible densité, sa réfractarité et sa dureté élevées [87,88] s'ajoutent ses capacités de barrière de diffusion [89], sa résistance à l'usure [90–92], son inertie chimique [93], son caractère isolant électrique, sa biocompatibilité [94] ou encore sa résistance à l'oxydation [95].

I.2.b.i.B Comportement en oxydation

La cinétique d'oxydation de Si_3N_4 dans le domaine de températures 1100 à 1400°C suit en effet une loi parabolique, tout comme SiC et Si, mais cette cinétique est deux à trois ordres de grandeur moins élevée dans le cas du nitrure de silicium. Si les différents systèmes siliciés présentent une oxydation passive dans ce domaine de températures (formation de SiO_2 protégeant le matériau sous-jacent), contrôlée par la diffusion de l'oxygène au sein de la couche d'oxyde, la résistance accrue de Si_3N_4 est attribuée à l'existence d'une couche intermédiaire à l'interface $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$. D'abord mise en évidence par Du, Tressler et al. [95,96], Ogbuji a confirmé son rôle majeur dans le comportement à l'oxydation du matériau [97].

Des travaux ultérieurs se sont attachés à caractériser cette couche. Du et al. ayant identifié les éléments Si, O et N comme constituants avaient proposé le composé défini $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Ogbuji a par la suite montré que la couche possédait plutôt un gradient de ces trois éléments, proposant la formule SiO_xN_y avec des valeurs de x et y proches de 2 et 0 (composé plus oxygéné) à l'interface avec SiO_2 , et proches de 0 et 4/3 à l'interface avec Si_3N_4 (composé plus nitruré). Un mécanisme d'oxydation a été donné à la suite de cette caractérisation : le phénomène qui interviendrait serait une substitution in situ de N par O au sein de cette couche et diffusion de O_2 et N_2 en sens opposé. Ce modèle est cohérent avec les énergies estimées de rupture de liaison Si-N et formation de Si-O, et permet d'expliquer le gradient retrouvé dans la couche intermédiaire [98].

I.2.b.i.C Applications

Les domaines d'application de Si_3N_4 dépendent du procédé de fabrication utilisé. Historiquement, c'est d'abord une nitruration de compacts de poudre de silicium qui a été employée. Les grains liés entre eux par cette étape donnent un matériau appelé RBSN (Reaction Bonded Silicon Nitride) [99,100]. Il peut alors être utilisé comme creuset réfractaire pour les métaux liquides ou comme gaine pour thermocouples [101]. Cependant, la porosité résiduelle très importante (20-30%) et la présence de silicium libre résiduel n'ayant pas réagi limitent grandement ses propriétés

mécaniques. Dans le but de combler au mieux cette porosité, des techniques de frittage de la céramique ont été mises en place. Toutes emploient des ajouts de frittage, le plus souvent oxydes (MgO , Y_2O_3 , Al_2O_3), qui vont faciliter la fusion de la couche d'oxyde native entourant les grains [102]. La phase liquide dissout le nitrure amorphe et la phase α pour laisser précipiter principalement $\text{Si}_3\text{N}_4 \beta$, conduisant ainsi à un matériau densifié [103]. La première étape est une compaction mécanique permettant de rapprocher au maximum les grains entre eux. Vient ensuite le frittage en lui-même, dont il existe deux principales voies. La première utilise une atmosphère enrichie en azote afin de prévenir la décomposition du nitrure : on parle alors de Low Pressure Sintered Silicon Nitride (SSN) pour 1 atm d'azote, ou de Gas Pressure Sintered Silicon Nitride (GPSSN) quand la pression partielle d'azote est plus importante [104]. La seconde implique l'emploi d'une forte pression, uniaxiale ou isostatique, donnant le HPSN ou Hot Pressed Silicon Nitride [105]. Les propriétés mécaniques de ces matériaux, plus denses que le RBSN, ouvrent un large champ d'applications, allant d'éléments de roulements à billes aux outils de coupe en passant par des prothèses osseuses.

Du fait de l'ajout d'éléments de frittage, ces matériaux ne correspondent cependant pas à du nitrure de silicium pur. Selon la méthode employée, les éléments supplémentaires peuvent être en proportion très importante. C'est par exemple le cas des sialons, dans lesquels l'alumine incorporée oblige à les considérer comme une classe de matériaux à part entière [106]. La frontière entre l'ajout d'éléments de frittage et la formation de nouveaux matériaux n'est pour l'heure pas bien définie [107].

Les méthodes permettant d'obtenir un nitrure de silicium « pur » (plus performant qu'avec des éléments d'ajout [108]) ont des inconvénients limitant leur application. C'est le cas de la CVD (Chemical Vapor Deposition) qui consiste à faire réagir des précurseurs gazeux dans une enceinte à température (T) et pression (P) contrôlées (généralement haute T et basse P) [109]. Le dépôt de nitrure s'effectue sur la surface d'un substrat, la limitation principale de cette technique étant la vitesse de dépôt relativement faible (quelques dizaines de microns par heure dans les conditions les plus rapides). Les applications visées concernent alors principalement la microélectronique, par exemple comme couche de passivation dans des semi-conducteurs [110].

I.2.b.ii L'oxynitride

Au même titre que le nitrure de silicium, l'oxynitride peut être préparé par nitruration et frittage de poudres avec des ajouts oxydes. La principale différence est que la phase liquide doit être suffisamment riche en azote et oxygène pour former des cristaux de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ lors de la précipitation [111,112]. Mais de la même façon que précédemment, les dopants oxydes chargent le matériau en hétéro-éléments. Ceux-ci sont susceptibles de modifier la nature du nitrure, par exemple là encore sous forme de sialons dans le cas où le dopant est Al.

Les poudres oxynitrides avec un degré de pureté élevé peuvent être synthétisées à partir d'un mélange de silicium et de silice, nitruré à 1400°C [113], ou directement en phase gazeuse avec $\text{SiO}_{(g)}$ et $\text{N}_{2(g)}$ [114]. Le problème se pose cependant quant à leur frittage pour obtenir un matériau massif, exactement de la même façon que pour le nitrure de silicium.

La voie gazeuse se révèle à nouveau être un bon moyen pour obtenir des films de pureté élevée, avec la même limitation que pour Si_3N_4 concernant la faible vitesse de dépôt. Les applications dans la micro-électronique commencent à se développer [115], même si l'intégration de l'oxynitride dans l'industrie est plus récente que celle du nitrure. Un point intéressant à noter concernant ces films est leur capacité à modifier leurs propriétés optiques (en particulier l'indice de réfraction) en fonction de la quantité d'oxygène incorporée dans le solide [116]. Des utilisations en tant que guides d'ondes optiques commencent à être décrites, tirant profit de cette propriété particulière [117,118].

I.2.c La CVI/CVD du système Si-N(-O)

I.2.c.i Généralités sur l'élaboration en voie gazeuse

Le principe de la CVD (Chemical Vapor Deposition) dite thermique (ou conventionnelle) [119] est de mettre en contact un ou plusieurs précurseur(s) gazeux avec la surface d'un substrat portée à haute température. Ce procédé conduit alors à la formation d'un dépôt solide par réaction chimique sur le substrat. La différence entre le procédé CVD et CVI (Chemical Vapor Infiltration) réside dans le fait de chercher à

infiltrer un substrat poreux (comme par exemple une préforme fibreuse) en CVI, alors qu'en CVD le dépôt est réalisé uniquement en surface d'un substrat dense [120]. La figure 12 présente schématiquement les différentes étapes de cette technique :

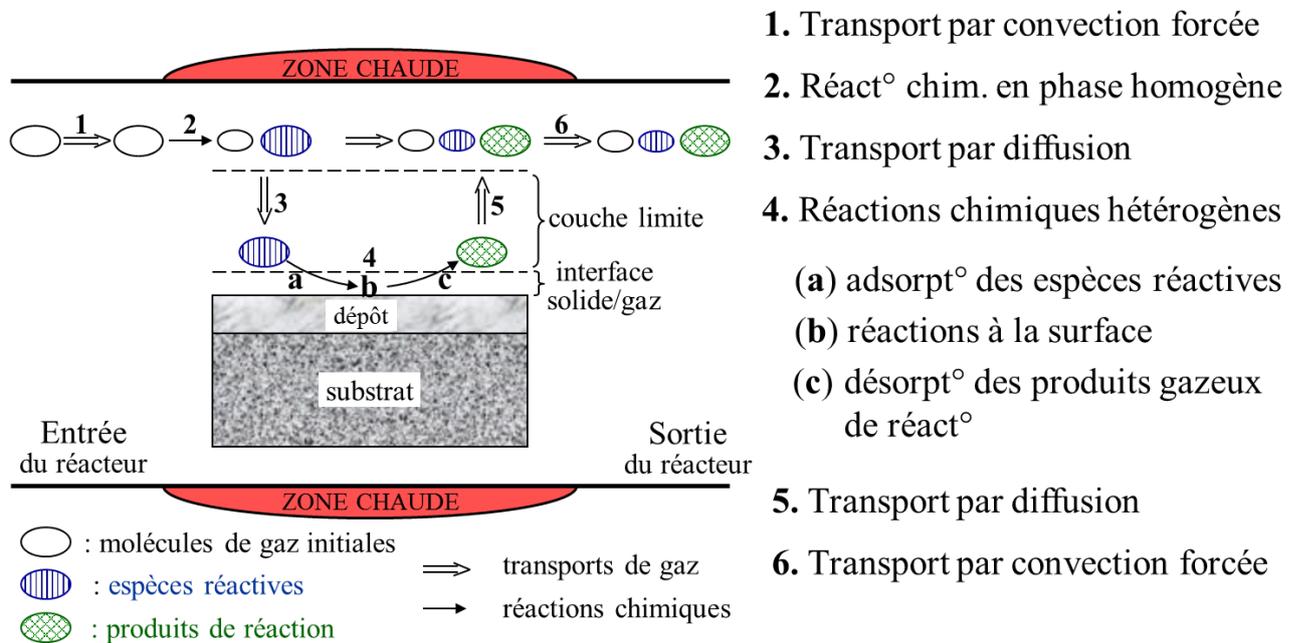


Figure 12 : Principe de la CVD thermique

Il existe de très nombreuses variantes. Les plus communes sont la LPCVD (Low Pressure CVD), qui emploie des pressions d'élaboration basses pour limiter les réactions dans le mélange gazeux avant que les précurseurs n'atteignent le substrat, et la PECVD (Plasma Enhanced CVD), qui utilise des impulsions électriques pour activer la phase gazeuse et permettre l'abaissement de la température de réaction.

Un réacteur CVD classique consiste en une enceinte dans laquelle le ou les gaz précurseur(s) sont injectés avec un ou plusieurs gaz vecteur(s) permettant l'entraînement de ces précurseurs par convection vers la zone de dépôt du réacteur. Il existe deux principaux types de réacteurs CVD : les réacteurs à parois froides et les réacteurs à parois chaudes. Dans un réacteur à parois froides, seul le substrat est chauffé. Cette technique limite les réactions en phase homogène (entre gaz) et les dépôts sur les parois du réacteur mais elle entraîne de forts courants de convection liés aux différences de températures. Pour les réacteurs à parois chaudes, le substrat et les parois du réacteur sont portés à des températures élevées et voisines. Le principal avantage de ce type de moyen est l'obtention d'une phase gazeuse

homogène. En revanche, le dépôt se fait simultanément sur le substrat et sur les parois ce qui conduit à une consommation accrue des gaz réactifs introduits dans le mélange initial.

I.2.c.ii Elaboration dans le système Si-N

Il existe un très grand nombre de travaux portant sur les méthodes de dépôt alternatives dans le système Si-N (PECVD notamment). La revue faite ici couvrira uniquement la technique de LPCVD qui produit normalement les dépôts les plus purs et avec les meilleures propriétés mécaniques et thermiques [121].

Les systèmes gazeux conduisant au dépôt de nitrure de silicium en LPCVD sont généralement bi-sourcés. Le précurseur d'azote (invariablement l'ammoniac NH_3 du fait de sa grande réactivité et de sa facilité d'emploi) et le précurseur de silicium sont alors injectés séparément dans le réacteur. Il existe quelques mentions de précurseurs mono-sourcés, notamment la trisilylamine $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ [122–124] (précurseur qui présente l'intérêt de ne pas comporter d'halogène) mais elles restent très rares pour l'instant.

Niihara et Hirai sont les premiers à avoir exploré de façon très complète le dépôt de nitrure de silicium par voie gazeuse [76]. Le système de précurseurs choisi, NH_3 et SiCl_4 , leur a permis de balayer un large domaine de pressions et de températures conduisant à des dépôts cristallins ou amorphes suivant les conditions. La figure 13 montre les domaines d'existence des différentes formes obtenues :

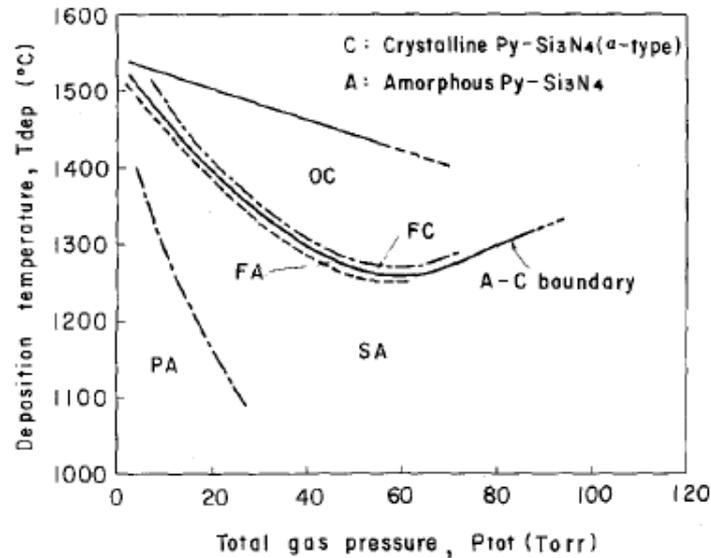


Figure 13 : Effet de la température de dépôt et de la pression totale sur la structure de Si_3N_4 PA : dépôts amorphes avec des cônes primaires, SA : dépôts amorphes avec des cônes primaires et secondaires, FA : dépôts amorphes avec des cônes primaires et des cônes secondaires fins, FC : dépôts cristallins à grains fins, OC : dépôts cristallins orientés. [76]

Suivant la pression et la température de dépôt, la figure 13 fait apparaître des dépôts amorphes ou cristallisés que les auteurs distinguent par leur microstructure, constituée de cônes plus ou moins développés et larges.

Les nombreux travaux qui ont suivi ceux de Niihara et Hirai ont tous utilisé NH_3 comme précurseur azoté. Plusieurs précurseurs siliciés différents ont par contre été testés. Les molécules telles que $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ [125], SiBr_4 [126] ou Si_2Cl_6 [127] sont mentionnées dans la littérature, mais les plus répandues sont SiCl_4 [128], SiH_2Cl_2 [129] et SiH_4 [130]. La réactivité plus importante des chlorosilanes $\text{SiH}_x\text{Cl}_{4-x}$ riches en H (x grand) [131,132] les rend plus adaptés aux applications dans la microélectronique car ils auront tendance à former un dépôt à plus basse température. Les molécules possédant au contraire plus de chlore (x petit) sont plutôt réservées à des utilisations nécessitant une bonne tenue thermique, le dépôt ne se formant alors qu'à haute température et pouvant être cristallisé. Bühler et al. ont évoqué la possible utilisation de SiHCl_3 [133] mais ce précurseur n'a été que très peu étudié. Une seule équipe semble effectivement avoir utilisé le trichlorosilane avec succès pour le dépôt de nitrure de silicium [134]. Sa réactivité intermédiaire entre SiH_2Cl_2 et SiCl_4 pourrait pourtant présenter un intérêt pour obtenir des dépôts avec de bonnes propriétés mécaniques et thermiques à des températures modérées.

Le gaz vecteur employé pour entraîner le flux gazeux à travers le réacteur est tantôt le dihydrogène H_2 [76,125,127], tantôt le diazote N_2 [128–130]. Sa nature ne semble pas avoir de réelle influence sur le dépôt, cependant aucune vraie étude comparative n'a été à notre connaissance menée entre les deux gaz diluants pour le dépôt CVD.

1.2.c.iii Elaboration dans le système Si-N-O

Le dépôt d'oxynitride de silicium est décrit dans une littérature beaucoup moins fournie : le sujet est plus récent et l'application majeure étant l'optique, de nombreux travaux sont centrés sur la PECVD permettant le dépôt à basse température. Les expériences de LPCVD décrites emploient un système proche de celui utilisé pour déposer le nitrure de silicium : NH_3 en tant que composé azoté, et principalement SiH_2Cl_2 pour le composé silicié. La source d'oxygène est quant à elle soit le protoxyde d'azote N_2O [115,116,135] soit le dioxygène O_2 [116,136], avec l'inconvénient pour ce dernier de devoir employer des gammes de débits très faibles, en raison de sa réactivité beaucoup plus importante. La gamme de températures explorée s'étend de 750 à 900°C, ce qui est plutôt faible par rapport aux températures visées pour l'élaboration de Si_3N_4 . Le dépôt est invariablement amorphe, la forme cristallisée n'étant pas du tout recherchée pour l'application.

Les quelques mentions d'obtention du composé défini Si_2N_2O par voie gazeuse citent comme précurseurs Na_2SiF_6 (vaporisé en SiF_4) et N_2 [137,138] et des températures de dépôt supérieures à 1000°C. En revanche les auteurs n'explorent pas de conditions menant à un dépôt pur, recouvrant et dense. Il semble de plus que la formation de sinoïte soit le fruit d'un accident étant donné que la source d'oxygène n'est pas connue des auteurs et n'est donc pas maîtrisée.

1.2.d Les contraintes internes intrinsèques au dépôt

Une problématique récurrente des dépôts de nitrure de silicium amorphe a été mise en évidence par plusieurs auteurs : il s'agit des contraintes internes. La plupart des films sont déposés sur des wafers de silicium monocristallin, les applications visées étant principalement dans la microélectronique. Ce substrat possède un

coefficient de dilatation thermique (CTE) à température ambiante de $2,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [139]. Celui du nitrure de silicium est sujet à discussion, mais peut être considéré autour de $3,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ au maximum [140,141]. Le dépôt et le substrat sont donc très proches en termes de dilatation thermique. Même si l'évolution du CTE avec la température n'est pas bien connue pour le nitrure de silicium, un état de légère tension du dépôt n'excédant pas les 100 MPa est attendu dans le cas le plus défavorable [142]. Or, en pratique, les films sont sujets à de très fortes contraintes de tension pouvant dépasser 1 GPa [143]. Ces contraintes ne peuvent par conséquent pas être uniquement attribuées à des effets d'origine thermique.

L'explication est à chercher du côté du mécanisme de dépôt de Si_3N_4 . Noskov et al. ont ainsi proposé un modèle décrivant une première étape d'adsorption d'un film riche en liaisons Si-H et N-H sur le substrat [144]. Ces liaisons instables vont ensuite se dissocier pour éliminer des molécules de dihydrogène, conduisant à une densification du film. Si cette densification est possible dans le sens perpendiculaire au substrat (entraînant une diminution de l'épaisseur du film, de plusieurs % selon les observations de Noskov et al.), elle est par contre impossible dans le sens parallèle au substrat. De fortes contraintes de tension apparaissent alors, témoignant de la tentative du dépôt de se densifier.

Ce modèle permet d'appréhender de manière qualitative la façon dont les contraintes vont évoluer en fonction des conditions d'élaboration. C'est pourquoi plusieurs auteurs ayant analysé les modifications de niveaux de contraintes dans des films de nitrure de silicium l'ont employé. Les paramètres empiriques permettant d'induire ces modifications sont le ratio précurseur azoté sur précurseur silicié (N/Si_{prec}) [142,145–148], la température de dépôt T [142,145,147–149] et la pression totale P [142,147,149].

En diminuant le ratio N/Si_{prec} , le dépôt devient plus riche en silicium [146], ce qui signifie qu'une partie des liaisons Si-N est remplacée par des liaisons Si-Si. Ainsi le comportement du film se rapproche de celui du silicium, avec une densification moins importante et donc une contrainte résultante abaissée également.

Lorsque T augmente, les liaisons Si-H et N-H deviennent moins stables et ont tendance à disparaître avant d'être piégées dans le film, ce qui réduit le phénomène d'élimination d'hydrogène et par conséquent la contrainte générée.

Lorsque P diminue, les liaisons Si-H et N-H ont le temps de se dissocier avant d'être piégées par un dépôt ultérieur, réduisant de la même façon l'hydrogénation du film et le niveau de contrainte.

I.3 Conclusion sur l'étude bibliographique

Les matériaux susceptibles d'assurer un rôle de protection vis-à-vis du silicium fondu sont des céramiques réfractaires ayant une bonne inertie chimique et une diffusion limitée de leurs éléments constitutifs dans le silicium. Le domaine des creusets de tirage du silicium, doté d'un certain recul sur ces problématiques, emploie principalement le carbure SiC, le nitrure Si₃N₄ et l'oxyde SiO₂. Intégrer l'un de ces matériaux dans un composite à matrice céramique pour préparer l'étape de MI fait intervenir des contraintes supplémentaires, notamment le mouillage qui doit être suffisant pour permettre l'infiltration. Pour ces raisons, seuls le carbure et le nitrure ont été employés dans ce type de système.

Le nitrure de silicium se présente sous plusieurs formes cristallines et amorphes, qu'il est possible d'obtenir par frittage de poudres à l'aide d'ajouts oxydes. Un nitrure de silicium de pureté élevée, potentiellement plus résistant au silicium fondu, n'est accessible que par des techniques en phase vapeur comme la CVI. Cette méthode pourrait convenir pour une infiltration d'une préforme fibreuse avant l'étape de densification liquide. Les conditions de dépôt peuvent mener à des propriétés physico-chimiques très différentes, certaines étant favorables à l'apparition de contraintes internes imputables au mécanisme de dépôt. L'oxynitrure de silicium n'a à notre connaissance jamais été envisagé pour ce type d'applications. Il cristallise sous une seule forme, son intérêt serait de stabiliser une phase amorphe à très haute température et de profiter de ses propriétés de barrière de diffusion.

II Matériels et méthodes

II.1 Le moyen d'élaboration CVD/CVI

II.1.a Le montage initial

Le moyen utilisé au cours de la première moitié de la thèse est un réacteur multi-instrumenté. Il est constitué d'un tube de silice vertical de 100 mm de diamètre, revêtu intérieurement de papyex® pour le protéger des dépôts céramiques. Ce tube est entouré d'un suscepteur de graphite qui permet son chauffage grâce à l'induction d'une spire de cuivre (diamètre intérieur 220 mm) refroidie à l'eau, alimentée par un générateur haute fréquence. La température est contrôlée par un thermocouple de type K inséré dans le suscepteur, relié à un boîtier de commande Eurotherm 2408. Des profils thermiques et étalonnages de la température en centre de zone chaude sont réalisés régulièrement (tous les 2-3 mois) à l'aide d'un second thermocouple de type K coulissant dans la chambre grâce à un passage étanche. La zone chaude est définie sur une longueur correspondant à un $\Delta T < 25^\circ\text{C}$ par rapport à la température maximale en son centre. Elle est de 100 mm, sachant que les différents substrats sont placés dans un intervalle de 20 mm au milieu de cette zone, pour lequel $\Delta T < 4^\circ\text{C}$.

La totalité de la spire d'induction, le suscepteur et l'extérieur du tube de silice sont englobés dans une cuve inox étanche, dans laquelle une circulation d'argon est maintenue en cours de manipulation. Cette démarche vise à éviter la formation d'arcs électriques entre la spire et les parois de la cuve, d'éviter l'oxydation du graphite, en plus d'empêcher une éventuelle diffusion des gaz réactifs à l'air libre en cas de fuite ou de rupture du tube. La figure 14 montre une représentation schématique de ce moyen :

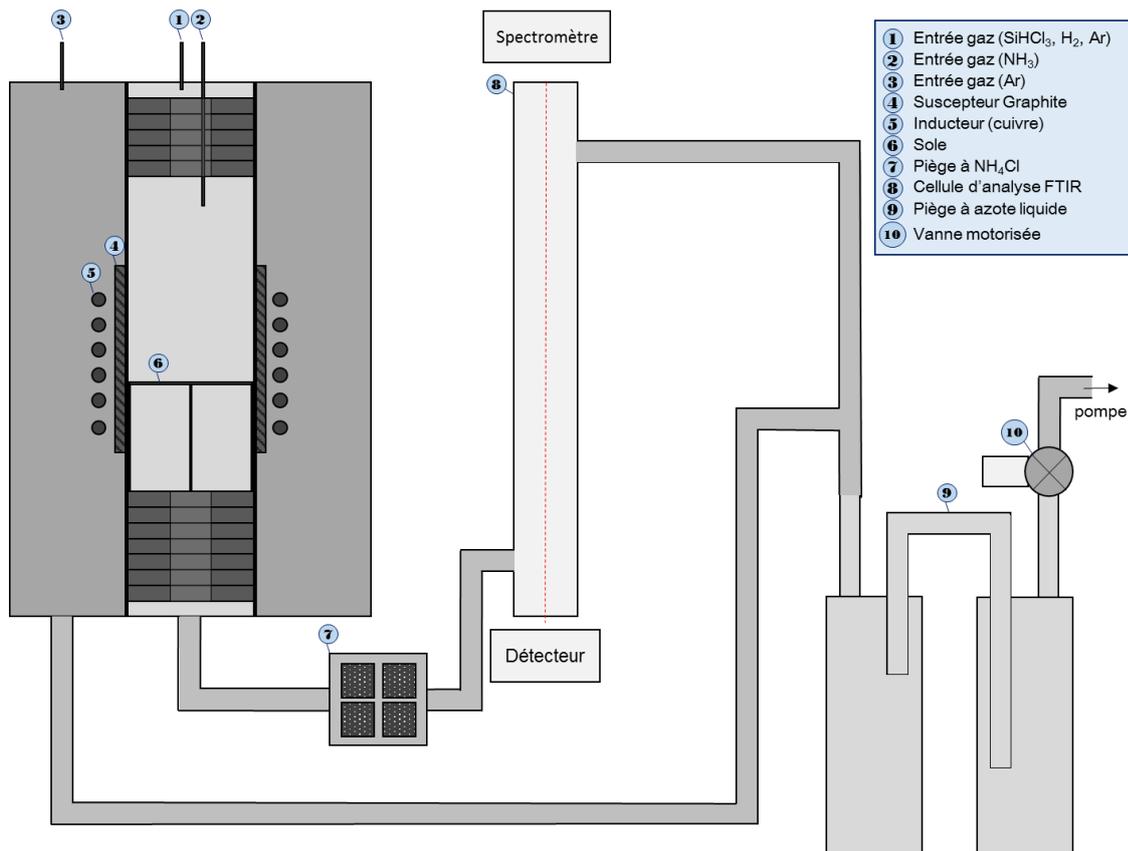


Figure 14 : Schéma de l'installation CVD à parois chaudes

Le réacteur comprend également un système de contrôle précis de la pression (à ± 1 Pa) : une vanne motorisée asservie par un boîtier de commande relié à un contrôleur de pression. L'ensemble du réacteur doit être parfaitement étanche : un taux de fuite (i.e. une remontée de pression en vide statique) maximal de 1 Pa / 5 min est toléré avant de lancer un essai. Les débits des différents gaz utilisés sont contrôlés par des débitmètres de régulation massiques. L'entrée de NH₃ est séparée de celle des autres gaz réactifs et de dilution. Elle est faite à moyenne température ($\approx 650^\circ\text{C}$ pour une température en centre de zone chaude de 1000°C), afin d'éviter toute réaction parasite avec SiHCl₃ à basse température.

Une analyse des gaz ex situ par FTIR (Infrarouge à transformée de Fourier) en mode transmission est possible grâce à un spectromètre dont le faisceau passe dans une colonne ($L = 550$ mm) en sortie de réacteur, avant d'atteindre le détecteur HgDCdTe (MCTA). Un piège spécifique (JR TECH) permettant de condenser le chlorure d'ammonium NH₄Cl a été placé avant la colonne d'analyse afin d'éviter l'accumulation de poudre sur les fenêtres en ZnSe. Ce système filtrant permet également de protéger la vanne de régulation et la pompe à palettes en aval contre ce

sel corrosif. Enfin, le flux sortant de la colonne traverse deux pièges refroidis à l'azote liquide afin de condenser les gaz produits et les réactifs restants, pour prévenir la dégradation du système de pompage.

Les échantillons sont placés sur une sole perforée en graphite dans le réacteur, sauf en cas de configuration dite d' « étude cinétique ». Dans ce cas, le substrat est suspendu à une microbalance (Setaram) connectée au haut du réacteur. La prise de masse peut alors être enregistrée en fonction du temps, dans des conditions de température, pression et débits fixées, uniquement dans un régime de dépôt stable.

II.1.b La modification du réacteur

Le système d'origine, tel que décrit précédemment, posait deux problèmes majeurs pour l'accès aux hautes températures. Premièrement, la configuration avec le suscepteur à l'extérieur du tube de silice provoquait une différence de température très importante entre l'élément chauffant et la zone à chauffer (plus de 150°C d'écart). Sachant que la température du tube de silice et du thermocouple inséré dans le suscepteur ne peut dépasser 1200°C, cette configuration limitait la température réelle de dépôt à 1050°C.

Pour résoudre les deux problèmes, deux modifications ont été entreprises.

. Le remplacement du suscepteur par un nouveau de diamètre plus petit (diamètre intérieur 73 mm) et son insertion à l'intérieur du tube de silice, en isolant celui-ci afin de limiter la température de ce dernier et les pertes thermiques, par rayonnement et conduction.

. Le remplacement du thermocouple de type K (Chrome/Alumel) par un type C (W/Re) plus réfractaire, toujours placé dans la paroi du suscepteur, pour ne plus être limité par la mesure de la température du suscepteur.

Afin de déterminer la taille du nouvel inducteur solénoïde à installer, des calculs de rendements approchés ont été réalisés à l'aide d'un document Celes [150]. Ce calcul a permis de déterminer qu'une spire de 130 mm de diamètre intérieur permettrait d'obtenir un rendement similaire à celui de l'ancienne configuration.

Le nouveau réacteur avec un diamètre utile réduit est représenté en figure 15 :

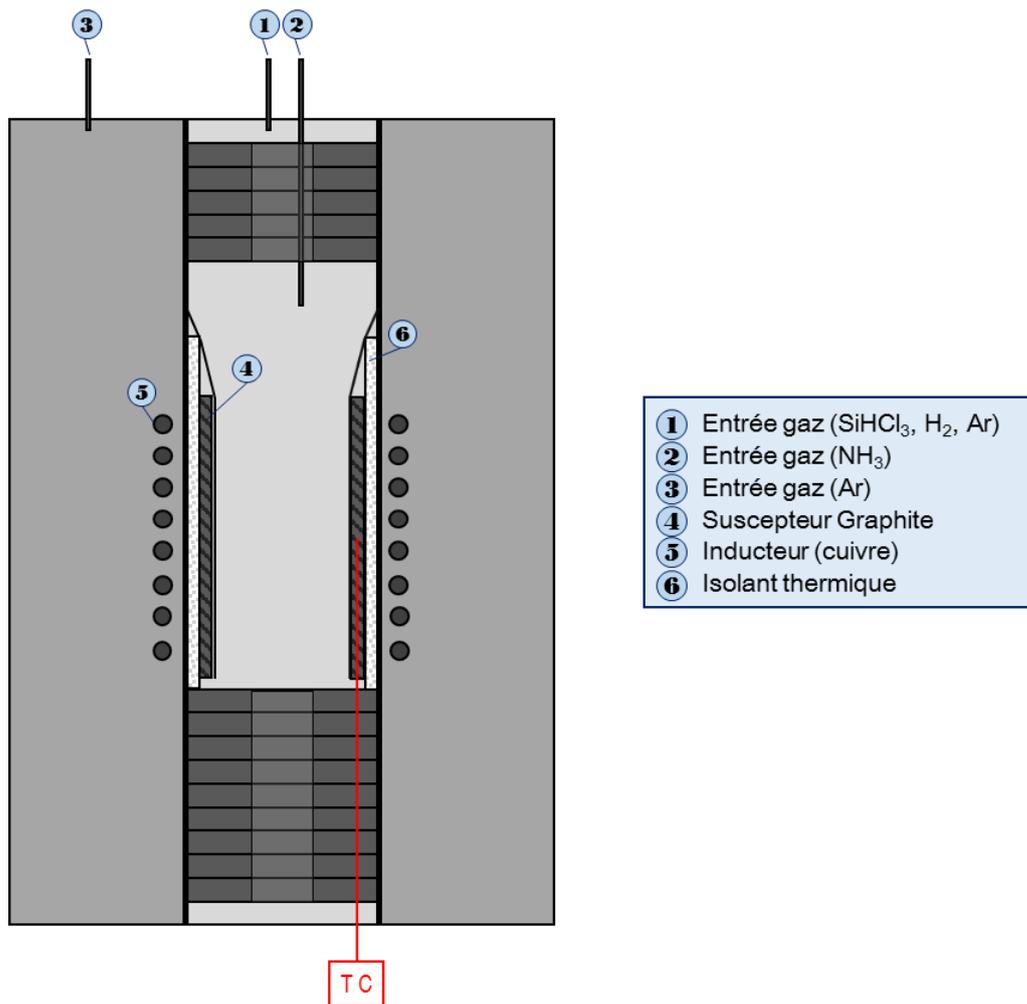


Figure 15 : Schéma du réacteur modifié

Un ajustement du débit total a été réalisé pour conserver un temps de séjour des gaz identique dans les deux configurations. Les nouveaux profils thermiques enregistrés sont représentés sur la figure 16.

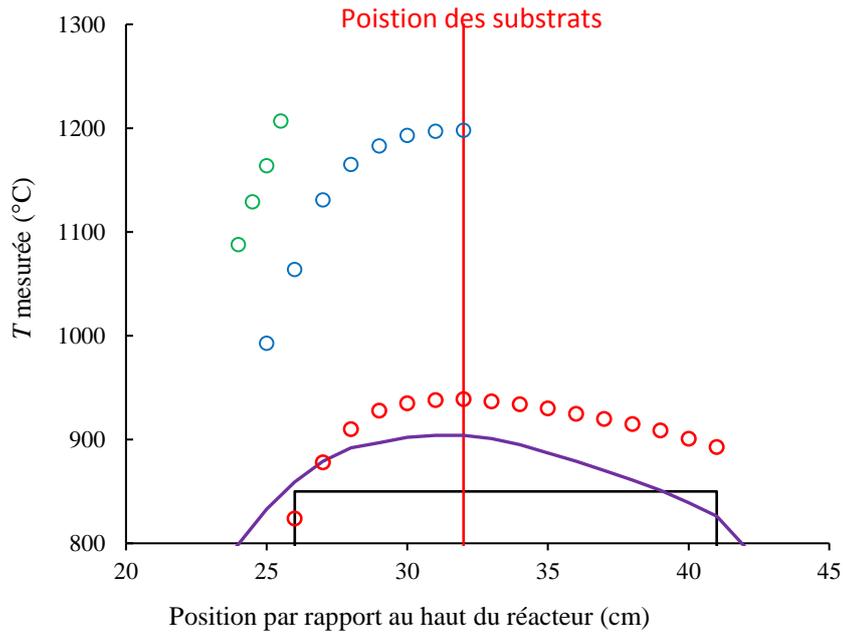


Figure 16 : Profils thermiques ($P = 0,3 \text{ kPa} - Q_{H_2} = 100 \text{ sccm} - Q_{Ar} = 100 \text{ sccm}$) pour une T visée en centre de zone chaude de $935 \text{ }^\circ\text{C}$ (rouge), $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ (bleue) et $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ (vert) comparés à un ancien profil à 900°C (violet)

Le profil montre une zone isotherme plus étendue que celle de l'ancienne configuration, qui avait plutôt une forme gaussienne. Cela a pour effet d'augmenter le temps de séjour des gaz dans la partie basse du réacteur. Dans un souci de reproductibilité par rapport aux dépôts réalisés dans la configuration précédente, les échantillons sont placés (suspendus) dans la partie haute de la zone de dépôt (trait rouge de la figure 16).

II.1.c Second réacteur utilisé ponctuellement

Avant la modification du réacteur principal, un autre moyen a été employé de façon ponctuelle afin d'accéder à des températures de dépôt supérieures à 1100°C . L'appareillage utilisé est représenté sur le schéma donné en figure 17. Il s'agit d'un réacteur CVI à parois chaudes utilisé au cours de la thèse de Paul Carminati pour faire des dépôts de BN [14]. La chambre de réaction est en graphite (40 mm de diamètre) et l'échantillon est placé de manière à ce qu'il soit centré par rapport à la zone réactive (la zone considérée comme isotherme s'étend sur une longueur de 100 mm au centre du réacteur).

Comme dans les autres configurations employées, l'injection de l'ammoniac est séparée de celle du reste des gaz et faite à moyenne température (650°C). La ligne transportant SiHCl_3 , H_2 et Ar (du réacteur initial) a été temporairement dérivée vers ce réacteur situé à proximité, les débitmètres et le panneau de gaz utilisés sont donc identiques entre les deux configurations. Les profils thermiques se superposent globalement bien avec ceux du montage initial (II.1.a). Un ajustement du débit total, pour conserver un temps de séjour des gaz identique à ceux des autres moyens, a également été réalisé pour l'utilisation de ce réacteur.

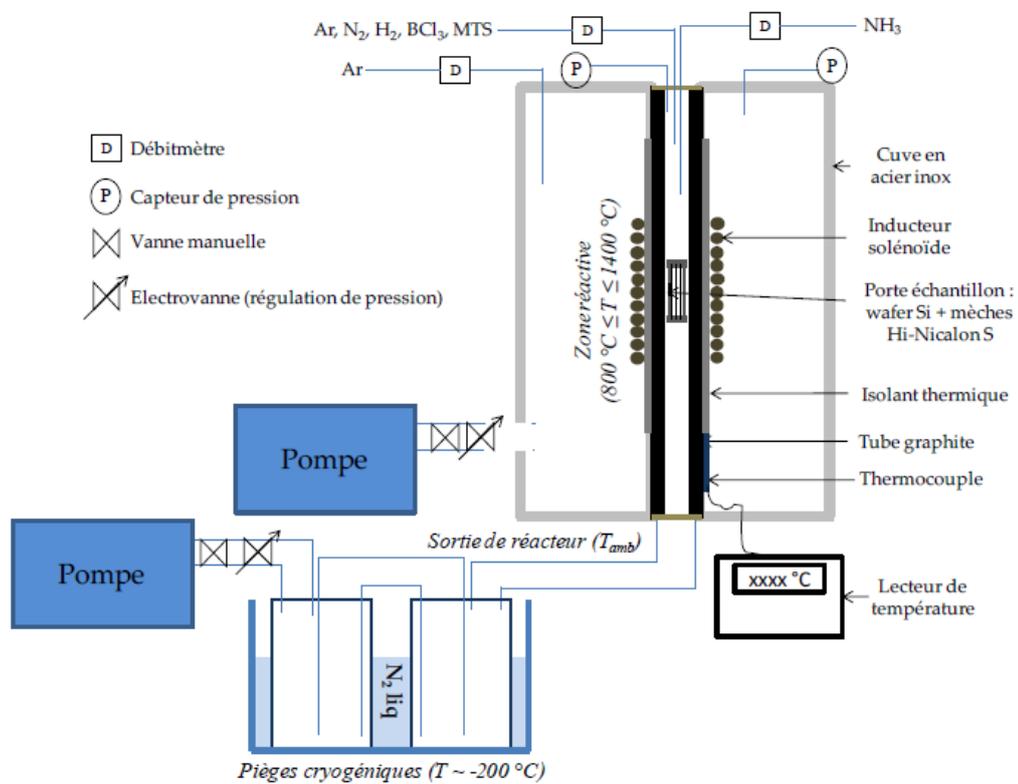


Figure 17 : Schéma du réacteur de 40 mm de diamètre utile employé ponctuellement [14]

II.1.d Les substrats

Les substrats employés pour l'élaboration sont de sept types. Ils sont utilisés sans préparation préalable, avec une oxydation de la surface probable.

. Le wafer de silicium monocristallin

Découpé selon une face (100), parfaitement plan et poli, le morceau de wafer de silicium (Neyco, 500 μm d'épaisseur) sert de substrat pour la plupart des caractérisations physico-chimiques et mécaniques réalisées à température ambiante. Son coefficient d'expansion thermique CET ($\approx 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) est très proche de celui du nitrure de silicium. Un état de surface lisse, homogène et sans fissures des dépôts est donc attendu avec ce type de substrat.

. Le wafer de SiC polycristallin

Ce substrat de SiC CVD de haute pureté [151], poli également, sert pour tous les tests en température ($>1400^\circ\text{C}$), notamment les traitements thermiques et les expériences de mouillage réactif. Il peut également être employé pour les caractérisations physico-chimiques des dépôts élaborés au-delà de la température de fusion du silicium.

. La plaquette de SiO_2 amorphe

La silice a été employée de façon ponctuelle pour observer le comportement du dépôt sur un substrat ayant un CET très faible ($\approx 0,55 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

. La plaquette de graphite polycristallin

Ce substrat carboné plan a été employé de façon ponctuelle également pour observer le comportement du dépôt sur un substrat ayant un CET plus élevé ($\approx 4-6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Il était employé pour les premiers traitements thermiques des dépôts, avant qu'il ne soit abandonné au profit de SiC lorsqu'il s'est avéré que sa réactivité était trop importante avec le nitrure de silicium.

. Le cylindre de graphite polycristallin

Le deuxième substrat carboné, cylindrique ($\emptyset = h = 1 \text{ cm}$, $4,71 \text{ cm}^2$ de surface), est utilisé pour les mesures cinétiques à l'aide de la microbalance. L'échantillon est

suspendu à la balance dans la configuration « étude cinétique », l'évolution de la prise de masse au cours du temps permettant de suivre la vitesse de dépôt.

. Le pore modèle

Il s'agit d'une plaque de graphite dans laquelle sont découpées des tranchées de 1000, 500, 300 et 100 μm de profondeur et 30 mm de long, recouvertes à l'aide d'un morceau de wafer de silicium pour son caractère plan et lisse. Son architecture est représentée sur la figure 18. Le but de ce type de substrat est de mesurer le profil d'infiltration du dépôt au sein de chaque canal, ouvert à ses deux extrémités, pour évaluer l'aptitude à la CVI.

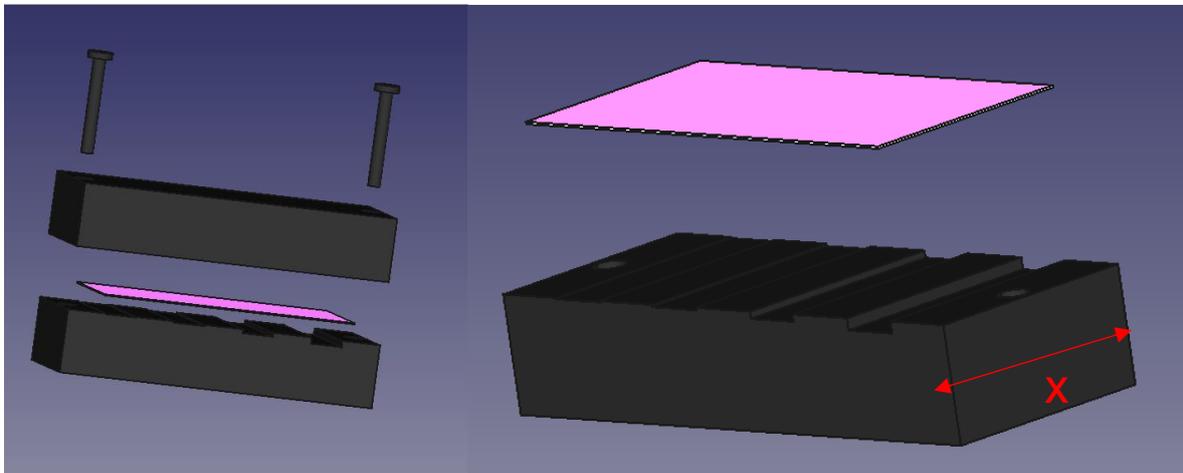


Figure 18 : Représentation de l'architecture des pores modèles, $X = 30 \text{ mm}$

. La fibre de SiC SCS6

Les échantillons employés pour les tests d'oxydation dans le four à effet Joule (présenté plus loin) sont des fibres TEXTRON SCS-6. Une observation au microscope électronique à balayage (MEB) d'une fibre en coupe est présentée dans la figure 19.

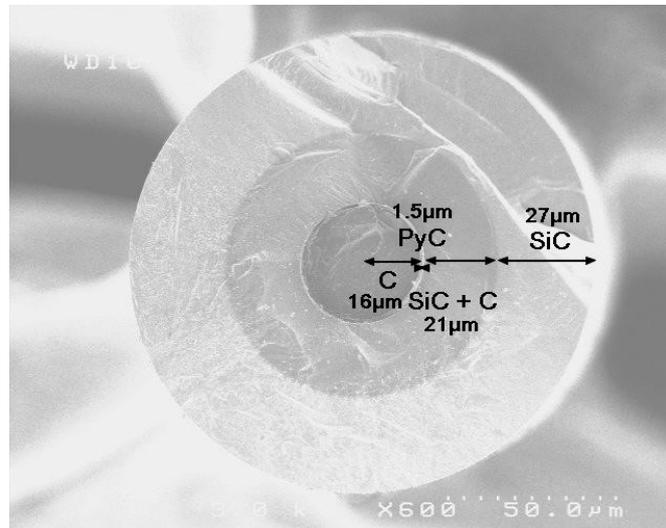


Figure 19 : Cliché MEB d'une vue en coupe de la SCS-6 après le prétraitement visant à éliminer le revêtement externe [152]

Les fibres sont constituées de différentes couches concentriques à base de SiC déposées par CVD. On observe successivement, du centre vers l'extérieur :

- . Une âme conductrice en carbone de 16 µm de rayon. C'est elle qui assure la majeure partie de la conductivité électrique dans la fibre et qui fournit la puissance nécessaire pour chauffer cette dernière par effet Joule.
- . Une couche interne de carbone pyrolytique d'environ 1,5 µm de rayon.
- . Une succession de plusieurs couches biphasées SiC+C comportant différentes proportions de carbone sur une épaisseur totale de 21 µm.
- . Une couche de 27 µm d'épaisseur de SiC pur en longs grains radiaux.
- . Un revêtement externe complexe à base de pyrocarbone et de SiC de 3 µm d'épaisseur.

Les fibres sont traitées afin d'ôter ce dernier revêtement. Le traitement consiste en 5h d'oxydation à 750°C sous air, suivis de 15 min de lavage à l'acide fluorhydrique à 40%, cette opération étant répétée deux fois pour obtenir une surface parfaitement lisse.

Ce substrat est utilisé nu (après le double traitement), pour enregistrer l'oxydation de SiC, ou avec une couche de 1 à 3 μm de nitrure ou d'oxynitrure de silicium, pour enregistrer l'oxydation du dépôt.

II.2 Les moyens de caractérisation physico-chimique

II.2.a Techniques de caractérisation employées

II.2.a.i MO

Une première observation de la surface de tous les échantillons est réalisée au microscope optique (MO, Nikon ME600L). Un contrôle de l'état de surface des échantillons polis est aussi réalisé avec ce moyen. L'objectif régulièrement utilisé pour analyser l'homogénéité, les caractéristiques morphologiques et éventuellement la présence de fissures sur une large partie de l'échantillon est le x10 ou le x20.

II.2.a.ii MEB (EDS)

La plupart des dépôts ont été observés au Microscope Electronique à Balayage (MEB), en surface et en coupe. Pour visualiser des tranches, une préparation est nécessaire. Celle-ci passe par la découpe des matériaux à l'aide d'une scie à fil diamanté Minitom (Struers) ou un clivage (pour les wafers de silicium) puis l'enrobage au sein de la résine époxy Epofix (Struers). Une étape de polissage est ensuite réalisée. Il s'agit d'un polissage mécanique avec une taille de grain jusqu'au 1 μm via une polisseuse à pistons TEGRA POL-31 (Struers). Enfin, une métallisation à l'or/palladium à l'aide d'un pulvérisateur cathodique SC 500 Emscope Elexience est réalisée afin d'éviter au maximum les phénomènes d'accumulation de charges lors de l'observation sous MEB. Ce problème est récurrent pour les dépôts isolants de nitrure et d'oxynitrure de silicium. Cette dernière étape est de ce fait réalisée de manière systématique, même en cas de simple observation de la surface des dépôts sans autre préparation préalable.

L'appareil utilisé au cours de la thèse est un MEB Quanta 400 FEG V2. Il est doté d'un canon à émission de champ, un détecteur d'électrons secondaires, un

détecteur d'électrons rétrodiffusés et un détecteur EDS (ou EDX, Energy Dispersive X-ray Spectrometry) permettant d'accéder à la composition chimique de l'échantillon. Il s'agit alors d'une analyse semi-quantitative de la surface sur une profondeur de 1 à 3 micromètres selon la tension d'accélération et la composition. La plupart des clichés présentés, sauf mention contraire, sont enregistrés à partir du détecteur d'électrons rétrodiffusés (BSED) pour y observer le contraste chimique.

II.2.a.iii IR-ATR

Afin de déterminer la présence et la proportion (semi-quantitative) de liaisons hydrogénées (Si-H et N-H) au sein des dépôts, un spectromètre infrarouge (FTIR Nicolet iS 10) a été utilisé en mode réflexion, en intégrant pour cela un module de réflectance totale atténuée (ATR) diamant (SMART iTR diamond) dans le montage, avant le détecteur DTGS (sulfate de triglycine deutériée). L'enregistrement des spectres et les traitements spécifiques des spectres enregistrés en mode réflexion ont été effectués à l'aide du logiciel Omnic de Thermofisher Scientific.

Le bruit de fond est acquis une première fois sous air, puis une mesure sur échantillon témoin (un wafer de silicium nu) est réalisée, avant que les différents échantillons ne soient testés. La mesure sur le wafer nu sert de blanc et doit être soustraite aux autres spectres avant leur interprétation.

Un spectre typique de nitrure de silicium est présenté en figure 20.

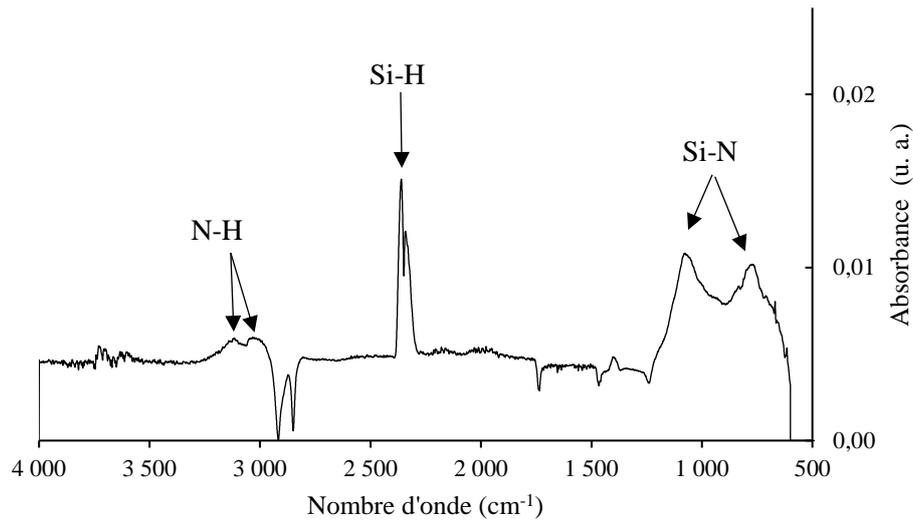


Figure 20 : Spectre enregistré par la méthode IR-ATR d'un dépôt de nitrure de silicium de 1 μm d'épaisseur sur un wafer de silicium (500 μm d'épaisseur). Les larges bandes entre 800 et 1100 cm^{-1} sont attribuées aux groupements Si-N-Si, la bande à 2300 cm^{-1} aux Si-H₃, celle entre 3000 et 3200 cm^{-1} aux Si-NH-Si et Si-NH₂ [153–155].

Il est ainsi possible détecter et d'analyser de manière semi-quantitative les liaisons Si-H et N-H présentes dans les films de nitrure de silicium.

II.2.a.iv DRX

L'analyse structurale des dépôts de nitrure de silicium a été effectuée par diffraction des rayons X sur un diffractomètre θ/θ (Bruker D8 Advance, avec $\lambda\text{CuK}\alpha 1 = 0,15419 \text{ nm}$). L'appareil se présente sous la forme d'un montage de type « Bragg-Brentano ». L'échantillon doit être parfaitement plan. Les dépôts ($\approx 1 \mu\text{m}$) sont donc analysés directement sur wafers de silicium ou de carbure de silicium. En configuration θ/θ , l'échantillon est horizontal et immobile alors que le tube à rayons X et le détecteur se déplacent symétriquement (fig. 21).

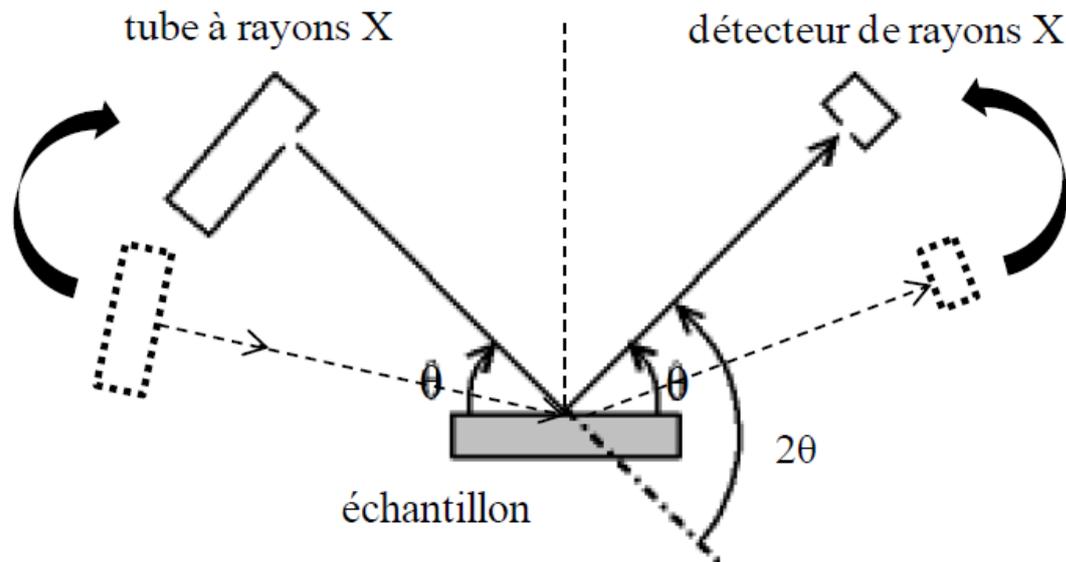


Figure 21 : Représentation schématique de la configuration du diffractomètre

Avant chaque essai de diffraction, un « z-scan » est effectué sur l'échantillon. Il s'agit d'une étape qui permet de positionner correctement le plan moyen de diffraction de l'échantillon par rapport au faisceau incident. Il suffit pour cela de placer l'appareillage en mode « faisceau direct », c'est-à-dire tube et détecteur à 0° (en protégeant le détecteur de la très forte intensité du faisceau qu'il reçoit à l'aide d'une cible en cuivre), puis de faire varier la hauteur de l'échantillon.

L'échantillon est ensuite positionné à la hauteur correspondant à la perte de la moitié de l'intensité initialement détectée. Ainsi, il est correctement positionné pour que le faisceau X incident arrive au centre de l'échantillon et du cercle ($z = 0$). Un mauvais positionnement du plan moyen de diffraction de l'échantillon analysé par rapport au centre du cercle peut induire une erreur sur la position des raies observées. Ce réglage est donc primordial, et doit être fait avant toute caractérisation par DRX. L'incertitude de positionnement liée à ce type de pré-réglage est de l'ordre de $\pm 0,01$ mm.

II.2.a.v Microsonde de Castaing

La composition élémentaire des dépôts a été déterminée à l'aide de mesures à la microsonde de Castaing (Electron Probe Microanalysis, EPMA) de CAMECA (SC100) par Michel Lahaye au PLACAMAT (UMS 3626). Les paramètres de travail étaient typiquement 10 kV et 20 nA. Les rayons X caractéristiques ont été analysés

par des spectromètres WDS montés avec des cristaux LPET (Si) et PC1 (N, O). Des standards de Si_3N_4 et de SiO_2 ont été utilisés au préalable pour calibrer l'appareil. Enfin, quelques analyses avec des tensions d'accélération différentes (5, 10, 15 kV) ont été menées dans le but de déterminer l'épaisseur et la densité des couches déposées.

II.2.a.vi Spectroscopie de Photoélectrons X

Des analyses de la nature des liaisons chimiques ont aussi été réalisées, principalement sur les échantillons du système Si-N-O. Des mesures de spectroscopie de photoélectrons X (XPS) ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre ESCALAB VG 220i-XL avec une source monochromatique RX Al $K\alpha$ ($h\nu=1486,6\text{eV}$), par Christine Labrugère au PLACAMAT. L'XPS permet d'obtenir le spectre des énergies de liaison des photoélectrons émis d'une couche électronique profonde, qui est spécifique d'un atome. Cette technique permet ainsi l'identification et le dosage (précision de 5%at.) des éléments d'un composé donné. De plus, les énergies de liaisons observées dépendent des liaisons chimiques établies par l'atome émetteur et sont donc caractéristiques de l'environnement chimique et du degré d'oxydation de cet atome. Plus l'atome voisin est électro-négatif, plus le signal est déplacé vers les hautes énergies.

Le mode décapage a été utilisé pour rendre compte de la répartition des atomes d'oxygène dans l'épaisseur de la couche et s'affranchir de la pollution de surface dans l'analyse des courbes. Il est cependant à noter que cette technique est particulièrement sensible aux phénomènes de charge, très présents dans les dépôts isolants élaborés au cours de la thèse. Des précautions particulières ont dû être prises pour limiter ces effets (par exemple disposition d'éléments métalliques proches des échantillons), avec des apparitions de nouveaux artefacts parfois gênants pour l'interprétation des résultats.

II.2.a.vii Spectroscopie de Masse à Ionisation Secondaire

Des analyses SIMS (Spectroscopie de Masse à Ionisation Secondaire, IMS4F, CAMECA) ont été menées par Bernard Boyer de l'Université de Montpellier, sur

certaines échantillons pour déterminer les quantités relatives d'hydrogène au sein des couches, ainsi que la distribution de H dans l'épaisseur. L'échantillon est érodé en cours d'analyse et les ions secondaires, extraits puis guidés par des champs électrostatiques ou magnétiques, peuvent être collectés dans un système de comptage, ce qui permet d'enregistrer l'intensité ionique en fonction du temps et de la profondeur. Le flux d'ions primaires est produit par une source de Césium, avec comme caractéristiques de faisceau 10 kV et 11,5 nA, pour une zone balayée de 50 x 50 μm .

II.2.a.viii Ellipsométrie et mesures électriques

L'indice de réfraction de plusieurs échantillons a été mesuré par l'équipe de Sean King (Logic Technology Development, Intel Corporation, Hillsboro, OR 97124, USA) en utilisant un ellipsomètre spectroscopique à angle variable (J. A. Woollam VASE) [156]. Des angles d'incidence différents ont été utilisés (55, 60, 65, 70 et 75°) et la réflectance enregistrée dans le domaine de longueur d'onde 600-1000 nm, pour lequel le coefficient d'extinction du SiN_x est négligeable. A l'aide du logiciel Woollman il est ensuite possible de déterminer l'épaisseur de la couche et l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde. Les indices de réfraction qui sont mentionnés dans la partie résultats et comparés à la littérature sont donnés pour une longueur d'onde de 673 nm (valeur courante dans d'autres travaux).

Les propriétés électriques des mêmes films ont été déterminées par des mesures IV et CV en employant une sonde Hg décrite dans d'autres travaux [157]. La constante diélectrique à basse fréquence a été mesurée par la méthode métal / isolant / semi-conducteur (MIS) CV à 0,1-1 MHz.

II.2.a.ix Analyses nucléaires

Quelques échantillons ont aussi été analysés par des techniques nucléaires combinées, à savoir la NRA (Nuclear Reaction Analysis) et RBS (Rutherford backscattering). Ces techniques ont déjà été décrites par l'équipe qui a effectué les analyses au département de Physique de l'Université à Albany, USA [158]. La quantité d'hydrogène a été déterminée en utilisant un faisceau incident d'azote ^{15}N pour

provoquer la réaction $^{15}\text{N} + ^1\text{H} \rightarrow ^{12}\text{C} + \alpha + \gamma$ et décompter les rayons γ émis. Les quantités de N et O ont quant à elles été mesurées par les réactions du deutéron. Enfin, la quantité de l'élément Si a été obtenue par la technique RBS à 2 MeV sous faisceau d' ^4He .

Une fois les compositions des quatre éléments données, des simulations ont été réalisées sur le spectre RBS en utilisant le programme RUMP, afin de déterminer des densités en g/cm^3 .

II.2.a.x Nanoindentation

Le module élastique et la dureté des dépôts ont été déterminés par nanoindentation par l'équipe de Sean King (Logic Technology Development, Intel Corporation, Hillsboro, OR 97124, USA) à l'aide d'une pointe diamantée Berkovich et un indenteur Hysitron avec une gamme de charge allant jusqu'à 4 mN. La dépendance en épaisseur a été prise en compte en procédant à plusieurs cycles de charge/décharge à des niveaux de charge différents. Le module du film a ensuite été calculé en utilisant le module apparent (dépendant de l'épaisseur) à l'aide d'une extrapolation linéaire. Cette méthode a été décrite par Lin et al. [159].

II.2.a.xi Spectroscopie Raman

La microspectroscopie Raman permet d'obtenir des informations sur la nature des liaisons présentes dans le matériau. La résolution latérale d'analyse étant de l'ordre du micron, plusieurs pointés ont été effectués à des endroits différents de la surface des échantillons pour moyennner les résultats. Le microspectromètre Raman utilisé est du modèle LABRAM HR de chez Jobin Yvon. La source du rayonnement est un laser He-Ne de longueur d'onde de $\lambda = 632,8 \text{ nm}$. La puissance du faisceau laser est atténuée en dessous 0,5 mW pour éviter un échauffement local.

Les dépôts de nitrure amorphe sont généralement transparents dans le visible et ils ont une section efficace de diffusion Raman très faible. Dans ce cas, seul le substrat sera analysé. Dans le cas de dépôts fins et faiblement cristallisés, il est néanmoins possible de repérer les phases cristallines. Un nombre d'acquisitions important (≈ 50) et un temps d'acquisition court (1 s) permettent d'améliorer le ratio

signal sur bruit tout en minimisant l'échauffement local et la fluorescence. Le nombre et la position des pics caractéristiques permettent d'identifier les différentes phases en présence. L'intensité des pics d'une même phase est caractéristique de son abondance, mais elle n'est généralement pas proportionnelle. La largeur est liée à l'état d'organisation structurale (état de confinement des phonons lié à la taille des cristallites). De nouvelles bandes Raman peuvent apparaître, par rupture des règles de sélection, suite à la présence de défauts structuraux.

La figure 22 montre la position et les intensités relatives des pics pour les phases cristallines attendues dans le système Si-N-O :

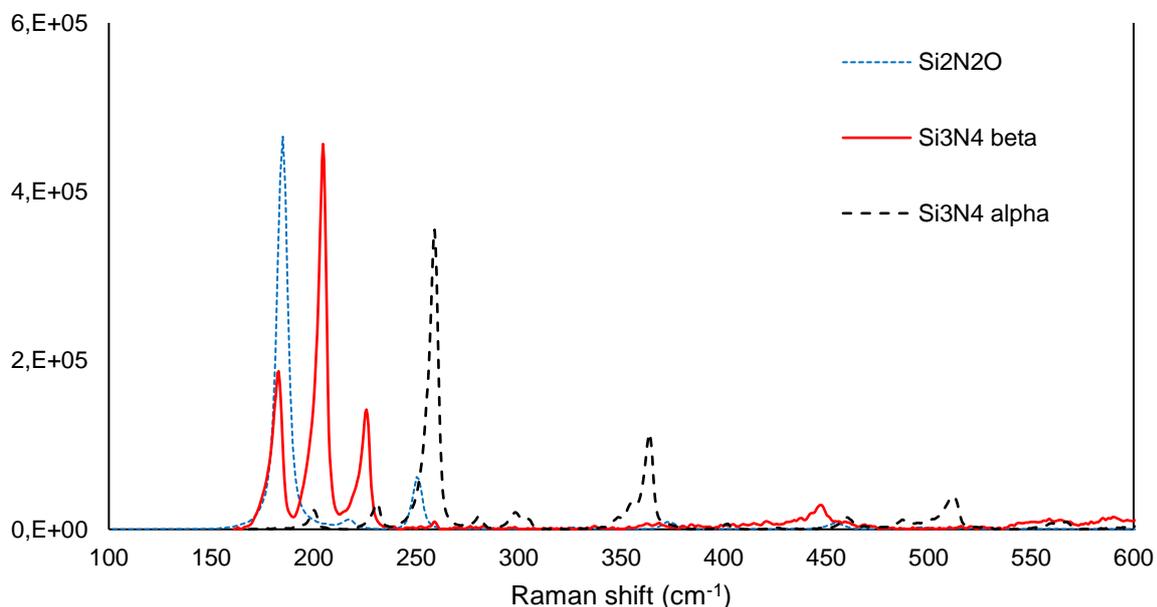


Figure 22 : Spectres Raman de référence pour les composés cristallisés du système Si-N(-O) [160–162]

II.2.b Calibration et mesure des contraintes par spectroscopie Raman

La grande majorité des auteurs effectuant des mesures de contraintes sur des couches minces emploient une technique dérivée de la profilométrie [163]. Lorsque des contraintes apparaissent au sein du bicouche dépôt/substrat, l'équilibre entraîne une courbure de l'ensemble qui est mesurable et peut directement être mise en relation avec le niveau de contrainte dans le dépôt [164].

Cette technique n'est pas applicable pour les travaux présentés ici, car elle nécessite un substrat de grande dimension (typiquement un wafer de silicium de 50

mm de diamètre). De plus, une partie des dépôts à caractériser peut être fissurée, ce qui signifie que le dépôt et le substrat ont en partie relaxé les contraintes (le dépôt se fissurant, le wafer tend à reprendre sa courbure initiale). Une mesure locale est donc plus appropriée dans ce cas, pour parvenir à mesurer les contraintes résiduelles entre les fissures.

La spectroscopie Raman est susceptible de remplir ce rôle. Le niveau de contrainte est aisément mesurable dans le substrat de silicium monocristallin cubique, dont le pic caractéristique, bien défini sur le spectre Raman, voit sa position varier linéairement avec le niveau de contrainte/déformation [165]. La contrainte opposée, présente dans le film, peut ensuite être déduite de la mesure au niveau du substrat [166].

Le silicium possède une structure cristalline de type diamant (maille cubique à faces centrées avec 50% des sites tétraédriques occupés). Des modes propres comprenant des branches optiques et acoustiques sont associés à cette structure. Pour des raisons de symétrie des éléments du tenseur de polarisabilité, ces modes ne sont pas tous actifs. Ainsi, le silicium pur et monocristallin ne présente qu'un seul mode de vibration actif en Raman, il s'agit d'un mode optique triplement dégénéré de symétrie T_{2g} . En absence de contrainte, ces trois raies Raman se superposent à une fréquence autour de 521 cm^{-1} .

Lorsque le cristal est déformé, deux phénomènes interviennent : une levée de la dégénérescence (une perte partielle de la symétrie entraîne une modification du groupe de symétrie des phonons observés en Raman, passant d'un mode triplement dégénéré à trois modes simples) ; et un décalage en fréquence (la raideur de la liaison change en fonction de la distance entre atomes, ce qui va avoir pour effet d'augmenter la fréquence lorsque les atomes se rapprochent, et de la diminuer lorsqu'ils sont plus éloignés)

La levée de dégénérescence ne se traduit pas seulement par un décalage, elle peut aussi induire un élargissement du pic selon l'état de contrainte (par exemple uniaxial ou biaxial), chaque mode se superposant partiellement [167]. Le décalage en fréquence qui en résulte est observable directement à partir d'une référence non contrainte, comme le montre la figure 23. Un décalage vers les hautes fréquences indique que la liaison est comprimée par rapport à sa longueur d'origine et donc que le silicium est en compression.

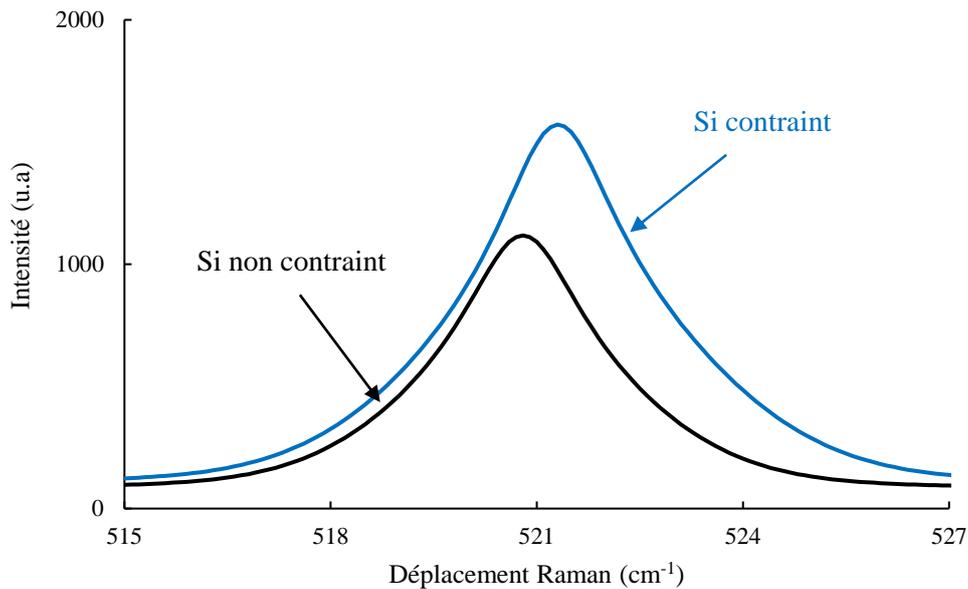


Figure 23 : Spectre Raman du silicium monocristallin non-contraint et contraint

Une fois ces mesures effectuées, il reste à remonter aux valeurs de contraintes. Cette relation linéaire dépend de l'état de contrainte (hydrostatique, plane, uniaxiale...) du wafer. Par exemple, pour une contrainte uniaxiale dans la direction [100], un décalage de 1 cm^{-1} correspond à une contrainte d'environ 435 MPa. Dans le cas d'une contrainte biaxiale avec une contribution comparable de chaque direction (ce qui devrait bien correspondre à notre système), la moitié de cette valeur ($\approx 218 \text{ MPa}$) doit mener au même déplacement de 1 cm^{-1} [168].

Pour parvenir à réaliser cette quantification, l'idéal est de calibrer le décalage Raman en imposant un niveau de déformation connu et ce, dans le même état de contrainte que le matériau sollicité (dans notre cas un état de contraintes biaxial du substrat de silicium imposé par le dépôt). Appliquer une contrainte ou une déformation connue à un wafer de silicium pour mesurer le déplacement Raman qui en résulte, nécessite un dispositif expérimental qui ramène le plus souvent à un cas simple de résistance des matériaux.

Le montage utilisé est une plaque métallique 60 mm x 60 mm percée et reliée à un tuyau d'aspiration, surmontée d'un joint torique KF-40 en Viton®. Un wafer de silicium (Neyco) de 50,8 mm de diamètre et 500 μm d'épaisseur est posé sur le joint. Une dépression ($\Delta P = P_{\text{atm}} - P$) est créée sous le wafer à l'aide d'une pompe reliée au tuyau fixé à la plaque. La pression P est lue grâce à un capteur Baratron (MKS)

1000 Torr placé entre la plaque et la pompe. La différence de pression ΔP est modulable avec une vanne de réglage fin, c'est donc elle qui impose la contrainte au wafer. Une photographie de ce montage est présentée fig.24 et une représentation schématique est donnée fig. 25.



Figure 24 : Photo du montage utilisé pour la calibration de la mesure de contraintes par spectroscopie Raman

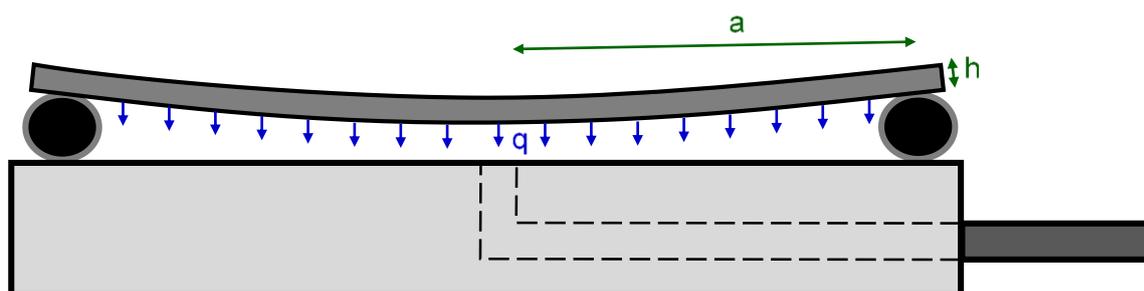


Figure 25 : Vue schématique en coupe du dispositif d'application de contraintes sur un wafer de silicium

Le modèle de Timochenko [169] permet de relier la différence de pression ΔP à la contrainte maximale à la surface du wafer, avec la formule donnée par l'équation 2 :

Équation 2 : Modèle de Timoshenko pour la contrainte d'une membrane supportée

$$\sigma_{sup} = \frac{3(3 + \nu)\Delta P a^2}{8h^2}$$

Avec :

- ν le coefficient de poisson (0,28)
- ΔP la dépression appliquée en GPa
- a le rayon du wafer en m ($2,1 \cdot 10^{-2}$ m)
- h l'épaisseur du wafer en m ($500 \cdot 10^{-6}$ m)

Ce modèle conduit à la valeur maximale de la flèche au centre du wafer w_{sup} , donnée par les équations 3 et 4 :

Équation 3 : Flèche au centre du wafer dans le modèle de Timoshenko

$$w_{sup} = \frac{(5 + \nu)\Delta P a^4}{64(1 + \nu)D}$$

Avec :

Équation 4 : Paramètre D pour le calcul de la flèche dans le modèle de Timoshenko

$$D = \frac{E(1 - \nu^2)h^3}{12}$$

Et :

- E module d'Young du wafer (120 GPa)

Afin de s'assurer que le modèle est applicable pour notre système, la valeur de la flèche maximale au centre d'un wafer a été calculée pour plusieurs ΔP par l'équation 3. Les valeurs obtenues ont ensuite été comparées avec celles mesurées expérimentalement à l'aide d'un microscope optique (objectif x100). La méthode consiste à ajuster la focalisation sur un point au centre du wafer, appliquer ΔP , puis mesurer le déplacement vertical de la platine nécessaire à une refocalisation. Cette mesure est répétée pour un point au bord du wafer, afin de tenir compte de l'écrasement du joint lors de l'aspiration

La figure 26 montre la comparaison entre les valeurs de flèche expérimentales et théoriques (calculées avec l'équation 3).

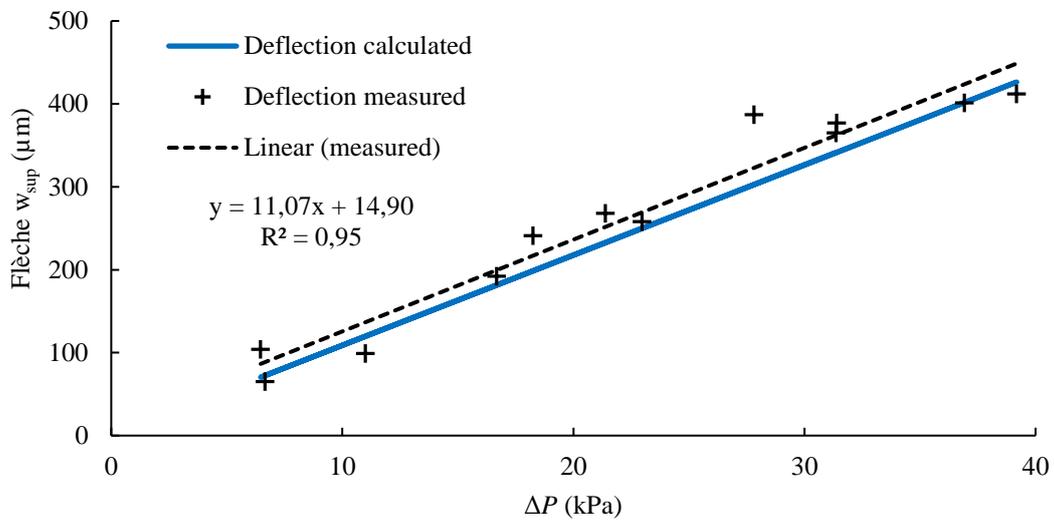


Figure 26 : Comparaison entre la flèche mesurée au MO (noir) et la flèche calculée par le modèle de Timoshenko (bleu)

Il existe une bonne correspondance entre la flèche théorique donnée par le modèle et celle effectivement mesurée. Le modèle de Timoshenko étant vérifié, la contrainte maximale est calculée par ce modèle pour chaque valeur de ΔP donnée, à la surface du wafer de silicium.

Le système est ensuite placé sous le spectromètre Raman et pour chaque valeur de ΔP (donc pour chaque valeur de contrainte), le déplacement du pic du silicium est mesuré.

La courbe d'étalonnage alors obtenue est donnée par la figure 27.

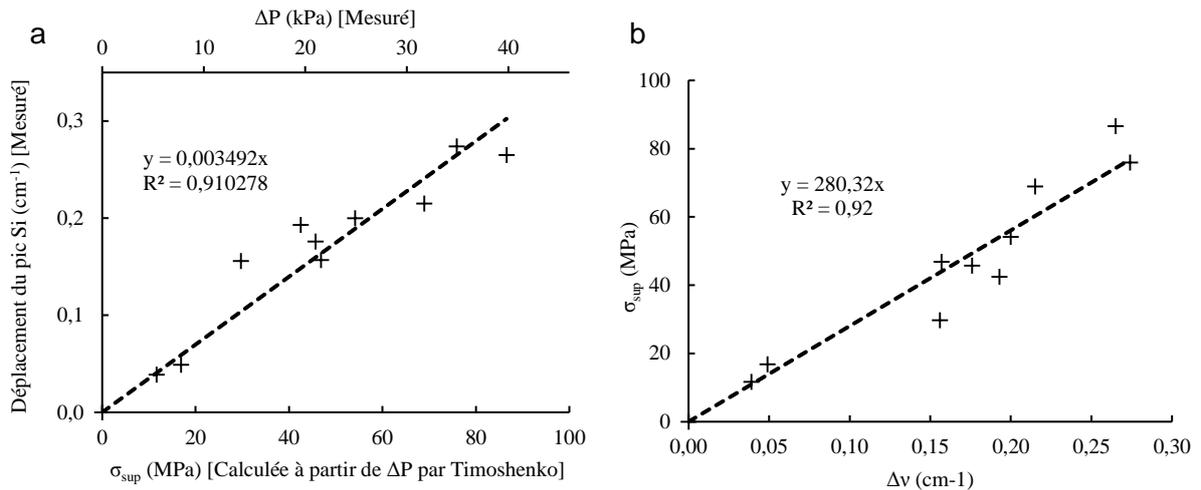


Figure 27 : a) Droite de calibration $\Delta v = f(\sigma_{sup})$ pour un wafer de silicium b) Les données sous la forme $\sigma_{sup} = f(\Delta v)$

Cette étape permet d'associer, à chaque valeur de déplacement du pic Raman Δv , la contrainte maximale présente dans le wafer (c'est-à-dire le substrat) σ_{sup} . La droite d'étalonnage $\sigma_{sup} = f(\Delta v)$ suffit donc, à partir d'une simple mesure Raman, à déterminer la contrainte dans le wafer (fig. 27b).

La formule numérique est de la forme σ_{sup} (MPa) = 280 (± 25) . Δv (cm⁻¹). La constante est comparable à la valeur trouvée par De Wolf pour un état de contrainte similaire (≈ 220 MPa.cm⁻¹) [168].

Il reste ensuite à remonter à la valeur de la contrainte dans le dépôt lui-même. Celle-ci dépend de la valeur de contrainte maximale du substrat, et du rapport des épaisseurs entre la couche et le substrat. La formule donnée par Romain-Latu dans sa thèse [170], dérivée de la formule de Stoney [171], sera utilisée ici en considérant une configuration simple d'une couche fine contrainte en tension sur un substrat épais, comme le montre la figure 28.

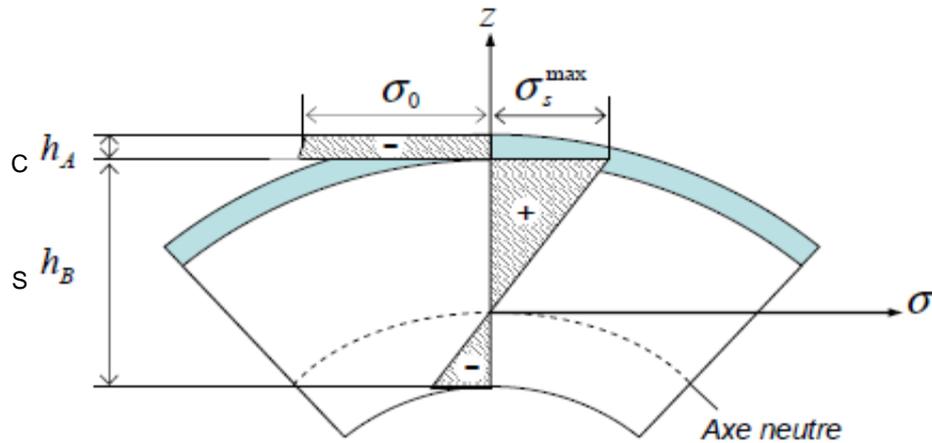


Figure 28 : Représentation schématique de la répartition des contraintes dans le système de bilame. σ_0 contrainte dans la couche supérieure, σ_s^{max} contrainte max au centre du substrat, h_c et h_s épaisseur de la couche et du substrat respectivement

La formule proposée par Romain-Latu est alors donnée par l'équation 5 :

[170] Équation 5 : Formule pour le calcul de la contrainte dans un film en tension sur un substrat épais

$$\sigma_s^{max} = -3 \frac{h_c}{h_s} \sigma_0$$

Avec σ_s^{max} contrainte maximale au centre du wafer en MPa

σ_0 contrainte dans la couche en MPa

h_c épaisseur de la couche en m

h_s épaisseur du wafer en m

Les valeurs de contraintes au sein des dépôts qui sont présentées proviennent de moyennes des décalages en fréquence du pic du silicium sur 10 spectres Raman, pris à des endroits différents de la surface de l'échantillon, par rapport à une référence de silicium nu non-contraint. Le spectre de référence est régulièrement enregistré pour que tous les paramètres susceptibles de faire varier la position du pic (dérive de température, des dispositifs mécaniques...) soient corrigés lors des mesures sur échantillon.

Le principal désavantage de cette méthode vient des nombreuses sources d'incertitude qui s'accumulent à chaque étape, en particulier le rapport des épaisseurs, très défavorable ($h_c/h_s = 1/500$ typiquement).

II.3 Les essais

II.3.a Four de traitement thermique

Le four utilisé pour les traitements thermiques à 1450°C consiste en une enceinte en inox fermée dans laquelle il est possible de faire circuler de l'azote ou de l'argon. Une spire reliée à un boîtier Celes permet le chauffage par induction d'un creuset en graphite dans lequel les échantillons sont placés. Le couvercle de ce creuset est percé d'un trou pour assurer la visée pyrométrique au niveau de l'échantillon (Pyromètre MR0R99-99C Ircon).

Deux pompes sont présentes dans l'installation, afin de produire un vide intermédiaire primaire (pompe à palettes à huile) puis secondaire (pompe Turbovac 151 de Leybold) au niveau du creuset. La procédure avant d'établir l'atmosphère de gaz neutre consiste à faire le vide primaire pendant une nuit, puis le vide secondaire pendant une à deux heures, avant de remplir l'enceinte du gaz choisi à $P_{\text{atmosphérique}}$. Un balayage avec un débit de gaz de quelques dizaines de cm^3/min est ensuite maintenu durant la totalité du traitement.

II.3.b Banc de mouillage

Le banc de mouillage comprend un four inductif à parois froides, utilisé notamment au cours de la thèse de Marchais [16]. Il est constitué d'une enceinte à double paroi et de deux hublots permettant à la fois la visée pyrométrique (Ircon MODLINE 5) et la capture d'image. Au centre se trouvent un porte échantillon en graphite servant de suscepteur, pouvant recevoir un échantillon de petite dimension (hauteur maximale 7 mm, diamètre inférieur à 14 mm). Un générateur (Five Celes MP3) haute fréquence d'une puissance de 12kW et une pompe à vide complètent l'installation. Une vue schématique est donnée en figure 29 :

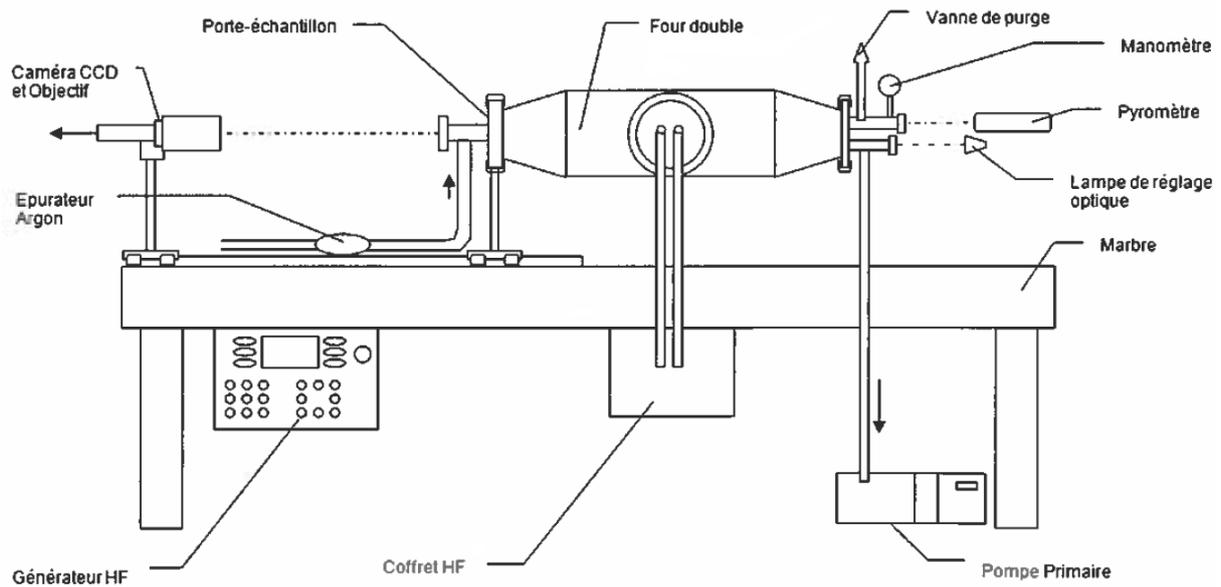


Figure 29 : Vue schématique du banc de mouillage

Le four peut fonctionner sous atmosphère statique d'argon, balayage d'argon ou d'azote ou vide. L'utilisation d'une caméra CCD permet de suivre l'évolution de l'étalement de la goutte sur l'échantillon et d'estimer l'angle de mouillage à l'équilibre entre le liquide et le substrat.

II.3.c Aptitude à l'infiltration (CVI)

La capacité du procédé CVI à infiltrer correctement une préforme est un point crucial à vérifier avant le passage à l'application. La quantification de cette donnée n'est cependant pas simple à mettre en œuvre, la dispersion étant plutôt importante au sein des tissus densifiés. Une représentation schématique des différents profils d'épaisseur qu'il est possible d'obtenir est présentée en figure 30 :

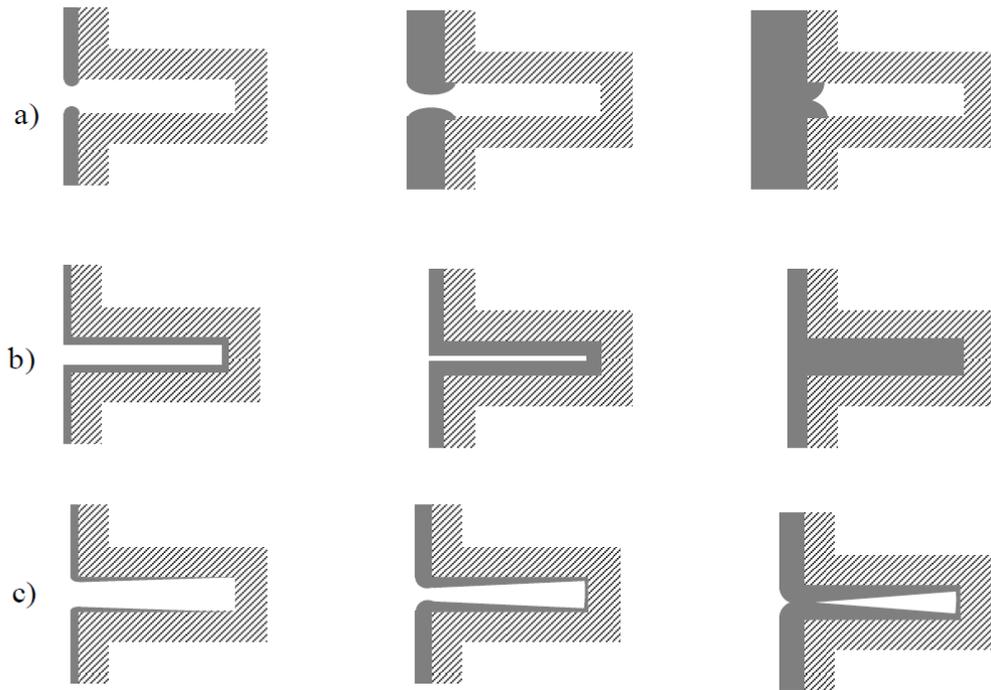


Figure 30 : Illustration des profils d'épaisseur de dépôt à l'intérieur de d'un pore a) vitesse de réaction \gg vitesse de diffusion (obturation des pores en entrée) b) vitesse de réaction \ll vitesse de diffusion (cas idéal de bonne densification) c) vitesse de réaction \approx vitesse de diffusion (cas intermédiaire donnant une infiltration partielle) [172]

Un moyen reproductible et qui autorise une comparaison directe entre deux types de dépôt consiste à utiliser des pores modèles (présentés en partie II.1.d). Cette technique a notamment été employée au cours de la thèse de Dupel [173]. Les canaux (aux dimensions définies) des échantillons infiltrés présentent des profils d'infiltration caractéristiques de chaque condition testée.

Seules quelques conditions CVD, pour lesquelles la cinétique de dépôt est connue grâce à la microbalance ont été testées en CVI. Une épaisseur de $10\ \mu\text{m}$ est visée en extérieur de pore (CVD) pour la manipulation. Les échantillons sont ensuite découpés dans le sens des canaux, enrobés, polis et métallisés, avant leur observation au MEB pour mesurer l'épaisseur de dépôt tous les deux millimètres le long du pore. De cette façon les profils d'infiltration peuvent être tracés pour chaque canal. Au cours de la thèse un canal de $300\ \mu\text{m}$ d'ouverture a été utilisé.

II.3.d Oxydation dans un four à effet Joule

Le moyen employé est une enceinte permettant le balayage d'une atmosphère oxydante autour d'un échantillon chauffé par effet Joule. C'est un four qui a été développé et utilisé au cours de la thèse de Brisebourg [152,174]. Son principe repose sur l'effet Joule : lorsqu'un matériau est parcouru par un courant électrique d'intensité I il dissipe par rayonnement, conduction et convection une puissance injectée $E = RI^2$ où R est la résistance électrique du matériau. La forte élévation de température permet de chauffer un matériau conducteur électrique de manière quasi-instantanée par application d'une différence de potentiel. Le dispositif expérimental d'oxydation avec chauffage par effet Joule est représenté en figure 31.

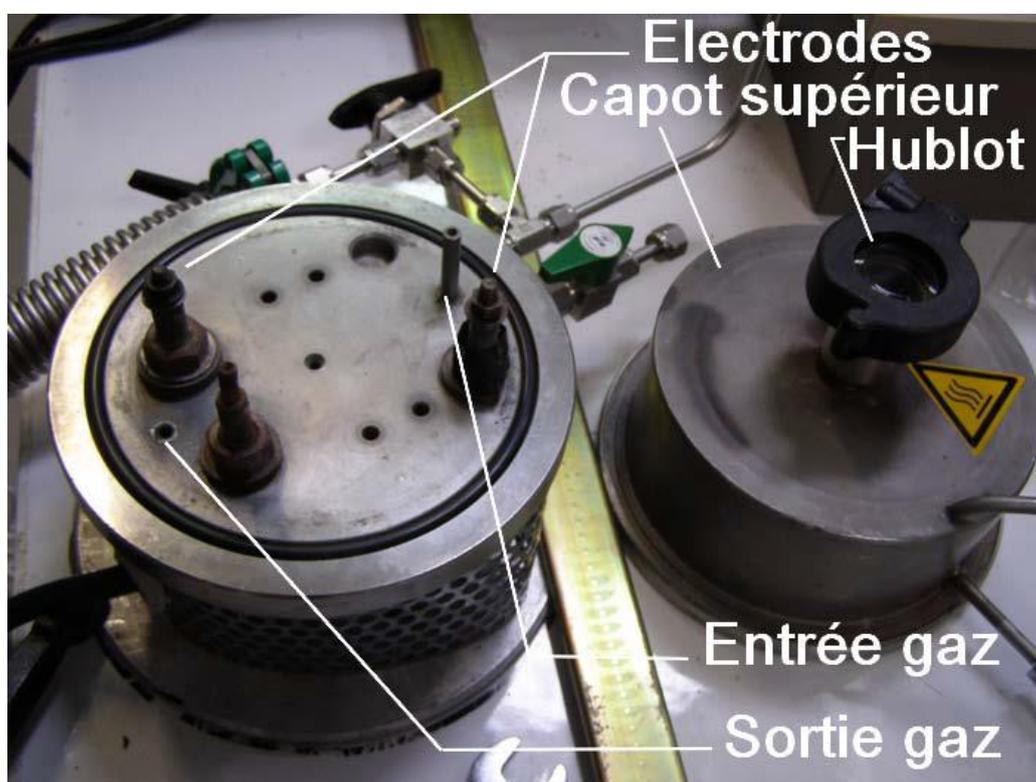


Figure 31 : Photographie du four à effet Joule ouvert

L'intérieur de l'enceinte est constituée d'une entrée et d'une sortie de gaz, ainsi que de deux électrodes amenant le courant. Deux mors horizontaux en carbone, fixés aux électrodes, sont disposés en vis-à-vis, laissant un espace libre de 2,6 cm dans l'axe central du dispositif. Une fibre de carbure de silicium SCS6 est disposée dans cet intervalle et collée sur les mors à la laque d'argent. La sortie des gaz est reliée par le

biais d'une vanne trois voies à un système de pompage permettant d'opérer un vide primaire à l'intérieur de l'enceinte.

La mesure en température est effectuée grâce à un pyromètre bichromatique permettant de viser l'échantillon dans l'axe central du dispositif, au travers d'un hublot en quartz dont les propriétés optiques ont été choisies afin de limiter les interférences avec la mesure. Une carte d'acquisition analogique/numérique permet l'enregistrement des données de la mesure pyrométrique. Une interface USB relie directement un PC équipé d'un programme LABVIEW à l'alimentation électrique. Le système de régulation comprenant plusieurs débitmètres massiques permet la circulation de mélanges comprenant de l'argon, de l'azote et de l'oxygène jusqu'à 2000 sccm.

Brisebourg a mis à profit une particularité du dispositif d'acquisition de la température. En effet, la présence d'une couche d'oxyde à la surface des échantillons perturbe la mesure pyrométrique de la température du fait du phénomène d'interférences optiques. Il a été montré que lorsqu'une couche d'oxyde translucide d'épaisseur submicronique croît à la surface d'un échantillon de SiC, le rayonnement thermique capté par le pyromètre est principalement celui émis par la surface du carbure de silicium [175]. La couche d'oxyde provoque comme effet sur ce rayonnement la génération de son image optique par réflexions successives à l'interface silice/gaz et à l'interface SiC/silice, comme montré dans la figure 32.

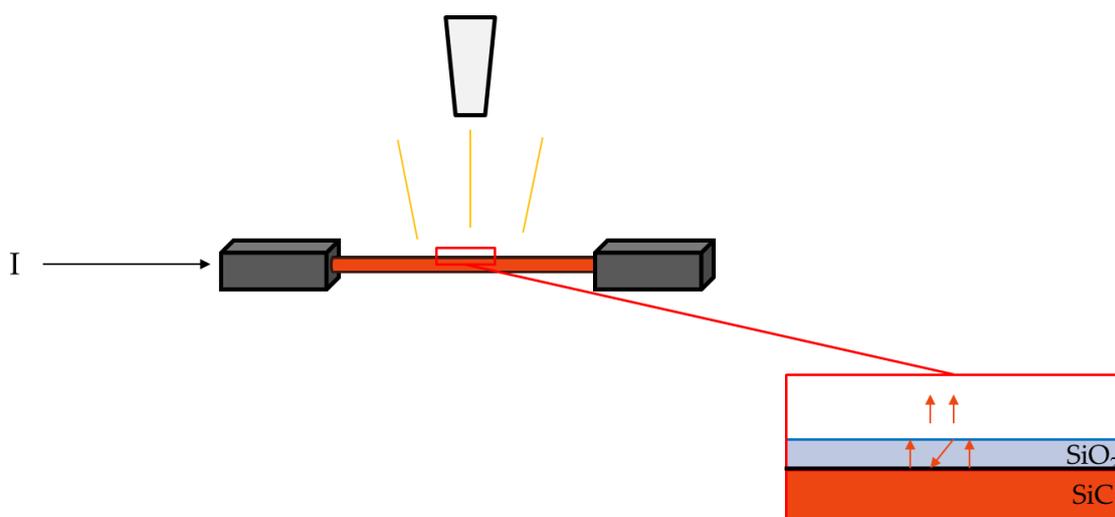


Figure 32 : Schéma de la fibre chauffée par effet Joule et des interférences en surface dues à son oxydation

Si, lors d'un essai d'oxydation, le choix est fait de réguler l'intensité du courant électrique traversant l'échantillon plutôt que la température à la surface de ce dernier, le pyromètre peut alors fonctionner comme un interféromètre et enregistrer un signal dont les oscillations sont directement liées à l'épaisseur d'oxyde formée. Le phénomène d'interférences optiques est la conséquence de l'interaction entre deux ondes électromagnétiques cohérentes mais légèrement déphasées l'une par rapport à l'autre. Le déphasage ϕ est directement lié au chemin optique parcouru par l'image de l'onde dans la couche d'oxyde. Il peut s'exprimer à l'aide d'une formule mathématique permettant de déduire l'épaisseur de la couche d'oxyde formée, à chaque extremum du signal enregistré pour les deux longueurs d'onde. Des mesures expérimentales (coupes observées au MEB) sur essais interrompus ont été réalisées pour confirmer la correspondance entre les épaisseurs théoriques et les extrema des courbes. La figure 33 montre l'effet des interférences sur les températures mesurées par le pyromètre.

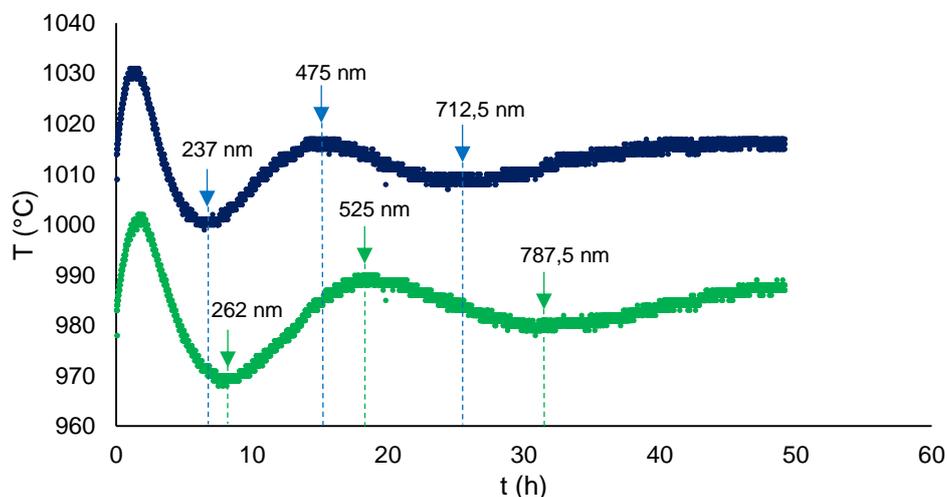


Figure 33 : Courbes de température mesurées par le pyromètre en mode monochromatique à partir des signaux λ_1 et λ_2 pour une fibre de SiC chauffée par effet Joule à 1300°C sous air sec (80% N_2 20% O_2) pendant 50h. Les épaisseurs correspondantes de la couche d'oxyde sont données par les flèches aux extrêmes

Ce type de courbe permet de lire directement en un seul essai 6 à 8 points de mesure pour tracer une cinétique d'oxydation. Si elle fonctionne pour SiC, cette méthode montre des limites avec une couche de nitrure de silicium déposée sur la

fibre SCS6. Non seulement la cinétique est beaucoup plus lente, ce qui oblige à travailler avec des temps bien plus longs, mais la couche de nitrure elle-même provoque des interférences perturbant et amortissant les oscillations dues à la formation de la silice en surface.

Les courbes d'oxydation de SiC servant de référence sont donc enregistrées à l'aide de la méthode des interférences in situ, alors que celles de SiN(O) proviennent de mesures MEB sur des essais réalisés à différents temps

III Le dépôt chimique en phase vapeur

III.1 Système Si-N

III.1.a Recherche de conditions préliminaires de dépôt

L'étude bibliographique a révélé que les paramètres susceptibles de modifier le plus la physico-chimie des dépôts dans le système Si-N étaient les pressions partielles des gaz réactifs $p_{\text{Si}^{\text{prec}}}$ et $p_{\text{N}^{\text{prec}}}$, la température T et la pression totale P . Le débit total des gaz Q_{tot} , le ratio de dilution $RD = p_{\text{diluants}}/p_{\text{réactifs}}$ et la nature du gaz de dilution étaient généralement fixés par les auteurs, à des valeurs relativement différentes selon les travaux.

Notre système de précurseurs étant très peu répandu, une première recherche de conditions menant au dépôt de nitrure de silicium a dû être effectuée. Pour cette étape préliminaire, des paramètres de départ ont été fixés à partir d'une moyenne globale des paramètres de la littérature (employant SiH_2Cl_2 ou SiCl_4 comme précurseur de silicium). Le tableau 1 reprend les données résultant de cette démarche :

Tableau 1 : Paramètres de départ pour le système Si-N

T	P_{tot}	Q_{SiHCl_3}	Q_{NH_3}	$\frac{Q_{\text{NH}_3}}{Q_{\text{SiHCl}_3}}$	Q_{tot}	$\frac{Q_{\text{diluants}}}{Q_{\text{réactifs}}}$	Diluants
900°C	2000 Pa	25 sccm	75 sccm	3	600 sccm	5	H ₂ (250 sccm) Ar (250 sccm)

Une étape préalable de suivi de la décomposition de chaque précurseur seul a été conduite à partir de ces paramètres. Les figures 34 et 35 montrent les quantités des réactifs NH_3 et de SiHCl_3 non décomposés, repérés par spectroscopie infrarouge en sortie de réacteur, en fonction de la température au centre de la zone chaude et du gaz diluant employé.

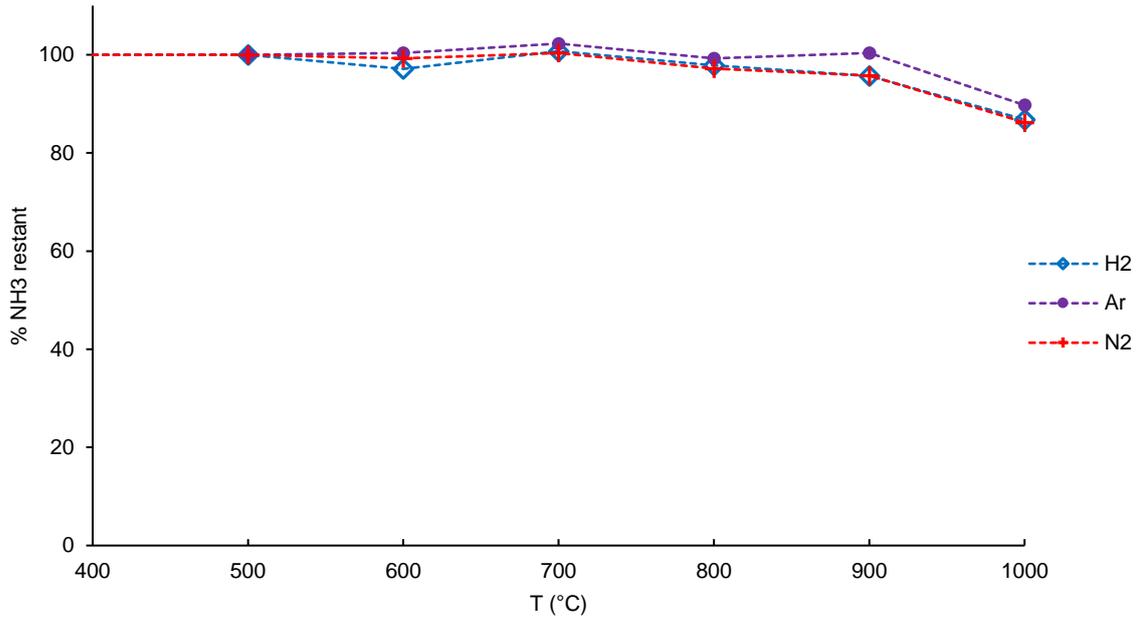


Figure 34 : Proportion de NH_3 détecté par FTIR ex situ pour $P = 2$ kPa, avec $Q_{NH_3} = 75$ sccm, $Q_{Ar} = 275$ sccm + Q_{H_2} (losange bleu) ou Q_{Ar} (rond violet) ou Q_{N_2} (croix rouge) = 250 sccm

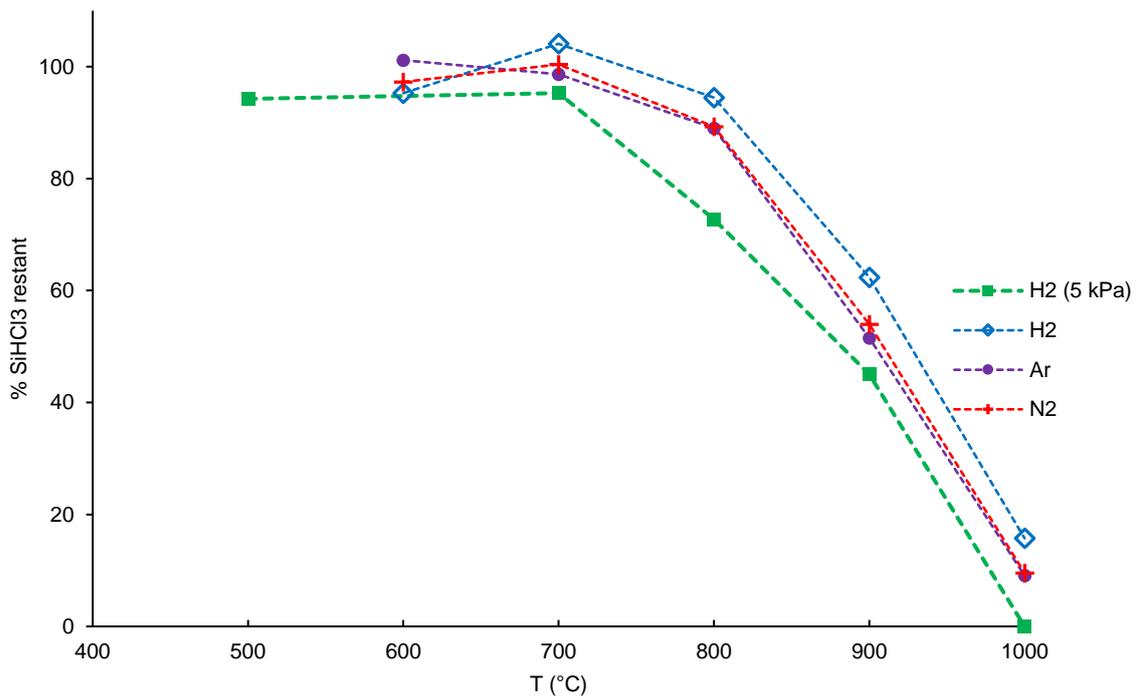


Figure 35 : Proportion de $SiHCl_3$ détecté par FTIR ex situ pour $P = 2$ kPa avec $Q_{SiHCl_3} = 25$ sccm, $Q_{Ar} = 325$ sccm + Q_{H_2} (losange bleu) ou Q_{Ar} (rond violet) ou Q_{N_2} (croix rouge) = 250 sccm

L'ammoniac est très peu décomposé jusqu'à 1000°C, quel que soit le gaz diluant dans le réacteur. Le trichlorosilane, au contraire, commence à se décomposer dès 800°C et a pratiquement disparu à 1000°C. L'évolution de la concentration des principaux produits de réaction est présentée sur la figure 36 :

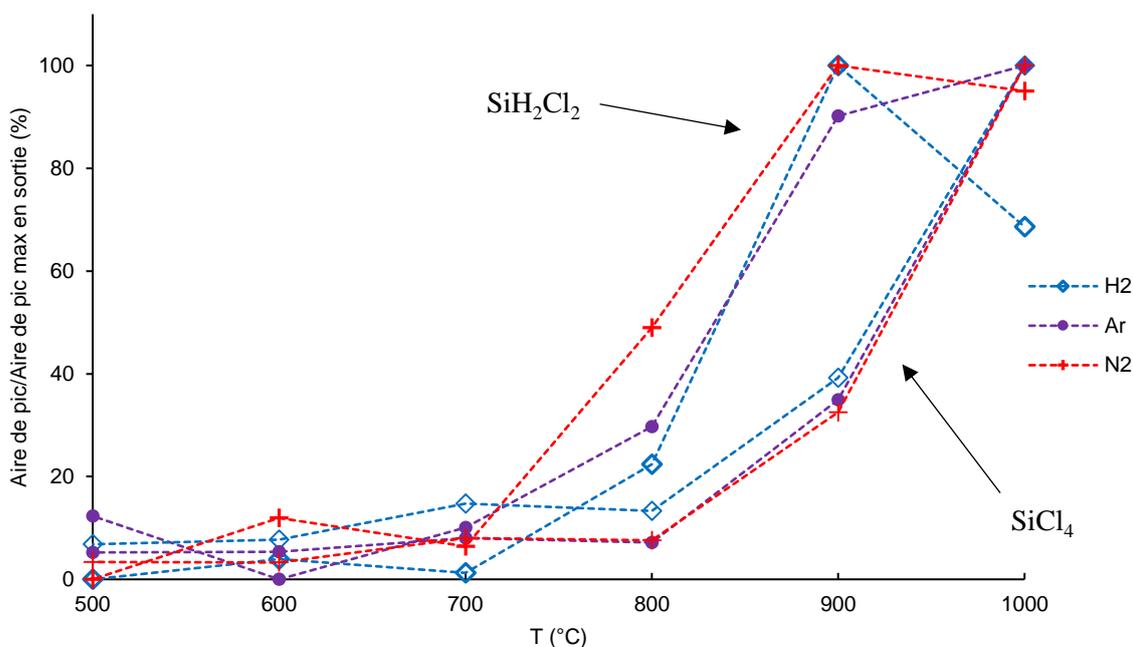


Figure 36 : Influence de la température sur la concentration des produits de la décomposition de SiHCl_3 détectés par FTIR ex situ avec $P = 2 \text{ kPa}$, $Q_{\text{SiHCl}_3} = 25 \text{ sccm}$, $Q_{\text{Ar}} = 325 \text{ sccm} + Q_{\text{H}_2}$ (losange bleu) ou Q_{Ar} (rond violet) ou Q_{N_2} (croix rouge) = 250 sccm

Entre 800 et 900°C c'est SiH_2Cl_2 qui apparaît, puis SiCl_4 devient le principal produit de décomposition après 900-1000°C. Comme pour NH_3 , le gaz diluant employé n'a semble-t-il que peu d'influence sur la décomposition de SiHCl_3 et l'apparition des produits.

Cette étude montre en revanche l'importance de la température en centre de zone chaude pour la composition du gaz dans le réacteur et donc à priori pour le dépôt. Des films de composition et donc de propriétés très différentes sont ainsi susceptibles de se former selon la température du réacteur.

A l'issue de ces expériences, la température a été fixée à 900°C dans un premier temps (comme proposé dans le tab. 1). Cette température, correspondant à un état de décomposition intermédiaire de SiHCl_3 , autorise en effet la formation à la fois de SiH_2Cl_2 et SiCl_4 , sans que SiHCl_3 ne soit totalement décomposé.

A partir de ces données, un premier dépôt a été réalisé dans une configuration d'analyse à la microbalance (afin d'enregistrer la cinétique de dépôt in situ). Le débit de trichlorosilane a été fixée à 25 sccm (soit $p_{\text{SiHCl}_3} = 83 \text{ Pa}$) et celui d'ammoniac modifié pour évaluer l'effet du rapport des pressions partielles $p_{\text{NH}_3}/p_{\text{SiCl}_3}$ sur la vitesse de croissance du dépôt R (en se servant de l'argon comme gaz tampon en complément de NH_3 pour conserver un débit total de gaz constant). La figure 37 regroupe les résultats de cette expérience pour deux gaz diluants différents : N_2 ou H_2 .

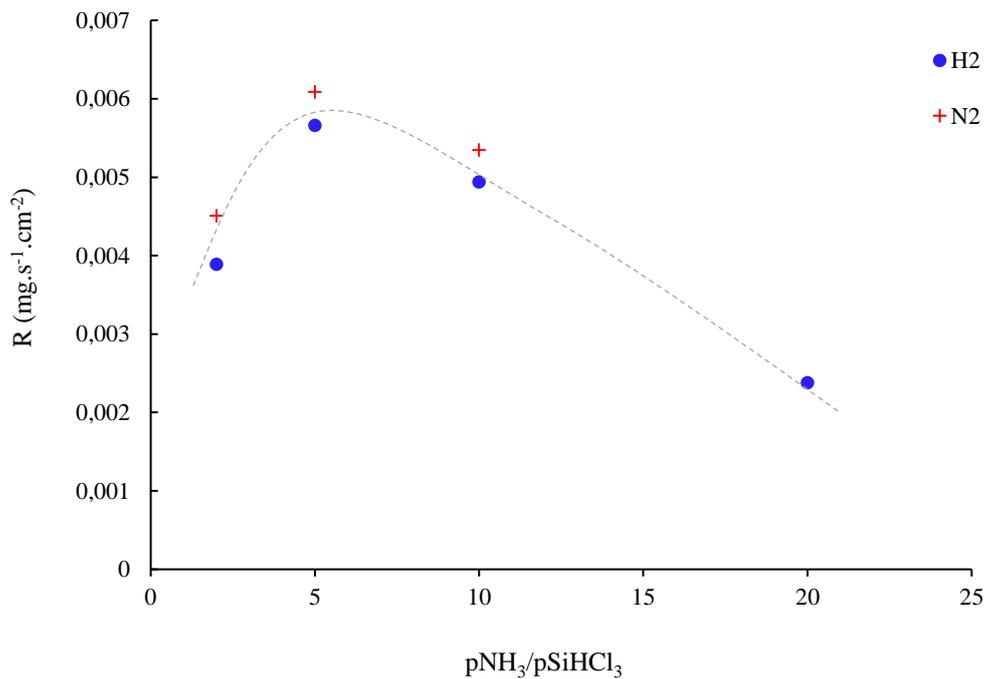


Figure 37 : Cinétique de dépôt de SiN_x en conditions du Tab. 1 avec p_{NH_3} variable, en utilisant l'argon comme gaz tampon

Comme pressenti lors de l'étude de décomposition des précurseurs, la nature du gaz diluant est sans effet sur la vitesse de dépôt. La pression partielle de NH_3 , par contre, a une influence marquée sur la cinétique, révélant un maximum pour un rapport $p_{\text{NH}_3}/p_{\text{SiHCl}_3} = 5$ et un effet inhibiteur pour des valeurs plus élevées. Les domaines de dépôt observés de part et d'autre de cette valeur devraient correspondre à des régimes cinétiques et des précurseurs chimiques hétérogènes différents. Pour le vérifier, des analyses par microsonde de Castaing ont été réalisées sur les dépôts correspondant aux trois domaines de la figure 37. Les résultats sont donnés dans le tableau 2 :

Tableau 2 : Analyse chimique en microsonde de Castaing pour les dépôts de la fig. 37

$p_{\text{NH}_3}/p_{\text{SiHCl}_3}$	T (°C)	P (kPa)	Si(%at)	N(%at)	O(%at)	Cl(%at)	$N_{\text{at}}/Si_{\text{at}}$
3	900	2	47,1	49,4	1,4	2,2	1,05
5	900	2	40,7	55,2	2,4	1,7	1,36
10	900	2	42,6	55,7	1,4	0,3	1,31

Comme attendu, la stœchiométrie du dépôt est affectée par le rapport des pressions partielles des réactifs. Lorsque ce ratio est inférieur à 5, le solide est excédentaire en silicium (SiN_x avec $x < 4/3$). Lorsque le rapport atteint 5 (maximum cinétique de la figure 37), une composition proche de la formule théorique Si_3N_4 est observée. Lorsqu'il dépasse 5, par contre, la composition reste voisine de Si_3N_4 .

Lorsque la phase gazeuse est pauvre en NH_3 , la réaction aboutissant aux liaisons Si-N est certainement limitée par l'apport d'azote à la surface. L'excès de SiHCl_3 conduit à créer des liaisons Si-Si, donnant un solide enrichi en silicium ($\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Si}_{\text{libre}}$). La réaction menant aux liaisons Si-Si étant moins rapide que celle donnant les liaisons Si-N, une diminution de la cinétique globale du dépôt est observée.

Lorsque la phase gazeuse est plus riche en NH_3 (ratio = 5), la réaction demeure contrôlée par l'adsorption successive des deux précurseurs de Si et N sur la surface, pour former le solide de composition Si_3N_4 . Le ratio Si/N est alors imposé par les valences respectives des deux atomes.

Lorsque la phase gazeuse est très enrichie en NH_3 , par contre, le déficit du précurseur de Si limite la vitesse de dépôt. La surface devient saturée en azote sans que puissent se former de liaisons N-N. Le fait que la nature du gaz diluant employé n'ait pas d'effet sur la cinétique de dépôt est cohérent avec l'analyse de la phase gazeuse. Aucun de ces gaz ne semble intervenir dans les réactions chimiques, ni au sein de la phase homogène, ni lors de la formation du solide.

La figure 38 montre l'évolution du rapport des gaz réactifs détectés par FTIR en sortie du réacteur au cours de l'expérience précédente :

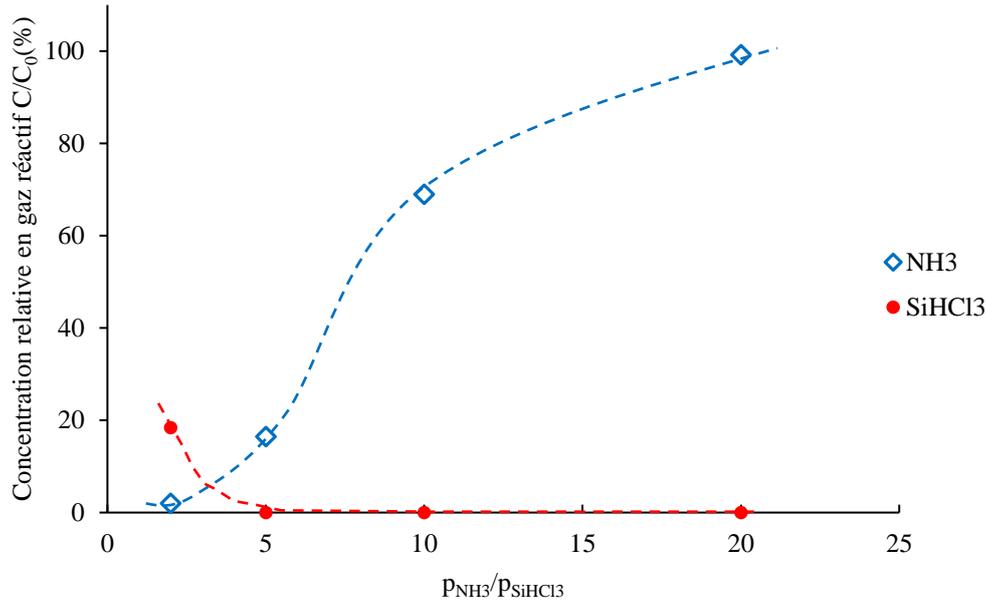


Figure 38 : Proportion des gaz réactifs détectés par FTIR en sortie de réacteur (par rapport à la C_0 , concentration du mélange initial) en fonction du ratio de précurseurs avec le système de gaz complet.

Ces résultats confirment les hypothèses précédentes. Au-delà du ratio $p_{NH_3}/p_{SiHCl_3} = 5$, $SiHCl_3$ est entièrement consommé et il devient donc le réactif limitant le dépôt de Si_3N_4 . L'ammoniac ajouté en sus est retrouvé en totalité à la sortie du réacteur car il ne participe pas à la réaction. Il est à noter qu'aucun gaz produit de la réaction de décomposition de $SiHCl_3$ n'a été détecté en FTIR. Les fenêtres de la cellule d'analyse ont toutefois été rapidement obstruées par une couche poudreuse de NH_4Cl , ce qui a pu masquer d'éventuels pics aux longueurs d'onde correspondantes.

Ces premières analyses permettent de proposer des paramètres CVD pertinents pour approfondir l'étude du système Si-N. On sélectionnera dans un premier temps un ratio de précurseurs égal à 5, correspondant à la quantité nécessaire de NH_3 pour obtenir un dépôt stœchiométrique, sans pour autant faire chuter la cinétique. Le gaz diluant ayant visiblement peu d'importance, le mélange 50/50 hydrogène/argon sera conservé.

La pression totale et la dilution ont par contre été réexaminées. Les dépôts présentés dans le tableau 2 (900°C) s'étant révélés amorphes en DRX, la température de dépôt a été légèrement augmentée pour tenter d'obtenir un film cristallisé. Un phénomène de nucléation en phase homogène (NPC) en a finalement résulté. Une poudre blanche s'est formée au centre du réacteur, et a été entraînée par le flux

gazeux jusqu'à la fenêtre de ZnSe. La figure 39 montre un spectre IR de cette poudre accumulée sur les hublots après la manipulation.

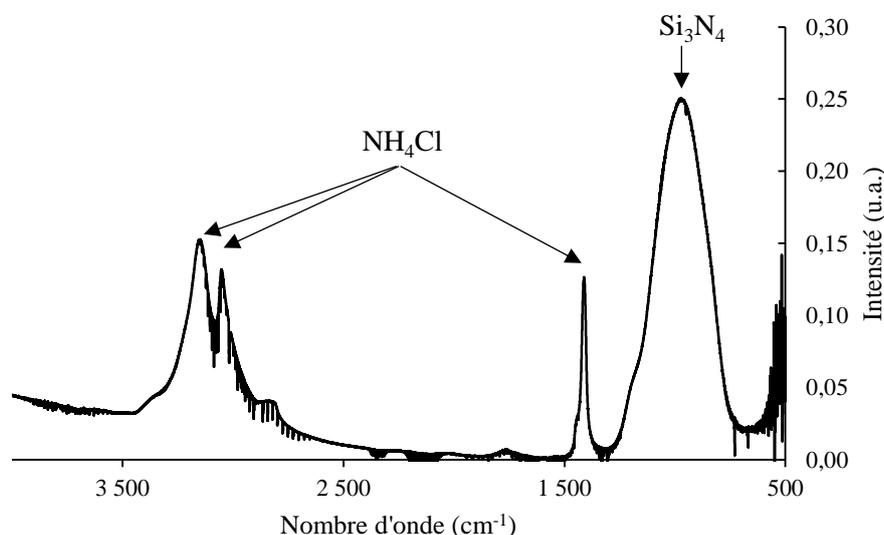


Figure 39 : Spectre FTIR enregistré après expérience de dépôt à 1000°C

Nous avons donc recherché des conditions de dépôt dans lesquelles les réactions en phase homogène sont moins susceptibles de se produire, tout en essayant d'élever la température au centre de la zone chaude (notamment pour viser l'obtention de dépôts cristallisés). Diminuer la pression totale P et augmenter le ratio de dilution RD sont deux leviers envisageables pour limiter les collisions d'espèces réactives dans la phase gazeuse à l'origine de la NPC. Un nouveau jeu de paramètres expérimentaux a donc été proposé (tableau 3).

Tableau 3 : Nouveaux paramètres de dépôt pour le système Si-N

T	P_{tot}	Q_{SiHCl_3}	Q_{NH_3}	$\frac{Q_{\text{NH}_3}}{Q_{\text{SiHCl}_3}}$	Q_{tot}	$\frac{Q_{\text{diluants}}}{Q_{\text{réactifs}}}$	Diluant
1000°C	300 Pa	10 sccm	50 sccm	5	560 sccm	≈8	H ₂ (250 sccm) Ar (250 sccm)

Enfin, la formation de NH₄Cl sur les fenêtres de la cellule d'analyse a été évitée par l'ajout d'un piège spécifique possédant une grande surface filtrante pour condenser le chlorure d'ammonium avant qu'il n'entre dans la cellule. Les résultats présentés par la suite ont été obtenus avec le réacteur associé à ce nouveau piège, la

distance la sortie de la zone chaude et l'entrée de la cellule d'analyse étant alors allongée.

III.1.b Etude des régimes cinétiques de dépôt

Les expériences entreprises dans cette partie sont effectuées en configuration dite « étude cinétique » avec la microbalance installée en haut du réacteur. Pour tenter d'appréhender les mécanismes de dépôt, nous avons commencé par identifier les domaines cinétiques et l'effet des paramètres CVD sur les transitions entre ces domaines. L'analyse du solide obtenu au sein de chacun des domaines ainsi repérés sera effectuée dans un deuxième temps.

Comme pour l'étape préliminaire, l'étude de la décomposition des gaz réactifs seuls a d'abord été effectuée dans les nouvelles conditions (Tab.3), et avec cette fois-ci le piège à NH_4Cl . Les résultats de spectroscopie FTIR en température sont présentés dans les figures 40 (pour NH_3) et 41 (pour SiHCl_3).

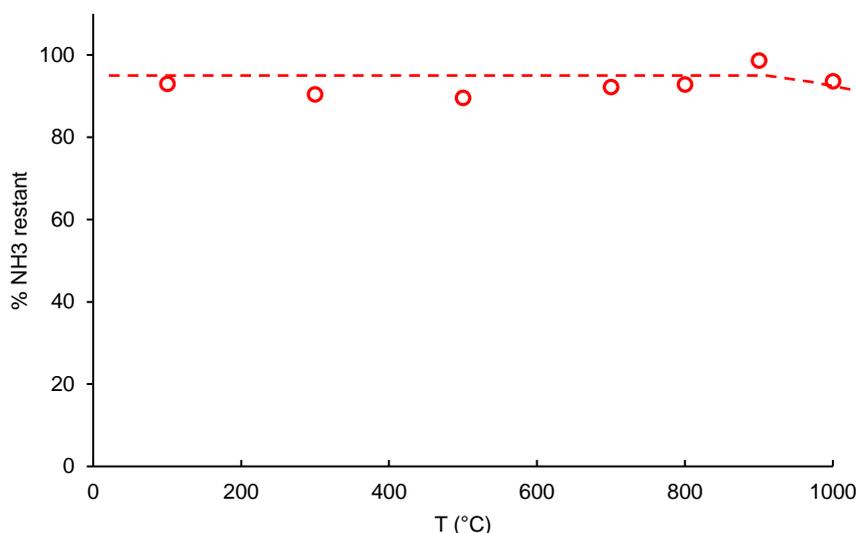


Figure 40 : NH_3 détecté par FTIR en sortie de réacteur pour $P = 0,3 \text{ kPa}$ (conditions Tab.3 avec Q_{SiHCl_3} remplacé par 10 sccm d'argon)

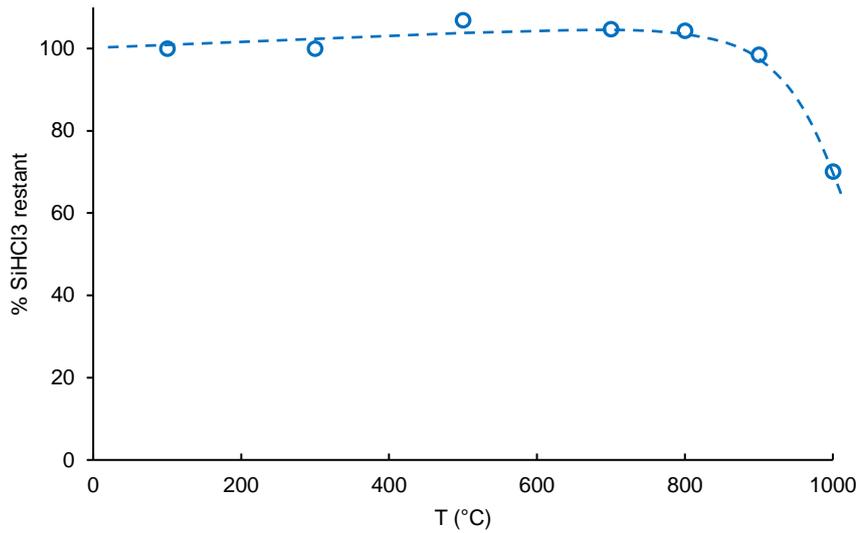


Figure 41 : SiHCl_3 détecté par FTIR en sortie de réacteur pour $P = 0,3 \text{ kPa}$ (conditions Tab.3 avec Q_{NH_3} remplacé par 50 sccm d'argon)

La pression totale beaucoup plus faible et le rapport de dilution plus élevé que précédemment altèrent l'intensité du signal FTIR des réactifs. De plus la présence du piège dans le montage induit un effet de retard entre l'envoi des gaz et leur analyse en sortie du réacteur. Ainsi, aucun produit gazeux n'a pu être détecté, même lors de la décomposition du trichlorosilane en absence de NH_3 . NH_3 est toujours aussi peu décomposé, même à 1000°C . La décomposition de SiHCl_3 est décalée vers les hautes températures (70% de précurseur restant à 1000°C), sans doute du fait du plus faible temps de séjour.

La décomposition plus limitée des précurseurs va dans le sens recherché d'une réduction de la réactivité de la phase gazeuse pour les températures intermédiaires. L'effet de la pression partielle des réactifs dans ces nouvelles conditions a été analysé de façon précise, avec une étude des ordres partiels de réaction à 1000°C . Les figures 42 et 43 montrent l'effet sur la vitesse de dépôt de la variation de p_{SiHCl_3} et p_{NH_3} respectivement, toujours en utilisant l'argon comme gaz tampon pour conserver un débit total constant.

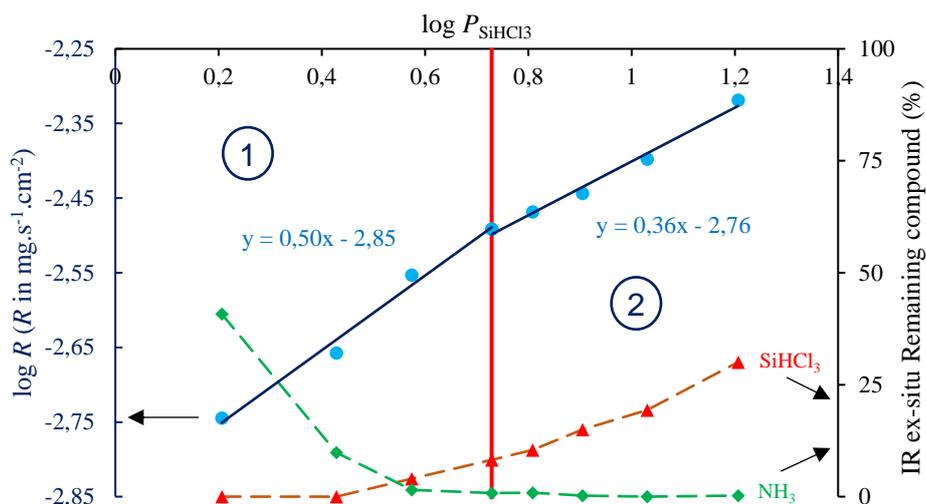


Figure 42 : Ordre partiel du dépôt de Si-N par rapport à p_{SiHCl_3} . Le trait rouge correspond au ratio $p_{\text{NH}_3}/p_{\text{SiHCl}_3} = 5$ (conditions Tab. 3). Tous les paramètres restent constants à part p_{SiHCl_3} et p_{Ar} . Les quantités de réactifs détectées en FTIR ex-situ sont aussi données.

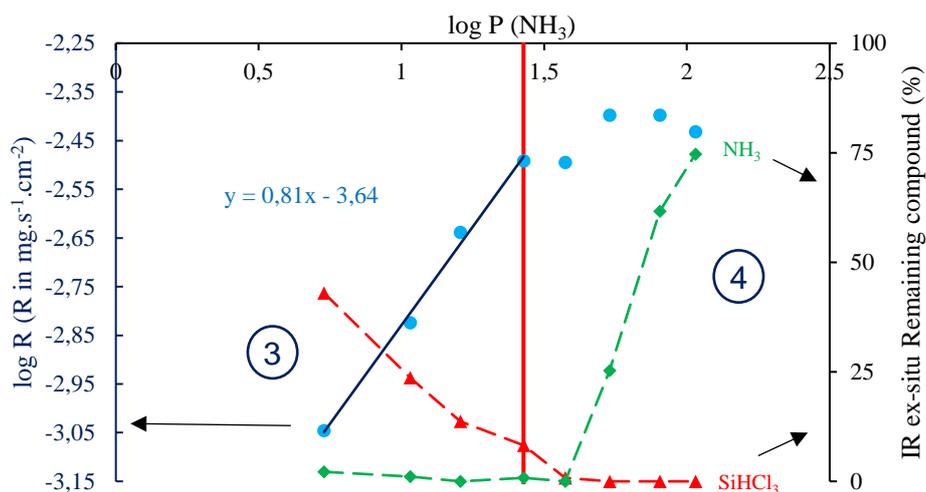


Figure 43 : Ordre partiel du dépôt de Si-N par rapport à p_{NH_3} . Le trait rouge correspond au ratio $p_{\text{NH}_3}/p_{\text{SiHCl}_3} = 5$ (conditions Tab. 3). Tous les paramètres restent constants à part p_{NH_3} et p_{Ar} . Les quantités de réactifs détectées en FTIR ex-situ sont aussi données.

Quatre domaines cinétiques distincts sont identifiables, avec une transition pour un ratio de précurseurs de 5 (comme précédemment avec une pression plus élevée).

Pour les faibles pressions partielles de SiHCl_3 (domaine 1, $Q_{\text{SiHCl}_3} = 3 - 10$ sccm), l'ordre partiel par rapport au trichlorosilane est égal à 0,5 alors que pour les plus hautes valeurs de p_{SiHCl_3} il est d'environ 0,4 (domaine 2, $Q_{\text{SiHCl}_3} = 10 - 30$ sccm). Dans le domaine 1, le trichlorosilane est en déficit alors que NH_3 est retrouvé non totalement consommé en sortie de réacteur. A l'inverse, dans le domaine 2,

l'ammoniac n'est plus détecté et une partie de SiHCl_3 est alors retrouvée dans le flux de gaz sortant. L'augmentation de p_{SiHCl_3} a cependant encore un effet sur la cinétique de dépôt, suggérant de nouveau sa contribution au solide sous la forme de liaisons Si-Si.

Lorsque la pression partielle de NH_3 est diminuée (domaine 3, $Q_{\text{NH}_3} = 10 - 50$ sccm), la cinétique de dépôt se trouve fortement réduite, l'ordre partiel par rapport à l'ammoniac étant de 0,8. Bien que la vitesse de dépôt soit fortement dépendante de p_{SiHCl_3} quelles que soient les conditions, la présence d'une quantité d'ammoniac pour la formation de nitrure de silicium est primordiale. Le système $\text{SiHCl}_3/\text{H}_2$ utilisé pour le dépôt de silicium nécessite effectivement des températures et des pressions beaucoup plus importantes pour atteindre des vitesses comparables ($P_{\text{SiHCl}_3} = 5000$ Pa, $T = 1200^\circ\text{C}$ pour $R = 1 \mu\text{m/h}$ [176]).

Lorsque la pression partielle de NH_3 est plus importante (domaine 4, $Q_{\text{NH}_3} = 50 - 200$ sccm), la vitesse de dépôt se stabilise. Cela conforte l'hypothèse selon laquelle au-delà d'une certaine quantité d'ammoniac (permettant l'obtention d'un dépôt stœchiométrique) celui-ci va plutôt gêner l'accès du précurseur de silicium à la surface du dépôt et faire stagner voire chuter la cinétique de dépôt.

Des expériences supplémentaires consistant à varier le débit total ont ensuite permis de mieux caractériser chacun des quatre domaines cinétiques précédents. Les figures 44 et 45 montrent l'évolution de la vitesse de dépôt avec Q_{tot} pour les domaines 1 et 2 de la figure 42.

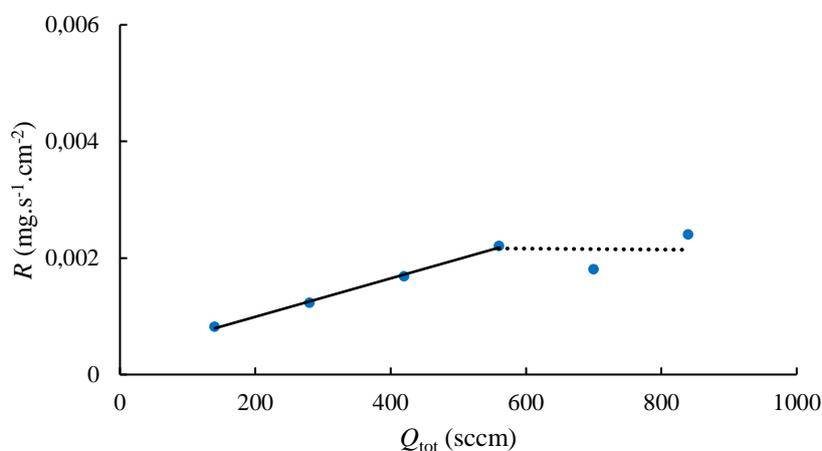


Figure 44 : Effet du débit total pour $Q_{\text{SiHCl}_3} = 5$ sccm quand $Q_{\text{tot}} = 560$ sccm (domaine 1 fig. 42)

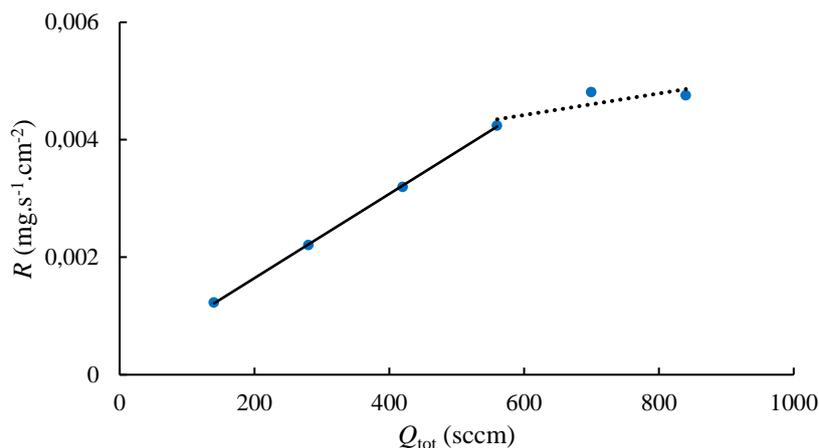


Figure 45 : Effet du débit total pour $Q_{\text{SiHCl}_3} = 20$ sccm quand $Q_{\text{tot}} = 560$ sccm (domaine 2 fig. 42)

Dans les deux domaines, $Q_{\text{tot}} = 560$ sccm correspond au point où la vitesse de dépôt se stabilise avec le débit total (le débit total est suffisant pour que les réactions chimiques de surface imposent la vitesse de dépôt). En dessous de cette valeur, c'est l'apport de matière global qui dicte la vitesse de dépôt. Ce résultat signifie que l'évolution de la vitesse présentée dans la figure 42, enregistrée à 560 sccm, est bien le reflet d'effets chimiques. Il faudra éviter l'emploi d'un débit total plus faible pour rester dans ce régime de limitation cinétique.

Les figures 46 et 47 reprennent le même type d'expériences mais, cette fois-ci pour les domaines 3 et 4 (variation de p_{NH_3}).

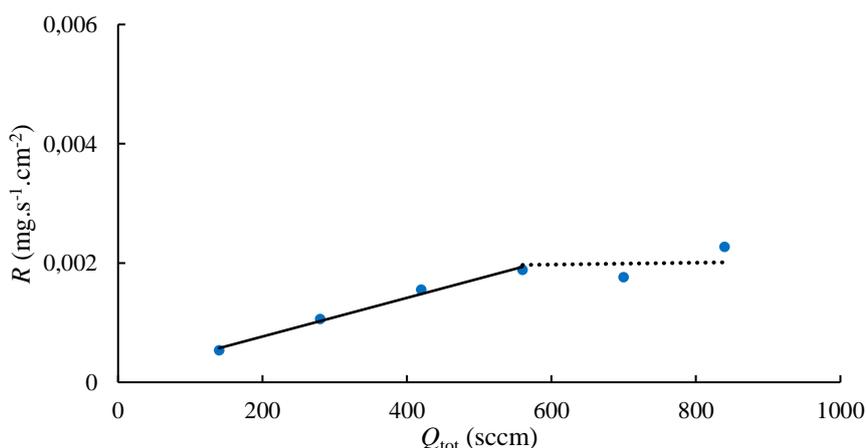


Figure 46 : Effet du débit total pour $Q_{\text{NH}_3} = 20$ sccm quand $Q_{\text{tot}} = 560$ sccm (domaine 3 fig. 43)

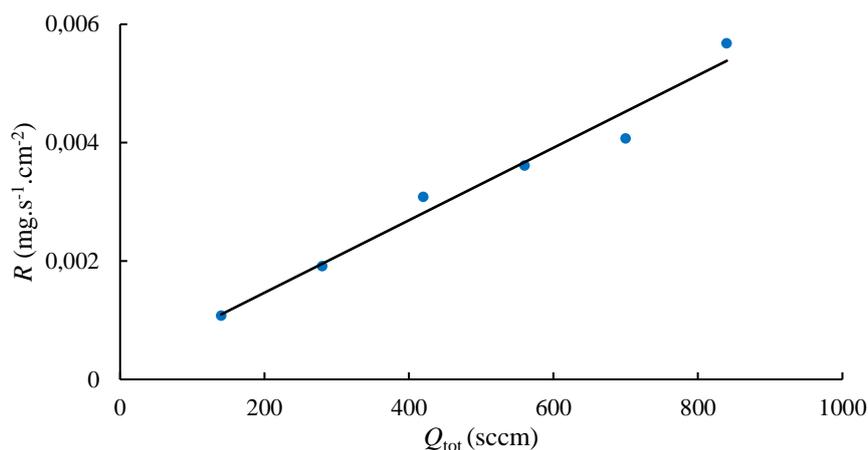


Figure 47 : Effet du débit total pour $Q_{\text{NH}_3} = 100$ sccm quand $Q_{\text{tot}} = 560$ sccm (domaine 4 fig. 43)

Si 560 sccm correspond toujours au point de stabilisation de la vitesse avec le débit total pour les faibles p_{NH_3} (figure 46), ce n'est plus le cas pour les fortes pressions partielles de NH_3 (figure 47). Dans ce dernier domaine (4 de la figure 43), l'ammoniac en très large excès entraîne la consommation de la totalité du trichlorosilane. La surface est probablement saturée en espèces azotées et la vitesse de formation de Si_3N_4 ne dépend plus que de la diffusion du précurseur de silicium vers la surface. Une augmentation du débit total induisant une diminution de la couche limite, le trichlorosilane ajouté va diffuser plus rapidement vers la surface ce qui va accélérer la vitesse de dépôt.

Différents régimes cinétiques ont ainsi été repérés en fonction des pressions partielles des deux réactifs, avec une transition pour $p_{\text{NH}_3}/p_{\text{SiHCl}_3} = 5$, indépendamment de la température et de la pression totale (la même zone de transition était retrouvée à 900°C et 2 kPa). Cette transition s'explique par la réaction hétérogène de formation des liaisons Si-N du dépôt de Si_3N_4 , essentiellement guidée par les pressions partielles des gaz réactifs.

En fixant toujours le rapport des précurseurs à 5, la température et la pression totale ont été modifiées pour en étudier les effets sur la cinétique de dépôt et éventuellement mettre en évidence différents domaines de dépôt. Les résultats sont présentés sous la forme de diagrammes d'Arrhenius sur la figure 48 :

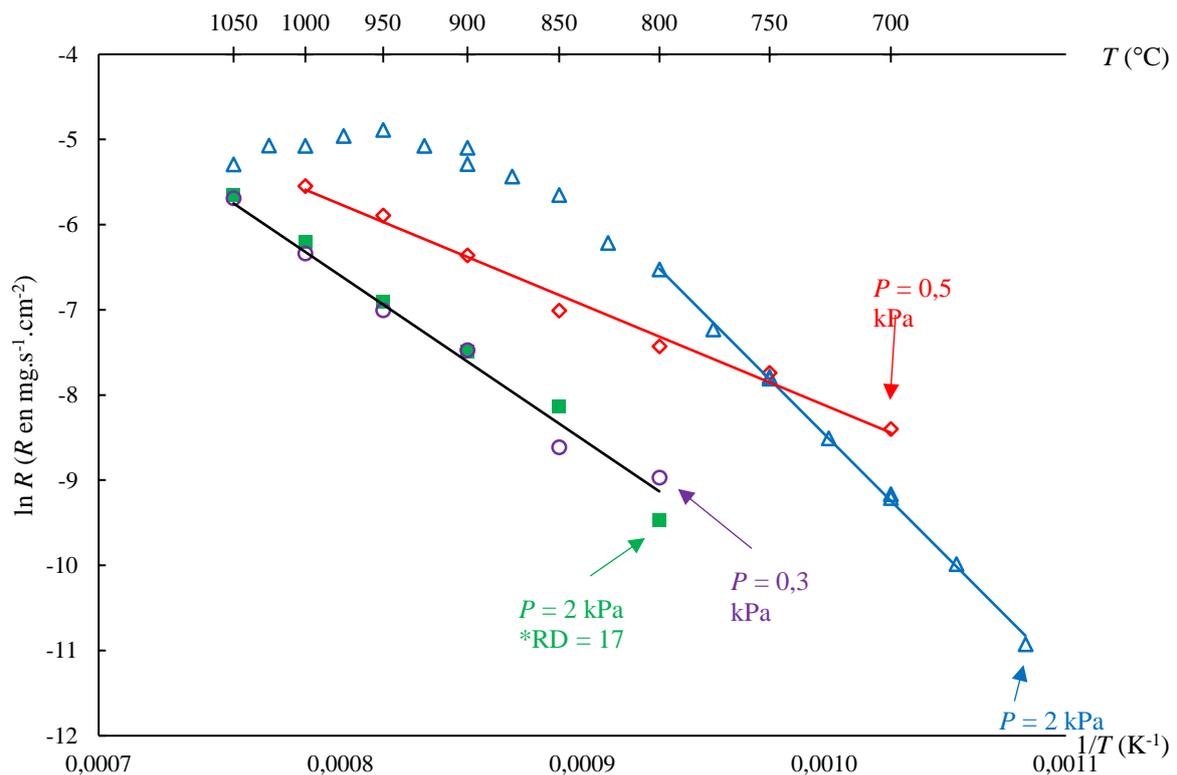


Figure 48 : Diagramme d'Arrhenius pour le dépôt dans le système Si-N (conditions Tab.3) pour pressions de 0,3, 0,5 et 2 kPa. Les carrés verts correspondent à une condition 2 kPa avec une dilution plus importante (Ratio de Dilution de 17 au lieu de 8). Celle-ci est obtenue en divisant le ratio des gaz réactifs (NH_3 et SiHCl_3) par 2 et en remplaçant les 30 sccm ainsi retirés par de l'argon pour conserver le débit total constant.

L'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la température ne fait pas apparaître de domaines cinétiques différents (pas de modification de la pente) pour une même condition. On observe simplement une transition d'un régime limité par les réactions chimiques [R dépend de T] vers un régime limité par les transports de matière [R indépendant de T] à haute température, pour la condition 2 kPa, $RD = 8$. L'existence de ces deux régimes a été vérifiée en faisant varier le débit total pour cette condition à 750°C (figure 49) et 900°C (figure 50), c'est-à-dire de part et d'autre de la transition.

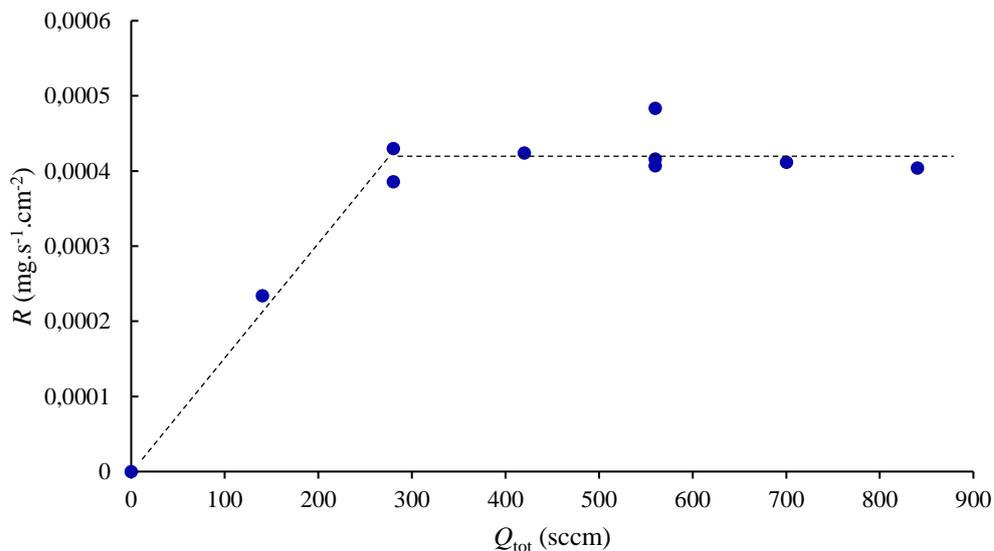


Figure 49 : Effet du débit total pour $T = 750^{\circ}\text{C}$, $P = 2 \text{ kPa}$, $RD = 8$

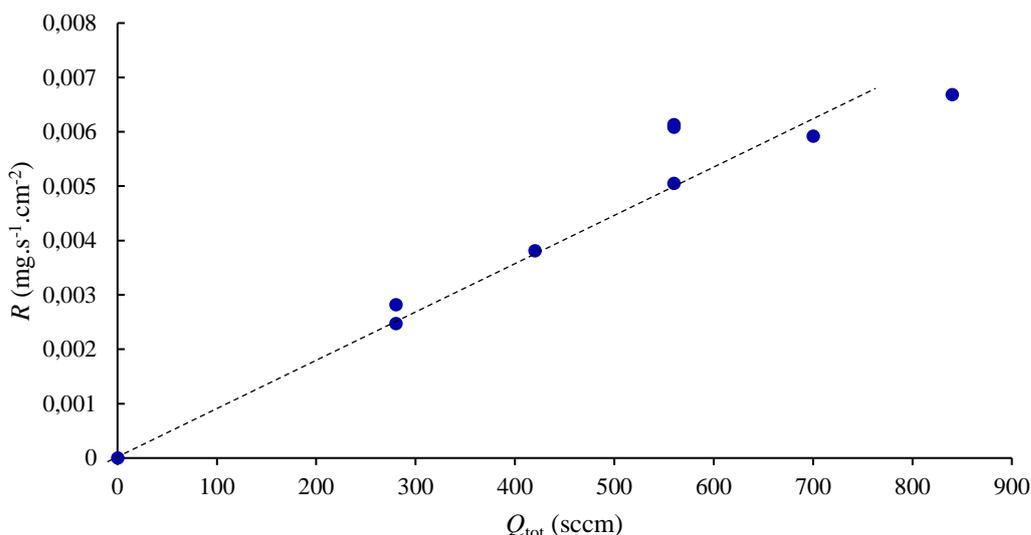


Figure 50 : Effet du débit total pour $T = 900^{\circ}\text{C}$, $P = 2 \text{ kPa}$, $RD = 8$

L'existence des deux domaines est ainsi confirmée. Lorsque la vitesse de dépôt dépend de T , celle-ci ne dépend pas du débit total (plateau de la figure 49). Elle n'est contrôlée que par la vitesse des réactions chimiques hétérogènes (qui sont dépendantes de T). Lorsque la dépendance à la température disparaît, la vitesse de dépôt est contrôlée par l'apport de matière, celle-ci augmente donc en élevant le débit total (figure 50).

La pression totale a un effet très important sur la réaction menant au dépôt. La diminution de P_{tot} entraîne non seulement un décalage entre les deux régimes vers les

hautes températures, mais aussi une modification de l'énergie d'activation liée à la réaction. Ainsi, une pression de 2 kPa conduit à une énergie d'activation $E_a = 230$ kJ.mol⁻¹, alors que pour $P = 0,5$ kPa, $E_a = 100$ kJ.mol⁻¹ et pour $P = 0,3$ kPa, $E_a = 160$ kJ.mol⁻¹. Cette variation est remarquable car elle n'est pas monotone avec la pression (diminution puis augmentation de E_a lors de la hausse de P).

Il peut être intéressant de comparer cette variation à celle résultant d'une réaction purement hétérogène. Pour cela, un modèle simple de type Langmuir peut être utilisé en attribuant des valeurs plus ou moins arbitraires aux constantes d'adsorption. Il est alors possible d'analyser l'influence de la pression. L'équation 6 [177] donne l'expression de la vitesse R :

Équation 6 : Cinétique selon un modèle de Langmuir

$$R = \frac{K_p k_{SiHCl_3} k_{NH_3} C_{SiHCl_3} C_{NH_3}}{(1 + k_{SiHCl_3} C_{SiHCl_3} + k_{NH_3} C_{NH_3})^2}$$

Avec K_p constante de réaction

k_x constante d'adsorption de x

C_x concentration du réactif x

Si l'on considère que seule K_p dépend significativement de la température et que son évolution est identique pour toutes les conditions explorées (puisque le postulat de départ est que le mécanisme de dépôt ne change pas), alors R dépendra uniquement du terme $C_{SiHCl_3} C_{NH_3} / (1 + C_{SiHCl_3} + C_{NH_3})^2$. Toutes les constantes d'adsorption sont supposées invariables dans les conditions testées.

Sachant que $C_{SiHCl_3} = P_{tot}/56$ et $C_{NH_3} = 5P_{tot}/56$, l'évolution de l'énergie d'activation sera donc sous la forme $P_{tot}^2/(2P_{tot}+1)^2$. Cette fonction a une forme parabolique amortie, comme le montre la figure 51.

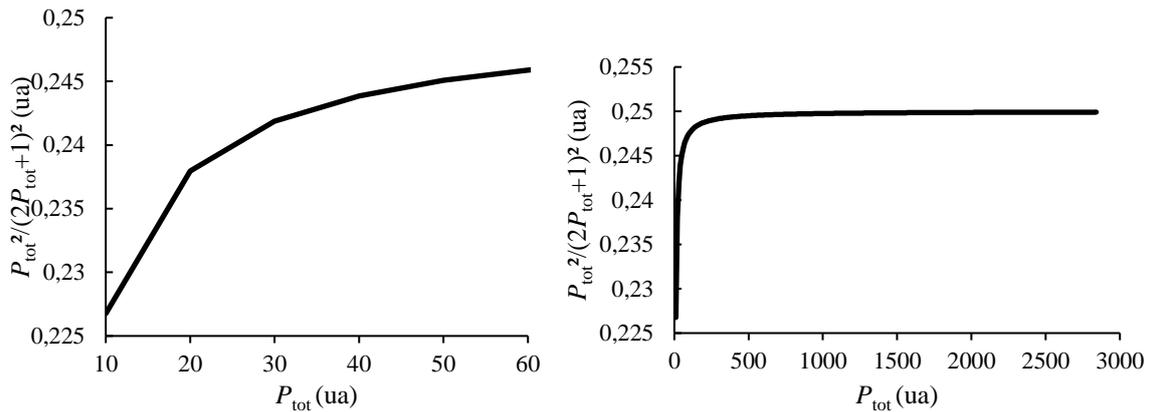


Figure 51 : Evolution de l'énergie d'activation théorique en fonction de P selon le modèle de Langmuir

La fonction obtenue est monotone et ne décroît jamais, ce qui est en désaccord avec le minimum de E_a observé à 0,5 kPa. Cette évolution particulière de l'énergie d'activation s'explique donc plus vraisemblablement par des changements au niveau des réactions homogènes, au moins pour ce domaine de pression totale.

Le ratio de dilution a un effet semblable à celui de la pression totale (fig. 48), une dilution plus grande produisant les mêmes modifications de cinétique et d'énergie d'activation qu'une pression totale plus basse. Il semble donc plus judicieux de raisonner en termes de pressions partielles des réactifs (qui diminuent en augmentant RD ou en abaissant P). Ainsi, au-dessous d'une certaine pression partielle de réactifs, l'énergie d'activation de la vitesse de dépôt n'évolue plus, avec une limitation cinétique associée aux réactions hétérogènes.

L'effet du débit total a été exploré de manière plus systématique, avec des conditions plus adaptées pour diminuer encore les réactions au sein de la phase homogène ($P = 200$ Pa et $RD = 40$). Ces expériences ont été réalisées dans le réacteur modifié (Partie II.1.b). La figure 52 montre les diagrammes d'Arrhenius enregistrés dans ces conditions pour des débits totaux différents.

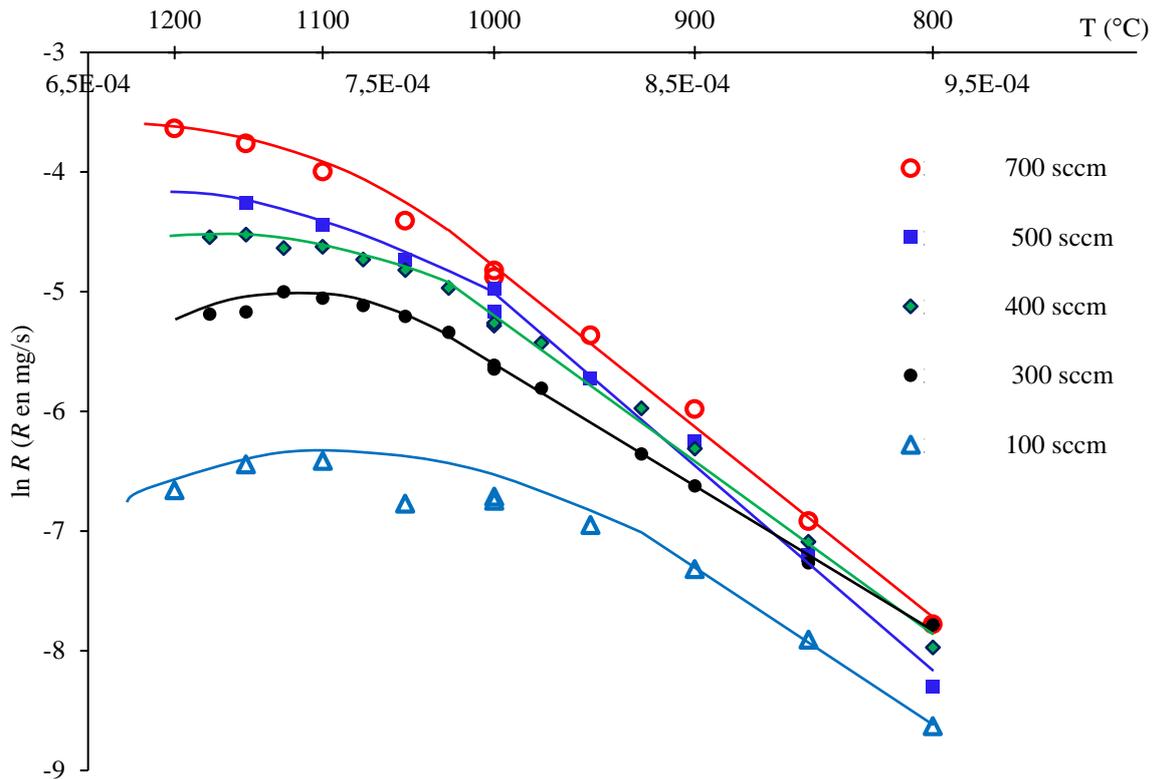


Figure 52 : Diagrammes d'Arrhenius pour Q_{tot} entre 100 et 700 sccm, à $P = 0,2$ kPa, $RD = 40$

A nouveau, quel que soit le débit total, la pente à basse température est similaire sur chacun des diagrammes représentés. Il n'y a donc pas de modification du mécanisme de réaction dans cette gamme de température. Dans le domaine des hautes températures ($>1000^{\circ}\text{C}$), dans lequel la vitesse est limitée par les transports de matière, les courbes se distinguent les unes des autres de manière logique (les conditions avec Q_{tot} élevé, correspondant à un apport de matière plus important, conduisent à des vitesses de dépôt plus grandes).

A plus basse température ($<1000^{\circ}\text{C}$), la vitesse de dépôt devient beaucoup moins dépendante de Q_{tot} , celle-ci étant alors contrôlée par les réactions chimiques. Les différents domaines linéaires ne présentent cependant pas les mêmes pentes d'une condition à l'autre, laissant entrevoir une possible modification du mécanisme de réaction lors de la modification du débit total. Ces variations de E_a en fonction de Q_{tot} sont tracées sur la figure 53.

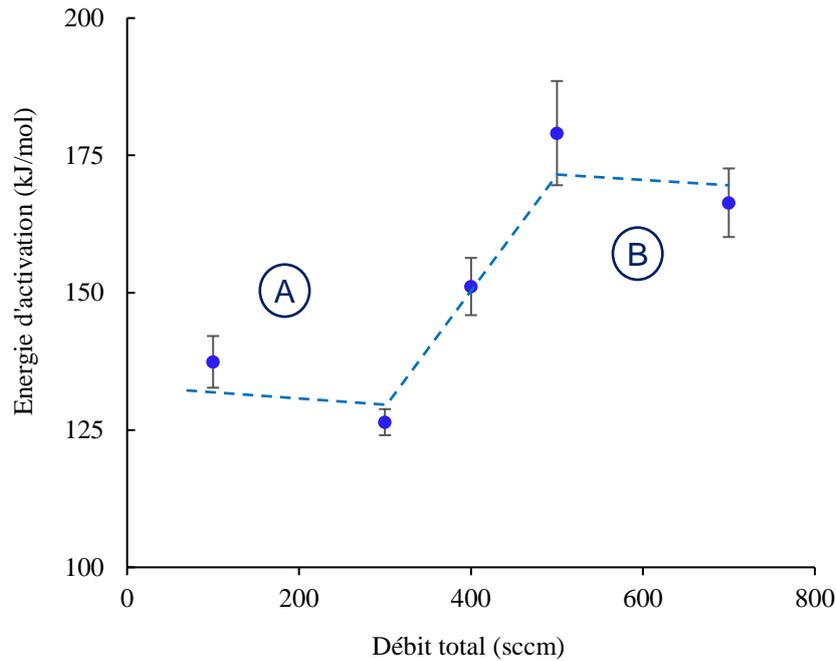


Figure 53 : Variation de l'énergie d'activation en fonction du débit total pour $P = 0,2 \text{ kPa}$, $RD = 40$

Cette figure révèle deux domaines distincts. Le premier, autour de 125 kJ/mol pour Q_{tot} faible (donc un temps de séjour des gaz dans la zone chaude long) et le second autour de 175 kJ/mol pour Q_{tot} élevé (temps de séjour court). Il semble qu'une transition entre les deux domaines ait lieu pour les débits intermédiaires.

Ces modifications laissent supposer l'existence d'au moins deux types de mécanismes de dépôt en compétition, l'un activé aux faibles temps de séjour et l'autre aux temps de séjour plus élevés. Avec la pression totale (ou plutôt les pressions partielles des réactifs), le temps de séjour est le second paramètre qui provoque des variations de E_a . Une expérience supplémentaire a été menée en faisant varier la pression totale dans deux conditions, l'une de Q_{tot} faible (domaine A fig. 53) et l'autre de Q_{tot} élevé (domaine B fig. 53). L'évolution de l'énergie d'activation pour $T < 1000^\circ\text{C}$ est présentée dans la figure 54 :

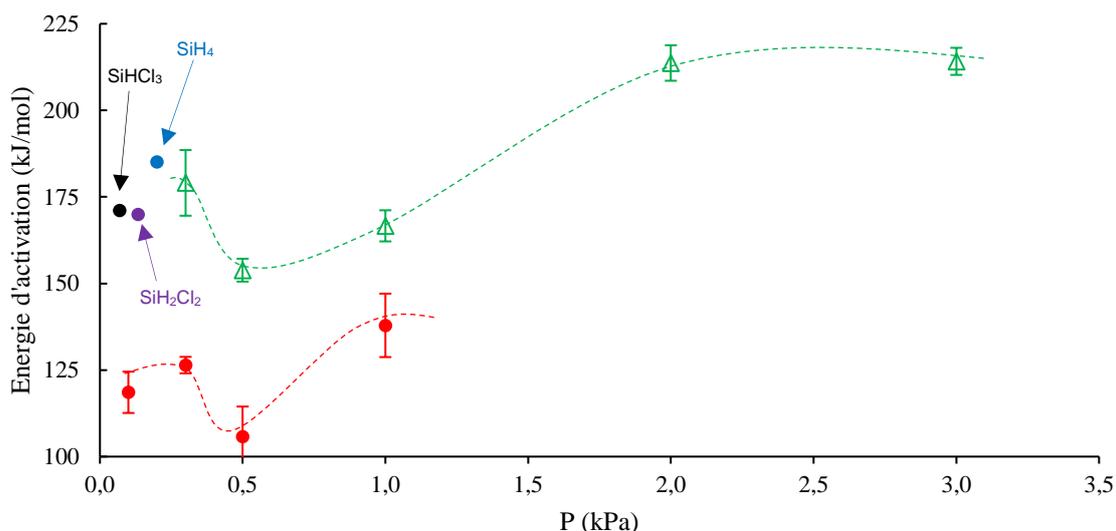


Figure 54 : Evolution de l'énergie d'activation en fonction de la pression totale dans les conditions A (ronds rouges) avec $Q_{tot} = 300$ sccm et B (triangles verts) avec $Q_{tot} = 500$ sccm (figure 53). Des valeurs de la littérature pour 3 précurseurs différents (SiH_4 [178], SiH_2Cl_2 [179] et $SiHCl_3$ [134]) à basse P sont aussi positionnées.

Quel que soit le domaine considéré, le minimum de l'énergie d'activation avec la pression est retrouvé, à la même valeur de 0,5 kPa. L'effet de la pression semble donc indépendant de celui du débit total.

Les valeurs d'énergie d'activation données dans la littérature pour différents précurseurs du silicium ont été obtenues à des pressions plus basses. Celles-ci semblent prolonger la condition B (hauts débits totaux). La valeur limite de E_a , obtenue à basse pression, pourrait ainsi correspondre à un mécanisme de dépôt purement hétérogène. Celui-ci conduirait alors à une cinétique fondée sur un modèle simple de type Langmuir [178] ou Freundlich [179], comme les auteurs le proposent. Dès lors, l'hypothèse d'une influence des réactions au sein de la phase homogène est envisageable pour les pressions plus importantes ($>0,3$ kPa).

L'effet de l'augmentation du temps de séjour (Q_{tot} bas, condition A) est plus difficile à appréhender. Les mêmes réactions homogènes interviennent certainement pour les pressions supérieures à 0,3 kPa, comme pour la condition B. Cependant, la diminution de pression totale ne semble plus permettre de retrouver une valeur de E_a autour de $170 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, qui serait caractéristique d'une réaction purement hétérogène selon le raisonnement précédent. Il pourrait donc exister une seconde voie de réactions homogènes, activée par le temps de séjour, entrant toujours en compétition

avec les mécanismes hétérogènes, cette fois-ci y compris pour les basses pressions. La figure 55 récapitule schématiquement ces scénarios possibles.

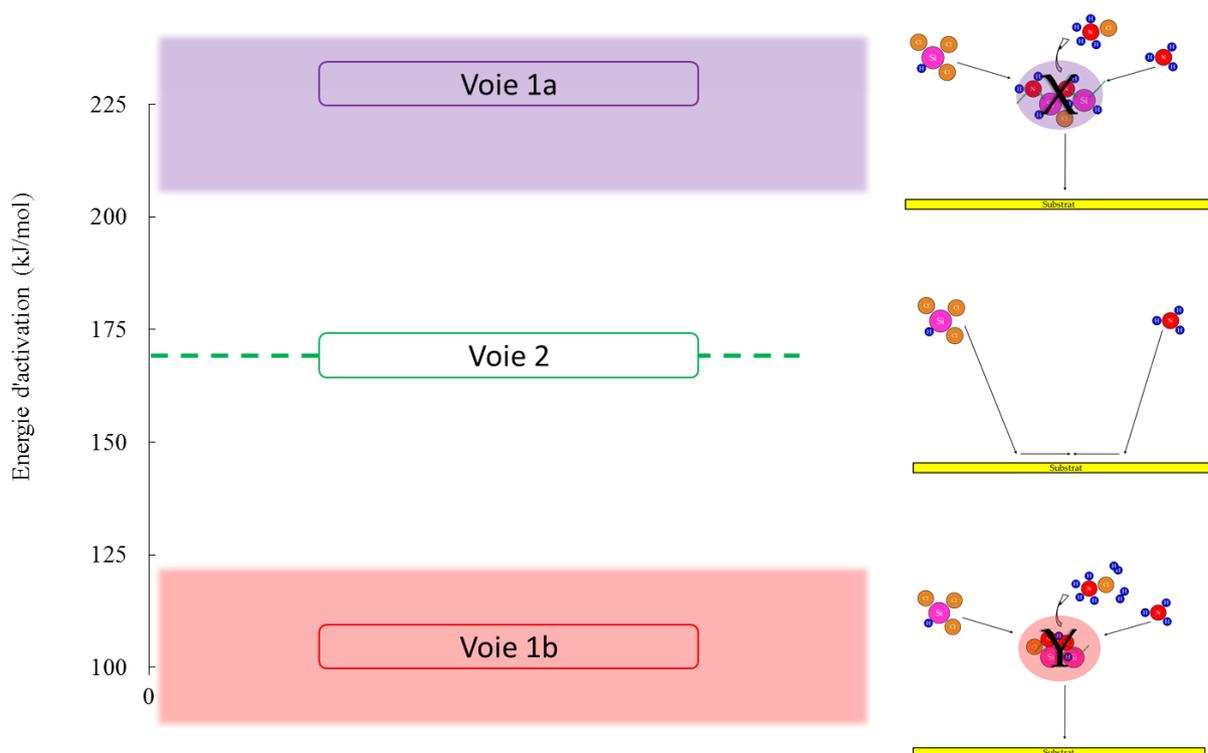


Figure 55 : Proposition de scénario concernant la chimie en fonction de l'énergie d'activation. Les voies 1a et 1b correspondent à deux chimies homogènes distinctes, alors que la voie 2 correspond à une chimie hétérogène pure.

Lorsque la pression est basse ($P < 0,3$ kPa), que la dilution est importante ($RD > 16$) et que le débit total est élevé ($Q_{tot} > 600$), les interactions entre les molécules réactives de la phase gazeuse sont limitées et les gaz séjournent peu de temps dans la zone chaude. Ces conditions favorisent les réactions purement hétérogènes, avec des précurseurs effectifs de dépôt qui correspondent (ou sont très proches) des molécules initiales, qui se dissocient et s'adsorbent sur des sites spécifiques de la surface pour créer les liaisons Si-N [180]. L'énergie d'activation correspondant à ce type de réaction serait proche de 170 kJ.mol^{-1} et indépendante de la pression (au moins jusqu'à une centaine de pascals). Ce mécanisme est schématisé par la voie 2 sur la figure 55.

Lorsque la pression s'élève ou que la dilution diminue, les molécules réactives peuvent interagir davantage entre elles pour former des précurseurs effectifs plus lourds dans la phase gazeuse. D'après Korkin, la molécule $\text{SiCl}_2\text{HNNH}_2$ et dans une

moindre mesure la molécule SiCl_3NH_2 sont susceptibles de se former dans les premiers stades [181,182]. Ces espèces pourraient ensuite réagir à nouveau pour gagner en taille et former des oligomères ramifiés possédant plusieurs liaisons Si-N. Elles diffusent enfin jusqu'au substrat, s'adsorbent et se réarrangent avec élimination de HCl pour former le dépôt de Si_3N_4 .

Si l'on considère que parmi les molécules formées au sein de la phase gazeuse, X et Y sont les principaux précurseurs effectifs :

. La voie $\text{SiHCl}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \rightarrow \rightarrow \text{X} \rightarrow \text{Si-N}$ conduirait à une valeur de E_a proche de 230 kJ.mol^{-1} (1a) ;

. La voie $\text{SiHCl}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \rightarrow \rightarrow \text{Y} \rightarrow \text{Si-N}$ à une E_a proche de 100 kJ.mol^{-1} (1b)

Ces deux voies entreraient ainsi en compétition selon la pression et le temps de séjour. Pour un temps de séjour court, le passage d'une pression de 0,3 à 0,5 kPa favoriserait d'abord la voie 1b et la voie 1a prendrait le dessus pour les pressions plus élevées. En revanche, un temps de séjour long favoriserait la voie 1b, quelle que soit la pression.

A partir de ces considérations, une description qualitative des deux types de molécules peut être tentée. X serait une espèce de masse moléculaire élevée, qui résulterait de multiples interactions au sein de la phase gazeuse, alors qu'Y serait une molécule intermédiaire plus légère.

Identifier X et Y nécessiterait des techniques complexes de spectroscopie de masse quasi in situ avec orifice d'effusion et jet moléculaire (à l'image de ce qui a été fait par ailleurs [183] dans des conditions expérimentales différentes des nôtres) ou d'infrarouge in situ, qui n'ont pu être mises en place au cours de la thèse. Ce raisonnement restera par conséquent au stade d'hypothèse pour l'heure.

Conclusion partielle :

Comme le prédisait la littérature, le rapport des pressions partielles des gaz réactifs influence beaucoup la cinétique de dépôt. Différents domaines de dépôt ont été mis en évidence avec une transition à $p_{\text{NH}_3}/p_{\text{SiHCl}_3} = 5$. L'évolution de l'énergie d'activation, associée à des changements de mécanisme de dépôts en fonction de P , Q_{tot} et RD n'était par contre pas décrite dans la littérature pour ces conditions, ce qui

nous a menés à proposer une ébauche de mécanisme pour interpréter les résultats expérimentaux.

Cette partie consacrée à la cinétique a de plus permis de fixer les bornes des domaines explorables pour le dépôt du solide SiN_x . Il reste à présent à caractériser ses propriétés physico-chimiques. Grâce à cette étude, il est possible de produire des dépôts d'environ $1 \mu\text{m}$ d'épaisseur dans toutes les conditions à explorer (en supposant une densité égale à la valeur théorique pour Si_3N_4). Cette prochaine étape permet d'obtenir des échantillons directement comparables en terme d'épaisseur, notamment pour la mesure des contraintes résiduelles dans les dépôts.

III.1.c Le dépôt

Afin de procéder aux analyses physicochimiques, morphologiques et des contraintes, des dépôts (une expérience par condition CVD) ont été synthétisés principalement sur des wafers de silicium. Selon les résultats de la partie précédente sur la cinétique, le rapport des pressions partielles $p_{\text{NH}_3}/p_{\text{SiHCl}_3}$ a été fixé à 5 et les gaz diluants restent l'hydrogène et l'argon. Le débit total a été fixé à 560 sccm pour conserver des conditions où la vitesse de dépôt est limitée par les réactions chimiques au moins jusqu'à 1000°C . Les conditions explorées se cantonnent donc au domaine B de la figure 53 (faibles temps de séjour). En fonction de P et RD ce sont les voies 1a (plutôt influencée par la chimie homogène) et 2 (influencée par la chimie hétérogène) de la fig. 55 qui devraient être empruntées pour mener aux dépôts caractérisés. La voie 1b (chimie homogène avec des précurseurs effectifs plus lourds) pourrait, elle, se retrouver en compétition avec la voie 1a autour de 0,5 kPa.

Une étude paramétrique $P/T/RD$ a été menée dans ces conditions. Toutes les conditions explorées sont présentées sur la figure 56 et les tableaux 4 et 5.

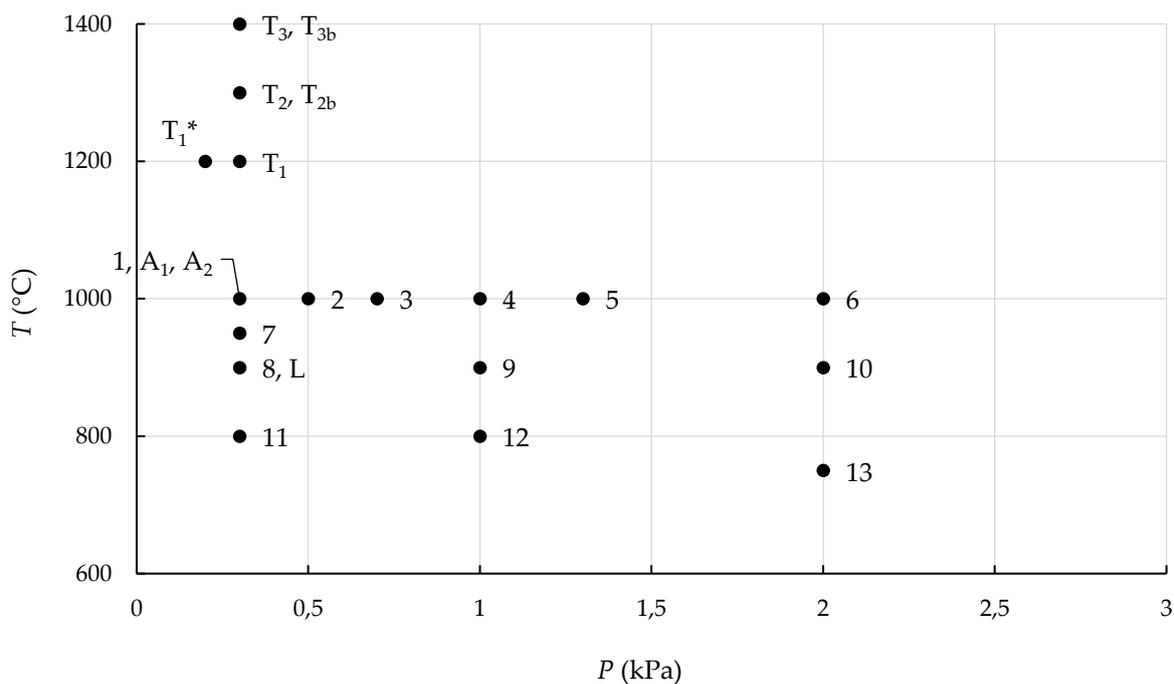


Figure 56 : Etude paramétrique pour les caractérisations physico-chimiques dans les conditions du tableau 4.

Tableau 4 : Conditions des dépôts élaborés dans le système Si-N au cours de l'étude paramétrique. P et T sont donnés sur la figure 56. $Q_{NH_3}/Q_{SiHCl_3} = 5$ pour toutes les conditions présentées.

N	Longueur canne NH_3	Q_{SiHCl_3}	Q_{NH_3}	Q_{tot}	$Q_{diluants}/Q_{réactifs}$	Diluant (sccm)	Réacteur
1-13	12 cm	10 sccm	50 sccm	560 sccm	8,3	H ₂ (250) Ar (250)	II.1.a
L	20 cm	10 sccm	50 sccm	560 sccm	8,3	H ₂ (250) Ar (250)	II.1.a
A ₁	12 cm	3 sccm	15 sccm	170 sccm	8,3	H ₂ (250) Ar (250)	II.1.a
A ₂	12 cm	34 sccm	170 sccm	560 sccm	2	H ₂ (250) Ar (250)	II.1.a
T ₁ -T ₃	19 cm	4 sccm	20 sccm	300 sccm	12	H ₂ (250) Ar (250)	II.1.c
T _{2b} , T _{3b}	19 cm	2,5 sccm	12,5 sccm	300 sccm	19	H ₂ (250) Ar (250)	II.1.c

Les élaborations portant les numéros de 1 à 13 permettent de cartographier les paramètres température et pression, toutes les autres conditions étant identiques par ailleurs.

La condition L correspond à la condition 8 (900°C, 0,3 kPa), mais dans ce cas le point de mélange de l'ammoniac avec les autres gaz est rapproché du substrat. Ce

point, normalement fixe, impose une température de mélange $T_{\text{mélange}}$ de 650°C lorsque la température maximale en centre de zone chaude est de 1000°C. A 900°C, $T_{\text{mélange}}$ descend à 550°C. Grâce à l'allongement de la canne de NH_3 , le mélange pour la condition L se fait à 650°C (comme celui de l'élaboration 1), même si la température au centre de la zone chaude est seulement de 900°C. Cette expérience vise à décorrélérer les effets de $T_{\text{mélange}}$ et de T_{centreZC} entre les conditions 1 et 8.

Les élaborations A_1 et A_2 ont été effectuées dans le but de décorrélérer les effets de la pression, du temps de séjour t_s et des pressions partielles p_x des réactifs entre les conditions 1 (1000°C, 0,3 kPa, $t_s = 60$ ms, $p_{\text{SiHCl}_3} = 5$ Pa) et 4 (1000°C, 1,0 kPa, $t_s = 190$ ms, $p_{\text{SiHCl}_3} = 18$ Pa). Ainsi, A_1 et A_2 correspondent chacun à la condition 1 avec la modification d'un seul paramètre. Pour A_1 , ce paramètre est le temps de séjour (1000°C, 0,3 kPa, $t_s = 190$ ms, $p_{\text{SiHCl}_3} = 5$ Pa), qui est ajusté grâce à un changement de débit total. Pour A_2 , ce sont les pressions partielles des réactifs qui sont adaptées (1000°C, 0,3 kPa, $t_s = 60$ ms, $p_{\text{SiHCl}_3} = 18$ Pa) en faisant varier la dilution.

Les élaborations T_x sont des expérimentations ponctuelles dérivées de la condition 1 mais à des températures supérieures à 1200°C, employant pour cela le réacteur présenté en partie II.1.c. Le diamètre de ce réacteur étant réduit, une diminution du débit total pour adapter les temps de séjour a été nécessaire. Par ailleurs, les températures de dépôt particulièrement élevées conduisant (selon les observations de la partie cinétique) à des conditions limitées par l'apport de matière, voire à des débuts de nucléation en phase homogène, la dilution a été augmentée.

La microsonde de Castaing a de nouveau été utilisée pour mesurer la composition chimique de plusieurs obtenus pour avec différentes valeurs de P et T . Le tableau 5 regroupe les résultats obtenus.

Tableau 5 : Analyse chimique en microsonde X pour des élaborations de l'étude paramétrique (fig.56 et tab.4). Les valeurs de P et T sont rappelées pour indication.

N°	T (°C)	P (kPa)	Si(%at)	N(%at)	O(%at)	Cl(%at)
1	1000	0,3	44,0	55,1	0,8	0,1
2	1000	0,5	43,3	55,9	0,7	0,1
3	1000	0,7	42,1	56,1	1,2	0,6
4	1000	1,0	42,1	56,2	1,7	0,0
8	900	0,3	42,6	56,7	0,6	0,2
9	900	1,0	42,7	56,4	0,5	0,4
10	900	2,0	40,7	55,2	2,4	1,7
11	800	0,3	42,8	56,5	0,5	0,2
12	800	1,0	42,3	56,6	1,1	0,1

Comme attendu après l'étude cinétique, ni la température ni la pression d'élaboration ne semblent avoir d'effet notable sur la stœchiométrie des dépôts. Seul le rapport des pressions partielles des réactifs modifie significativement le ratio Si/N dans le solide. Les dépôts présentent de manière générale une pureté élevée (Si_3N_4 à plus de 95%at), attendue à ce niveau de température. Il semble que la présence d'hétéroéléments soit légèrement plus importante lorsque la pression augmente, cependant la précision de la mesure ne permet pas de tirer davantage de conclusions.

Si l'hypothèse selon laquelle un mécanisme différent intervient à haute (chimie homogène) et basse pression (chimie hétérogène) est vérifiée, alors le solide pourrait avoir des caractéristiques physicochimiques différentes. Un précurseur effectif X de masse élevée (voie 1a fig. 55) devrait ainsi conduire à un dépôt piégeant d'avantage d'hétéroéléments provenant des précurseurs de départ (Cl, H). Plusieurs moyens expérimentaux ont été employés pour déterminer le niveau et la répartition de l'hydrogène résiduel dans les films.

La spectroscopie infrarouge en mode réflexion a d'abord été utilisée pour avoir un premier aperçu qualitatif et semi-quantitatif des liaisons chimiques présentes dans

le solide. Pour une température de 1000°C, l'effet de la diminution de la pression de 1,0 à 0,3 kPa sur l'intensité des liaisons Si-H et N-H est présenté sur la figure 57.

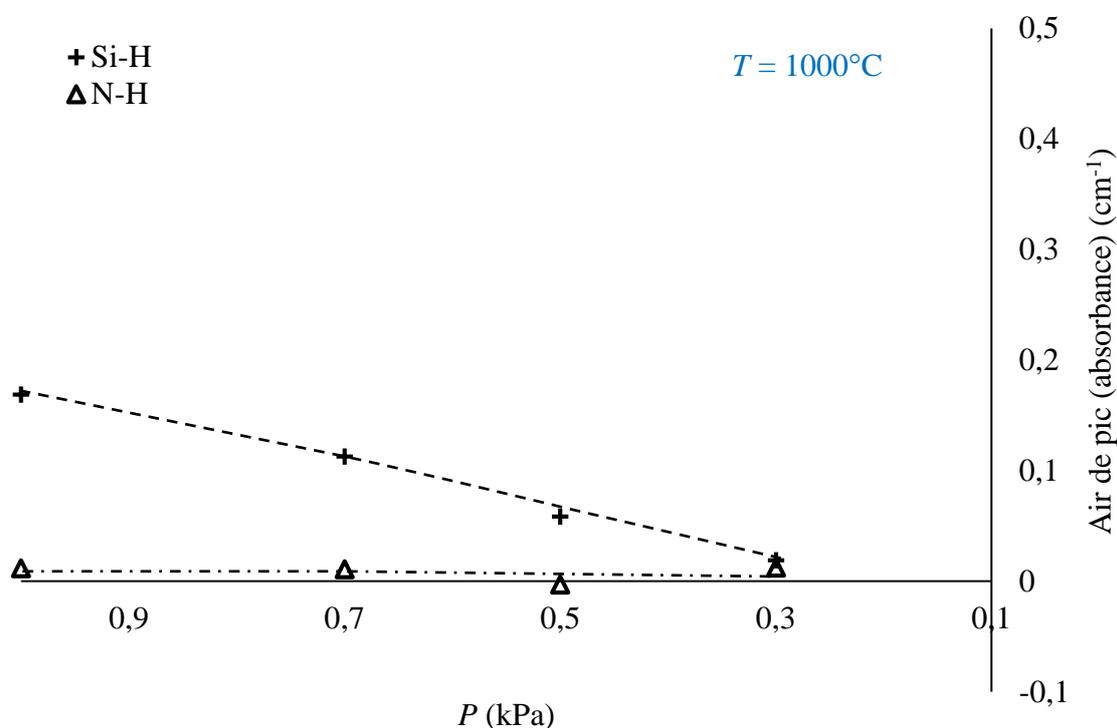


Figure 57 : Aire des pics de Si-H et N-H de spectres IR-ATR pour les élaborations 1 à 4

Le nombre de liaisons hydrogénées décroît avec la diminution de la pression d'élaboration. Pour $P = 0,3$ kPa, les pics caractéristiques de Si-H et N-H ne sont même plus repérables. C'est la condition pour laquelle le dépôt serait limité par les réactions purement hétérogènes qui permettrait ainsi une élimination rapide des produits gazeux (e. g. HCl) lors de la formation des liaisons Si-N après l'adsorption de petites molécules (SiCl_x , NH_y) à la surface.

Si la température en centre de zone chaude ne provoque pas de modification de E_a (donc a priori pas de changement de mécanisme de dépôt), la vitesse des réactions peut être grandement affectée par la température. La mobilité des espèces en surface et l'élimination de l'hydrogène et du chlore par exemple, devraient être beaucoup plus limitées à basse température. La figure 58 montre l'effet de la température sur la concentration des liaisons hydrogénées à 0,3 kPa.

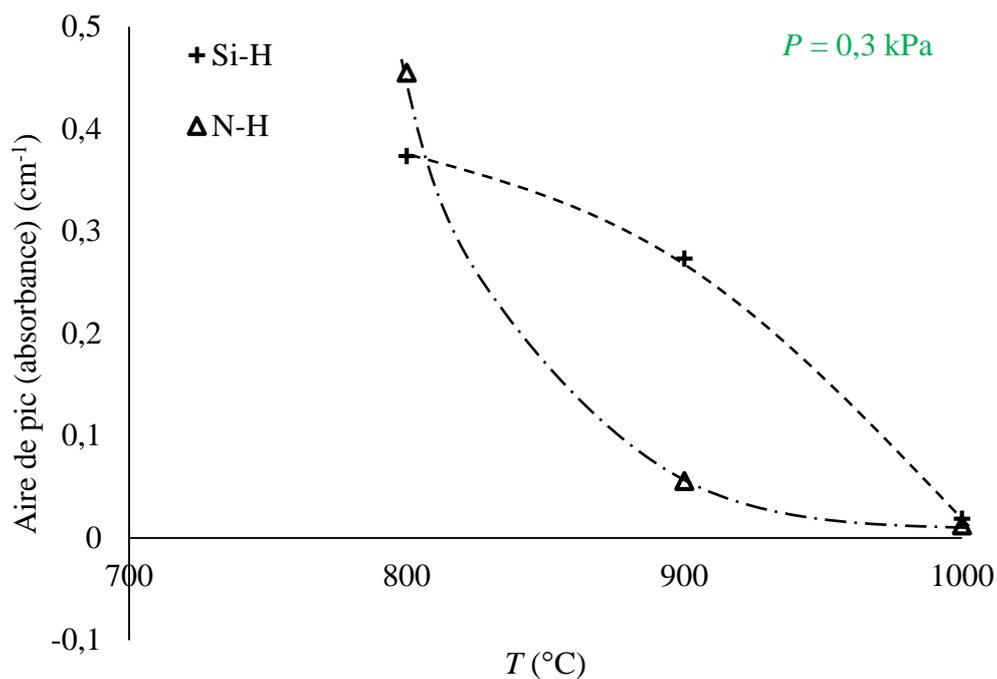


Figure 58 : Aire des pics de Si-H et N-H de spectres IR-ATR pour les élaborations 1, 8 et 11

Le solide semble effectivement beaucoup plus riche en hydrogène à basse température, preuve que T a un rôle déterminant dans la chimie du dépôt, sans pour autant provoquer de modification notable du mécanisme. Dans le second domaine (à 1 kPa, où des étapes de réaction en phase homogène doivent participer au dépôt), la température a un effet similaire sur la teneur en hydrogène, comme le montre la figure 59.

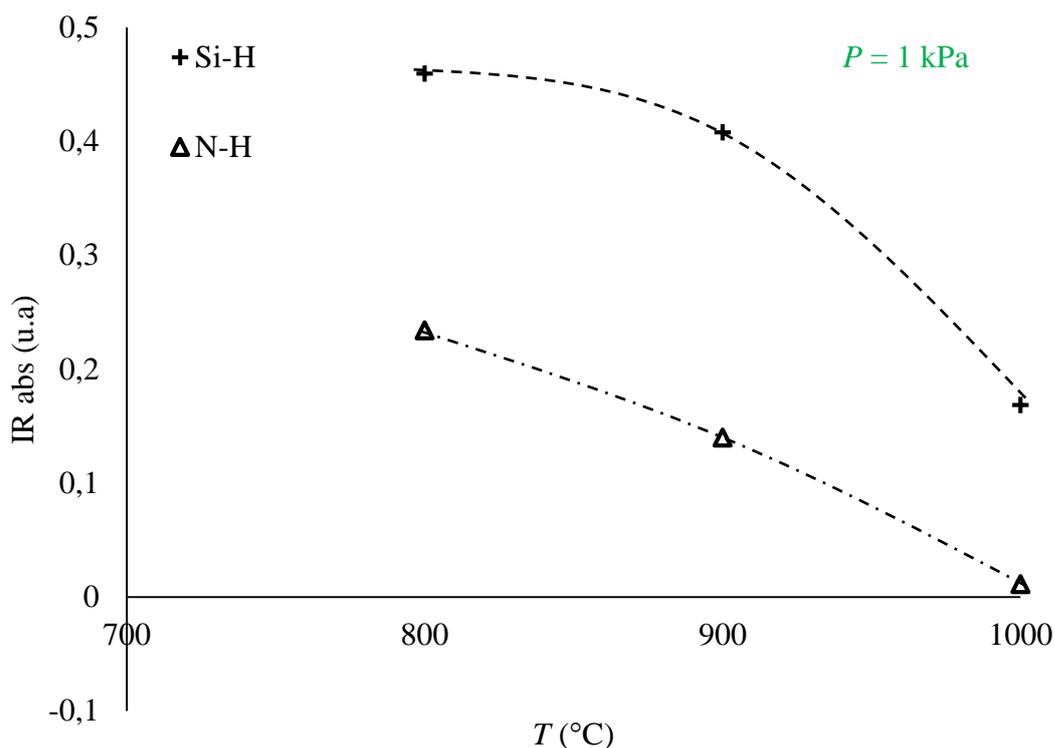


Figure 59 : Aire des pics de Si-H et N-H de spectres IR-ATR pour les élaborations 4, 9 et 12

Visiblement, la température de dépôt a un effet important sur la concentration d'hydrogène, quel que soit le domaine cinétique dans lequel on se place. L'élimination d'hydrogène est attendue pour la formation du nitrure de silicium pur cristallisé. A basse pression, elle est facilitée par le fait que les molécules effectives du dépôt sont petites et viennent réagir sur des sites spécifiques de Si_3N_4 , avant d'éliminer l'hydrogène et le chlore lors de la formation des liaisons Si-N. En revanche à plus haute pression, les molécules X formées dans la phase gazeuse vont s'adsorber en piégeant H et Cl avant de se pyrolyser en surface du substrat. C'est bien la température qui contrôle cette étape de dégradation thermique avec dégagement d'hydrogène, comme le montrent les résultats IR-ATR.

Afin de s'assurer que les données IR soient fiables, des analyses SIMS ont été entreprises sur certains des échantillons déjà caractérisés en IR-ATR. Cette technique couplée au mode de décapage présente de plus l'avantage de pouvoir tracer un profil de la quantité d'hydrogène dans l'épaisseur du film pour vérifier son homogénéité. Les résultats de ces expériences sont montrés par la figure 60.

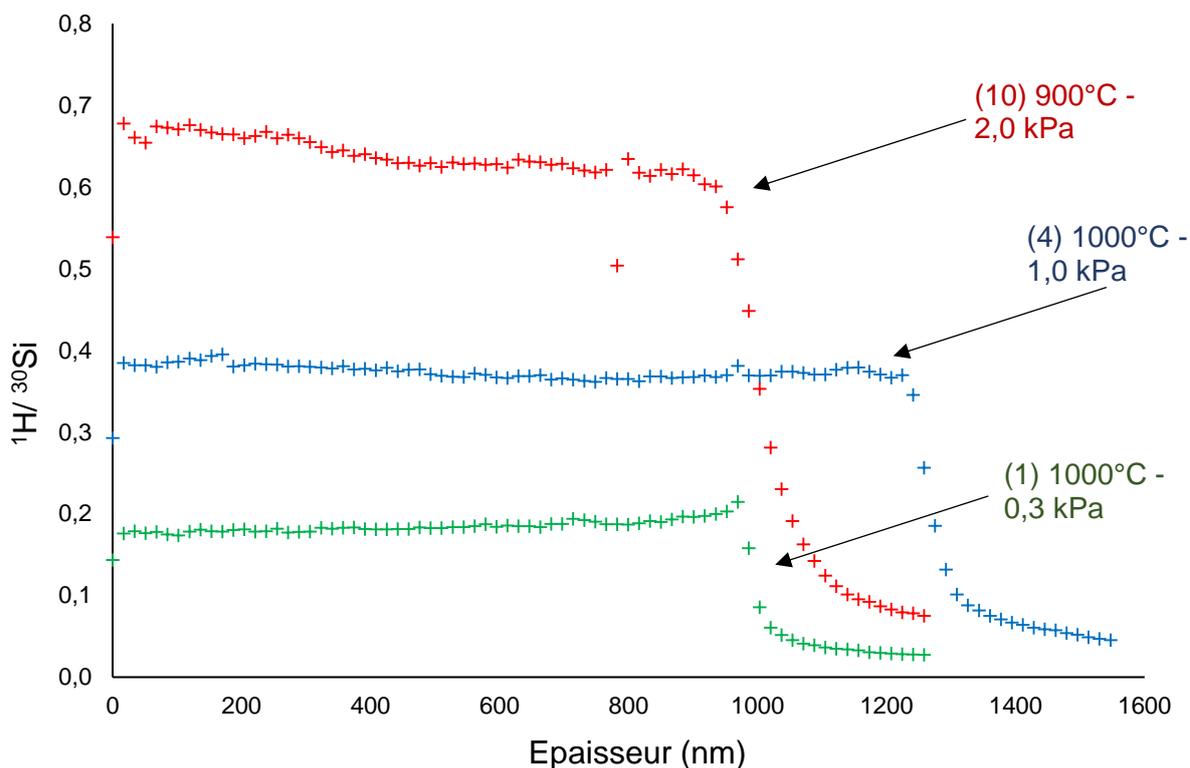


Figure 60 : Analyse SIMS en décapage de l'hydrogène dans les dépôts 1, 4 et 10

Les échantillons choisis correspondent à des conditions pour lesquelles les mesures IR-ATR ont révélé des quantités de liaisons hydrogénées bien différentes. La condition 1 où aucune liaison impliquant l'hydrogène n'était repérable par IR-ATR, la 4 avec des liaisons Si-H nettement définies et enfin la 9 (non présentée sur les figures 57-59) avec une forte concentration de Si-H et N-H détectés. Cette dernière condition correspond également au matériau contenant le plus d'hétéroéléments repérables en microsonde X dans le tableau 5.

L'analyse SIMS, à nouveau semi-quantitative (l'analyse quantitative aurait nécessité de disposer de matériaux de composition Si-N-H standards) montre une bonne correspondance avec ce qui a été déterminé par IR-ATR. La hiérarchie $1 < 4 < 10$ en termes de concentration d'hydrogène dans les films est respectée, avec un niveau plus de trois fois supérieur en passant de la 1 à la 10. Les quantités par ailleurs sont constantes dans l'épaisseur pour tous les cas. Quelle que soit la voie et les précurseurs effectifs menant au dépôt, le solide formé est chimiquement homogène, il n'y a a priori pas d'évolution notable dans le mécanisme de dépôt.

Une caractérisation supplémentaire a été faite pour deux échantillons ayant des niveaux d'hydrogène très différents, pour rendre compte de leur effet sur les propriétés physiques du film. Il s'agit des dépôts issus des conditions 1 (0,3 kPa 1000°C) et 12 (1 kPa 800°C). La méthode de NRA-RBS a été employée pour s'assurer du niveau d'hydrogène dans ces deux solides de manière quantitative. Leur indice de réfraction n à 673 nm a ensuite été obtenu par ellipsométrie, leur module d'élasticité E et leur dureté Berkovich par nanoindentation et leur constante diélectrique ϵ par des mesures électriques. Les résultats sont donnés dans le tableau 6.

Tableau 6 : Caractérisations chimiques par NRA-RBS, physiques par ellipsométrie, mécaniques par nanoindentation et mesures électriques pour les conditions 1 et 12

N°	T (°C)	P (kPa)	H (%at)	n	ϵ	d	E (GPa)	Dureté (GPa)
1	1000	0,3	0,82	2,02	10,4	3,2	288	30
12	800	1	4,96	1,97	8,2	2,8	239	18

A nouveau, la quantité d'hydrogène est bien plus importante lorsque la température d'élaboration est basse et que la pression est haute. La condition 1, qui présente le plus bas niveau de H par IR-ATR, SIMS et NRA-RBS, en possède moins de 1 %at d'après le NRA-RBS. Le nitrure de silicium constituant cet échantillon est stœchiométrique et d'une pureté chimique élevée. Il possède donc un réseau rigide et dense de liaisons Si-N puisque aucun hétéroélément ne s'y intercale. Le dépôt de la condition 12 intègre, lui, presque 5 %at d'hydrogène, ce qui doit entraîner une désorganisation et un assouplissement de la structure.

La conséquence de cette composition différente des deux échantillons est d'abord visible sur l'indice de réfraction. La valeur de l'indice dépend de la nature des liaisons chimiques dans le matériau. Les deux films possédant un ratio N/Si = 1,33, il n'y a pas de liaisons Si-Si, qui sont généralement responsables de valeurs de n particulièrement élevées (jusqu'à 2,5 [184]). La présence de liaisons hydrogénées a, elle, pour effet de diminuer l'indice de réfraction [185], ce qui est bien le cas ici. La valeur de 1,97 reste cependant relativement haute comparée à celle d'un film déposé par PECVD (autour de 1,8), qui contient jusqu'à 20-30%at d'H.

La densité et les propriétés mécaniques des dépôts sont également sensiblement différentes. La densité pour la condition 1 est proche de la densité du

cristal α pur ($3,17 \text{ g.cm}^{-3}$ [186]) alors que celle pour la condition 12 est logiquement plus faible du fait de sa teneur en hydrogène plus élevée. Le module d'élasticité et la dureté s'en trouvent eux-aussi affectés, le réseau rigide de nitrure de silicium étant assoupli par les liaisons hydrogénées. Les valeurs déterminées sont par ailleurs comparables à celles d'autres travaux qui font état d'une dureté de 23,5 GPa pour un film déposé à 800°C et 33,3 GPa pour un dépôt cristallin formé à 1200°C [127].

La constante diélectrique, quant à elle, diminue lorsque d'avantage d'hydrogène rentre dans la composition du solide. Cette propriété est liée à la polarisabilité des structures locales, plus faible lorsque celles-ci sont désordonnées, comme dans le cas du nitrure déposé à basse température et haute pression.

Pour étudier plus directement la structure des échantillons, ceux-ci ont été analysés par DRX. La figure 61 montre le diffractogramme obtenu pour l'échantillon 1 ($0,3 \text{ kPa}$, 1000°C).

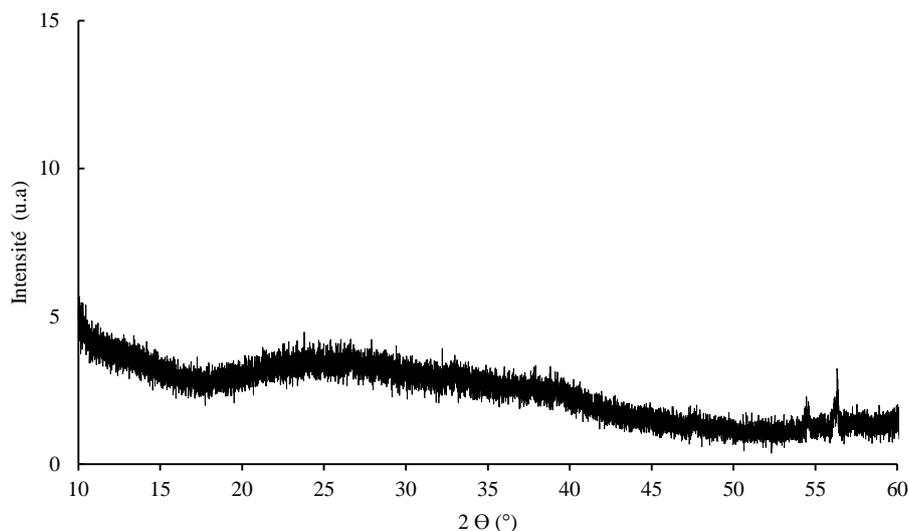


Figure 61 : Diffractogramme RX de l'échantillon 1 ($1000^\circ\text{C} - 0,3 \text{ kPa}$) (es pics visibles autour de 55° sont attribués au substrat en silicium).

Le dépôt est entièrement amorphe, malgré la température d'élaboration de 1000°C , sa stœchiométrie et son faible taux d'impuretés (y compris en hydrogène). De façon générale, la totalité des films élaborés à 1000°C ou à plus basse température présentent le même état amorphe. Aucun ordre à longue distance n'est alors observé pour ces températures, quelle que soit la pression. Pour obtenir un dépôt bien

crystallisé, il faut se placer à 1300°C dans les mêmes conditions. La figure 62 montre le diffractogramme du dépôt T₂ (1300°C, 0,3 kPa).

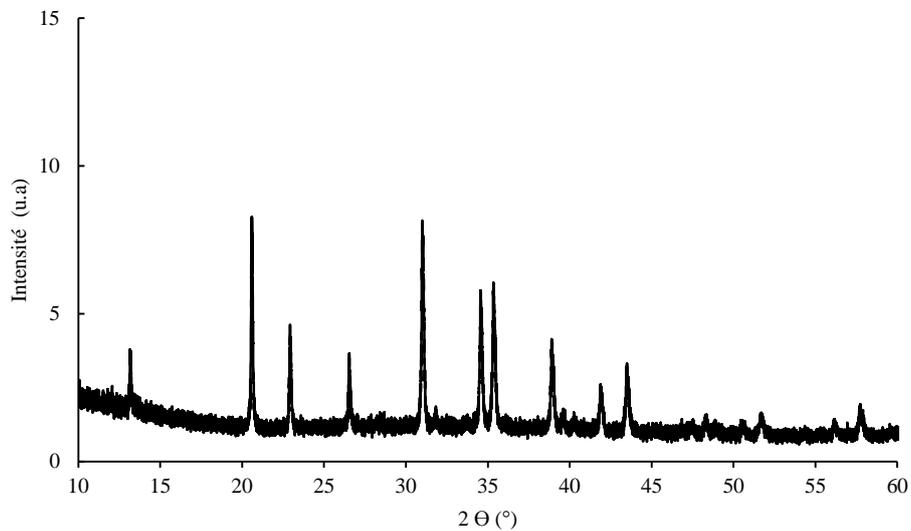


Figure 62 : Diffractogramme RX de l'échantillon T₂ (1300°C – 0,3 kPa)

La phase cristalline identifiée est de type Si₃N₄ α (P3_{1c}), c'est-à-dire la forme « basse température » du nitrure de silicium. Celle-ci peut éventuellement évoluer vers la forme β en cas de traitement thermique à plus haute température. Les dépôts élaborés à 1400°C (T₃, T_{3b}) sont aussi sous la forme cristalline α. L'épaisseur de ces derniers était cependant plus faible que la valeur proche du micron attendu. Ils présentent de plus beaucoup d'irrégularités de surface, laissant penser à un effet de la nucléation en phase homogène, plutôt qu'un véritable dépôt cristallisé, et ce quelle que soit la dilution testée. La réactivité de la phase gazeuse est trop importante à cette température et cette pression pour obtenir un dépôt dense.

Comme montré par Niihara et Hirai [76], la transition amorphe/cristallisé dépend à la fois de la température et de la pression. Si le film élaboré à 1200°C - 0,3 kPa (T₁) présente un début de cristallisation, celui élaboré à la même température mais à 0,2 kPa (T₁*) est totalement amorphe.

La pression minimale d'élaboration est limitée à 0,3 kPa dans le réacteur principal utilisé au cours de la thèse. Si elle a pu être réduite ponctuellement pour la condition T₁*, les conditions de CVD à basse pression n'ont pas été réellement explorées, que ce soit en termes de cinétique ou de caractérisation du solide.

Outre la structure, les dépôts amorphes et cristallisés se distinguent par leur morphologie de surface. La figure 63 montre les clichés MEB d'un dépôt amorphe, parfaitement lisse et d'un dépôt bien cristallisé, granuleux et facetté.

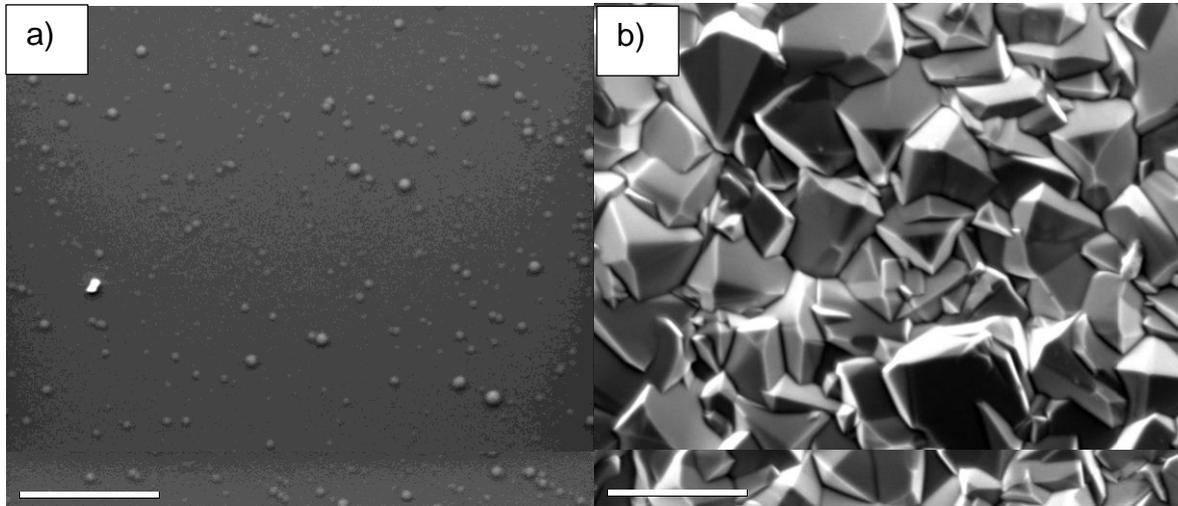


Figure 63 : Clichés MEB de la surface de a) la condition 1 (1000°C – 0,3 kPa) b) T₂ (1300°C – 0,3 kPa)

Conclusion partielle :

L'analyse physico-chimique des dépôts préparés dans différentes conditions et avec $p_{\text{NH}_3}/p_{\text{SiHCl}_3} = 5$ a montré comme attendu que la stœchiométrie varie peu ($\text{Si}/\text{N} \approx 3/4$). Les différents domaines de pression repérés dans la partie cinétique ont été explorés. Les observations effectuées ne vont pas à l'encontre des hypothèses émises concernant les possibles mécanismes de réaction, mais ne sont pas suffisantes pour les valider. Les conditions qui conduisent au solide le plus pur sont celles à basse pression (où le mécanisme supposé est principalement hétérogène) et haute température ($\geq 1000^\circ\text{C}$). Au-delà de 1200°C et toujours en fonction de la pression, le nitrure de silicium cristallise sous la forme α , donnant un dépôt facetté au lieu de l'état de surface parfaitement lisse des dépôts amorphes, tels celui de la condition 1 (0,3 kPa – 1000°C).

Les surfaces des échantillons élaborés à basse température et/ou haute pression présentent par contre des particularités qui suggèrent la présence de contraintes résiduelles très importantes dans les films selon les conditions. Cet aspect est discuté dans la partie suivante.

III.1.d Contraintes mécaniques

De très nombreux échantillons élaborés lors de l'étude précédente étaient fissurés après élaboration. Pour s'assurer que cela n'était pas dû à des contraintes d'origine thermique, provoquées par la différence de coefficient de dilatation thermique (CTE) entre le dépôt et le substrat de silicium, d'autres substrats de nature et de CTE différents ont été testés. Les résultats se sont trouvés identiques quel que soit le matériau choisi. La figure 64 présente les états de surface des revêtements déposés selon la condition 9 (2 kPa – 900°C) sur trois substrats possédant des CTE de $0,55 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (SiO_2 amorphe), $2,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (Si monocristallin) et $4-6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (graphite polycristallin).

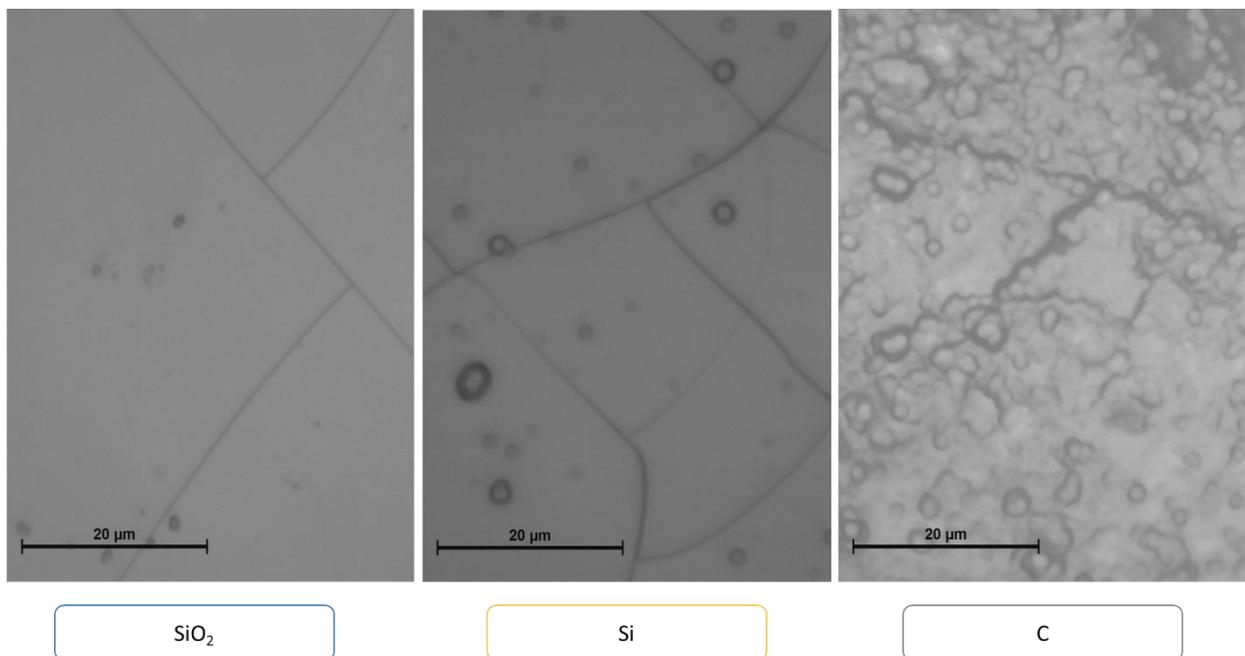


Figure 64 : Clichés MO de la surface d'un dépôt de nitrure de silicium élaboré en condition 9 (2 kPa – 900°C) sur un substrat de SiO_2 , un substrat de Si et un substrat de C.

La fissuration apparaissant dans tous les cas, il semble peu probable que les contraintes d'origine thermique à elles seules en soient responsables. Une autre observation permet de renforcer cette hypothèse. De façon ponctuelle, des dépôts beaucoup plus épais que le micron ont été réalisés, pour effectuer des analyses chimiques en coupe transverses. Des vues en coupe de l'un de ces dépôts (condition 9) sur substrat de silicium sont montrées figure 65.

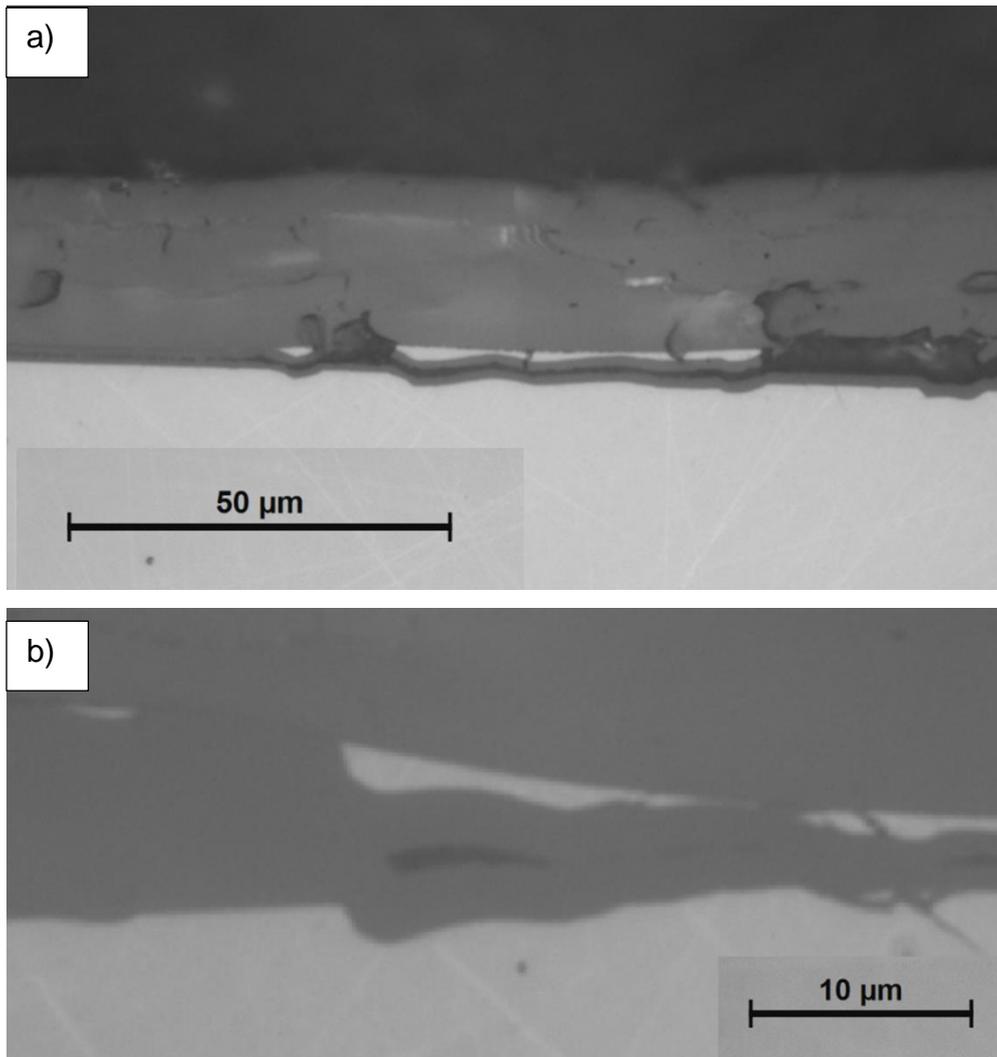


Figure 65 : Cliché MEB en coupe d'un dépôt de nitrure de silicium dans la condition 9 sur un substrat de silicium. Le dépôt apparaît plus sombre que le substrat sur les images. b) correspond à une zone agrandie du même échantillon que a)

Dans le cas de ces dépôts épais, le substrat Si s'écaille sous l'effet de la contrainte exercée par le dépôt avant d'être recouvert (partie claires). Du nitrure de silicium continue à se déposer au-dessus et en-dessous des fragments de dépôt et de substrat décollés. Ce phénomène ne peut donc avoir eu lieu qu'en cours de l'élaboration, alors que la température est parfaitement fixe. La liaison dépôt-substrat doit être visiblement très forte et les contraintes élevées, pour que des morceaux du wafer soient ainsi arrachés.

Lorsque cette coupe est observée avec un grandissement moins important (au microscope optique) (figure 66), des écailles de dépôt de forme concave sont visibles tout le long de la surface, signe que le dépôt s'est rétracté en cours d'élaboration. Ces différentes observations sont caractéristiques d'un phénomène de contraintes de

tension internes d'origine intrinsèque. Celles-ci sont bien décrites dans la littérature par le mécanisme de Noskov et al. [144], qui suggère une densification du film in situ par élimination d'hydrogène.



Figure 66 : Image MO en coupe d'un dépôt de nitrure de silicium dans la condition 9

Dans ce cas, l'apparition des contraintes est dépendante des conditions d'élaboration et en particulier de la température et de la pression d'élaboration, comme indiqué dans les différents travaux traitant du sujet [142]. La méthode de mesure des contraintes par spectroscopie Raman a été employée pour déterminer le niveau de contrainte dans chacun des échantillons préparés lors de l'étude paramétrique (ceux-ci ont été préparés de sorte à avoir tous environ $1 \mu\text{m}$ d'épaisseur). Les résultats sont présentés qualitativement sur la figure 67. Celle-ci reprend l'étude paramétrique représentée figure 56, en associant à chaque élaboration le niveau de contrainte mesuré dans le dépôt correspondant. Les résultats sont présentés ainsi en raison de la faible précision de la méthode employée, qui ne permet qu'une comparaison qualitative des niveaux de contraintes. Les imprécisions cumulées lors de chaque étape de calibration de la méthode Raman induisent en effet une erreur élevée sur la contrainte calculée.

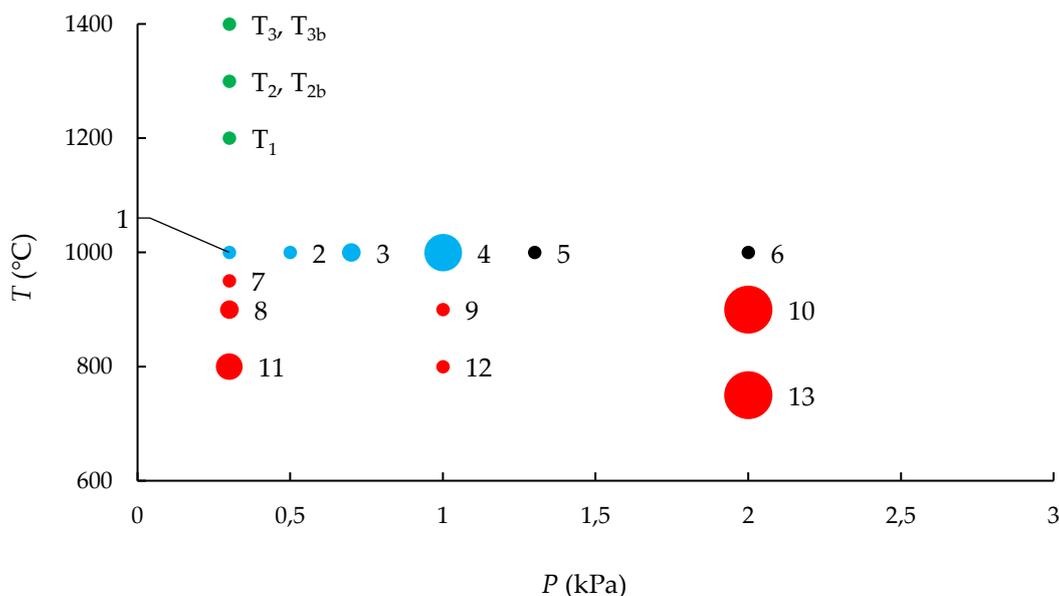


Figure 67 : Niveaux de contrainte dans les films de l'étude paramétrique (fig. 55). La taille des cercles est proportionnelle aux contraintes mesurées. Bleu = non-fissuré, rouge = fissuré, noir = nucléation phase homogène, vert = non-fissuré et cristallisé

D'une manière générale, tous les dépôts élaborés à une température inférieure à 1000°C sont fissurés. Parmi eux, des contraintes extrêmement importantes sont repérées dans les conditions d'élaboration à haute pression (10 et 13, $P = 2$ kPa, $\sigma = 9 \pm 2$ GPa). Si les contraintes décroissent en diminuant la pression, elles ne semblent pas suivre une variation monotone (par exemple à 900°C, $\sigma_{10} > \sigma_8 > \sigma_9$ alors que $P_{10} > P_9 > P_8$). La fissuration, qui est une conséquence des contraintes, entraîne une redistribution partielle des contraintes internes. Les mesures par spectroscopie Raman sont réalisées entre les fissures, sur des fragments de dépôt qui ont pu relaxer une partie plus ou moins importante des contraintes qui ont conduit à la fissuration. Cela pourrait expliquer les variations contre-intuitives enregistrées en fonction des conditions d'élaboration, dans le cas des dépôts fissurés.

Les dépôts non-fissurés à 1000°C présentent, par contre, une gradation plus logique du niveau des contraintes. Ainsi, aucune tension n'est repérable dans les films obtenus à basses pressions (n°1, 0,3 kPa et n°2, 0,5 kPa). Lorsque P augmente, une contrainte de tension apparaît, autour de $0,6 \pm 0,4$ GPa (n°3, 0,7 kPa) et devient extrêmement importante pour une pression encore plus élevée (n°4, 1,0 kPa), où elle est alors estimée à $5,6 \pm 1,3$ GPa. Malgré l'imprécision des mesures liée au rapport d'épaisseur dépôt/substrat de la méthode, l'effet de la pression d'élaboration est très net. Au-delà de 1,0 kPa, aucune contrainte ou fissuration n'est mesurable, mais il s'agit

de conditions favorables à la nucléation en phase homogène (état de surface granuleux et revêtement probablement poreux comme le montre la figure 68).

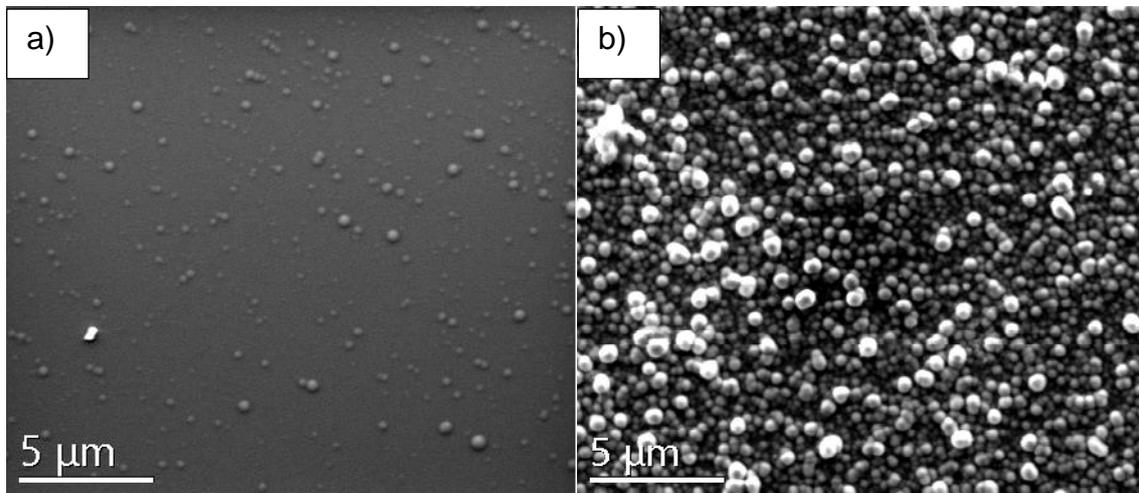


Figure 68 : Clichés MEB de la surface de a) la condition 1 (1000°C – 0,3 kPa) b) 5 (1000°C – 1,3 kPa)

Pour résumer ces observations :

- . La température d'élaboration est le paramètre le plus important dans l'apparition des contraintes, puisqu'une température inférieure à 1000°C produit des dépôts fissurés quelle que soit la pression totale.
- . L'augmentation de la pression d'élaboration augmente significativement le niveau des contraintes dans les dépôts non-fissurés. L'évolution de ces contraintes dans les dépôts fissurés est probablement perturbée par les relaxations provoquées par les fissures.

Ces évolutions étaient attendues selon la littérature, qui mentionne par ailleurs un troisième paramètre influant sur le niveau de contraintes : le rapport de pressions partielles des gaz réactifs. Celui-ci étant fixé dans notre étude à un ratio $p_{\text{NH}_3}/p_{\text{SiHCl}_3} = 5$, T et P deviennent donc les deux leviers principaux pour moduler la tension présente dans les films. Une démarche de compréhension a alors été menée.

Le mécanisme de Noskov et al. considère que l'origine des contraintes internes est l'élimination d'hydrogène en cours de dépôt, amenant le film à se densifier progressivement. Si tel est le cas, alors les conditions favorisant l'incorporation d'hydrogène devraient logiquement favoriser l'apparition de contraintes, voire de

fissures. L'ébauche d'un mécanisme de dépôt esquissée dans la partie cinétique et discutée lors des caractérisations chimiques, suppose deux voies dépendant des conditions de dépôt. La voie 1a comporte plusieurs étapes de réactions chimiques en phase homogène menant au précurseur effectif X supposé de masse moléculaire élevée. X serait alors susceptible d'incorporer une grande quantité d'hydrogène lors de son adsorption sur le substrat, avant de faire l'objet d'un réarrangement structural associé à l'élimination d'une grande partie de l'hydrogène initial à haute température. En diminuant la pression (0,5 kPa), la voie 1b entrerait en compétition avec la voie 1a, correspondant à la formation en phase homogène du précurseur effectif Y, molécule contenant aussi Si et N, mais plus petite que la précédente. L'adsorption et la réaction de cette espèce incorporerait moins d'hydrogène dans le dépôt qui serait alors moins soumis à la densification in situ. A pression encore plus basse (0,3 kPa), la voie 2 constituerait la principale voie de dépôt, selon une chimie purement hétérogène avec adsorption et réaction entre les précurseurs de départ ou d'espèces très proches. Cette voie serait particulièrement sensible à la température du substrat, qui contrôle la mobilité et la réactivité des espèces à la surface et l'élimination de l'hydrogène et du chlore.

On observe effectivement qu'à 0,3 kPa, une température limitée à 950°C ne suffit pas à éviter complètement la formation de fissures (fig.69a). De plus tous les paramètres susceptibles de jouer sur les réactions en phase gazeuse en amont du substrat, comme la température du point de mélange (condition L, Tab. 4) ou le temps de séjour (condition A₁, Tab. 4), n'ont eu aucun effet sur la fissuration du dépôt à cette pression (fig. 69b et 69c). On constate en revanche que la diminution du ratio de dilution (condition A₂, Tab. 4), qui a un effet cinétique similaire à celui de l'augmentation de la pression (ce qui entraîne une transition d'un mécanisme de dépôt de la voie 2 à la voie 1a), conduit à une fissuration, y compris à 1000°C (fig. 69d).

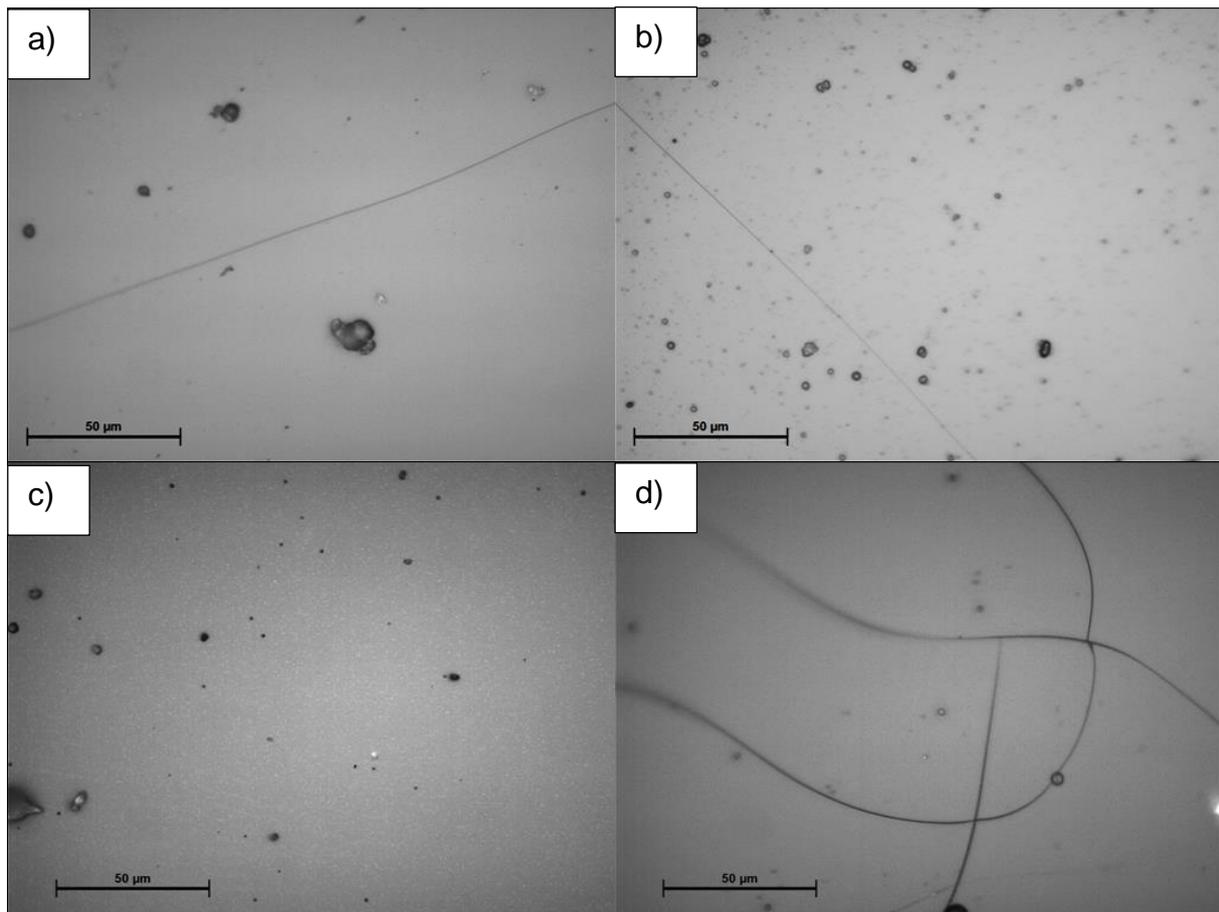


Figure 69 : Images de la surface de dépôts de nitrure de silicium au microscope optique. a) Condition 7 Tab.4 (950°C – 0,3 kPa) b) Condition L Tab.4 (900°C – 0,3 kPa) c) Condition A₁ Tab.4 (1000°C – 0,3 kPa) d) Condition A₂ Tab.4 (1000°C – 0,3 kPa)

Le mode de fissuration mis en évidence sur la figure 69 n'est pas le même en fonction des conditions CVD utilisées. La densité de fissures supposée provenir d'un mécanisme de type 1a (condition A₂, fig. 69d) est bien plus importante que celle des fissures résultant d'un mécanisme hétérogène -voie 2- et d'une température insuffisante (L et A₁, fig. 69a et 69b). Cet effet a systématiquement été observé pour l'ensemble des conditions de l'étude paramétrique. A 900°C par exemple, la fissuration à 2,0 kPa (condition 10) est beaucoup plus importante qu'à 0,3 kPa (condition 8), comme le montre la figure 70.

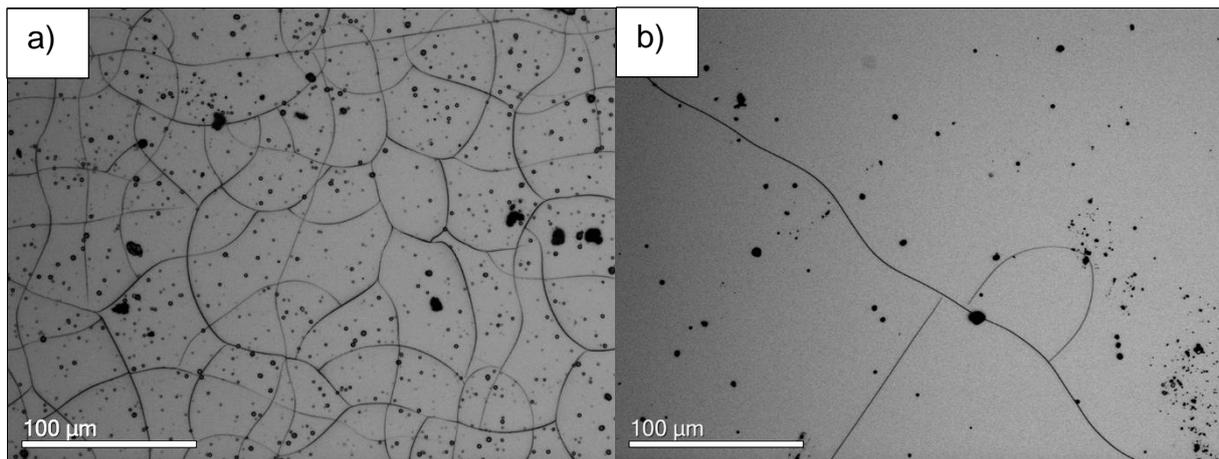


Figure 70 : Images de la surface de dépôts de nitrure de silicium au microscope optique. a) Condition 10 Tab.4 (900°C - 2 kPa) b) Condition 8 Tab.4 (900°C - 0,3 kPa)

Les conditions de dépôt à basse pression ont tendance à former de rares fissures rectilignes, alors que les plus hautes pressions (ou les dilutions faibles) produisent une grande densité de fissures avec des formes sinueuses. L'hypothèse avancée sur les différentes voies de dépôt pourrait expliquer ce phénomène. Il serait intéressant pour compléter cette étude, d'explorer aussi les dépôts provenant de la voie 1b. On a vu que lorsque la température est suffisamment élevée, le dépôt formé à 0,5 kPa est peu ou pas contraint. Des données restent à acquérir sur l'apparition de contraintes/fissures et éventuellement leur forme pour les températures plus basses.

Aucune fissure ni aucun niveau de contrainte n'ont été détectés dans les dépôts cristallisés. Il faut toutefois préciser que les dilutions et les débits des précurseurs n'étaient pas les mêmes du fait du changement de réacteur (les valeurs de débits ayant été adaptées à une valeur commune de temps de séjour). Les vitesses et les régimes de dépôt ont été simplement estimés par observations a posteriori. Connaissant la sensibilité du niveau de contraintes à ces paramètres, la comparaison avec les autres dépôts réalisés lors de l'étude paramétrique n'est pas immédiate.

Conclusion partielle :

Les contraintes apparaissant dans les films de nitrure de silicium sont particulièrement importantes puisqu'elles peuvent conduire à la fissuration du dépôt, voire celle du substrat lui-même, dans les cas extrêmes. La figure 71 représente schématiquement les différents cas rencontrés selon les conditions CVD explorées.

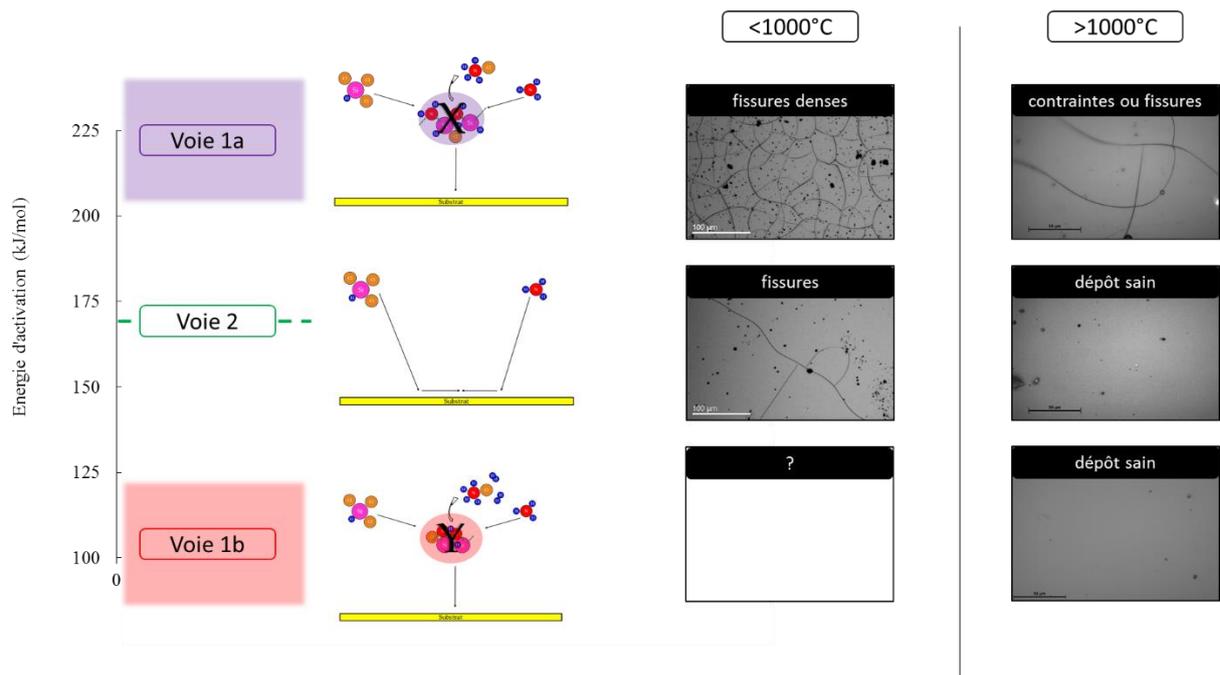


Figure 71 : Résumé schématique de l'état des dépôts en fonction du mécanisme supposé

Pour obtenir un dépôt non fissuré et faiblement contraint, il vaut mieux limiter le plus possible les réactions en phase homogène, c'est-à-dire favoriser un mécanisme purement hétérogène, à basse pression et dilution élevée. L'adsorption et la réaction en surface de petites molécules, directement dérivées des précurseurs, avec élimination de H_2 et HCl , évite le piégeage d'hydrogène au sein du film et donc sa densification. Plus il y a d'hydrogène piégé, plus il va créer des contraintes lors de la densification du dépôt, ultérieurement lors de son élimination. Le niveau de contraintes résiduelles sera élevé dans le film après l'élaboration. Un exemple de dépôt de pureté chimique élevée et à faible taux voire dépourvu de contraintes est celui obtenu selon la condition 1 (0,3 kPa – 1000°C – RD 8). On pourrait imaginer améliorer encore la qualité d'un tel dépôt en augmentant la dilution et en diminuant la pression, au détriment bien sûr de la cinétique de croissance.

III.2 Si-N-O

III.2.a Régimes cinétiques

Pour obtenir l'oxynitride, le point de départ choisi est le système déjà optimisé du nitrure de silicium. La température est ainsi choisie relativement haute (1000°C), la pression réduite (0,3 kPa), le débit total important (560 sccm) et le ratio de dilution relativement élevé (8). Les précurseurs de silicium et d'azote restent respectivement le trichlorosilane et l'ammoniac. Pour résumer, la condition de départ correspond à la n°1 du tableau 4 et de la figure 56, censée correspondre à un mécanisme de dépôt essentiellement hétérogène par adsorption et réaction d'espèces voisines des précurseurs (voie 2 fig. 71).

A cette condition initiale, un précurseur d'oxygène a été ajouté en quantités variables. Parmi les deux principaux mentionnés dans la littérature (principalement O₂ et N₂O), c'est le protoxyde d'azote qui a été sélectionné. Celui-ci étant considéré moins réactif que le dioxygène, le contrôle de la quantité d'oxygène introduite dans le film devrait être plus simple et plus précis. N₂O est cependant un comburant qui a nécessité une analyse de sécurité pour vérifier que les conditions de température et de pression n'étaient pas favorables à une réaction explosive avec l'hydrogène. Cette étude a été l'occasion d'observer la réactivité du protoxyde d'azote en fonction de la pression totale et de la pression partielle d'hydrogène dans le mélange gazeux. La figure 72 montre les quantités de N₂O et de H₂O (produit attendu de la réaction entre N₂O et H₂) retrouvées en sortie de réacteur en fonction de (a) p_{H_2} , (b) p_{N_2O} , (c) P , à 1000°C.

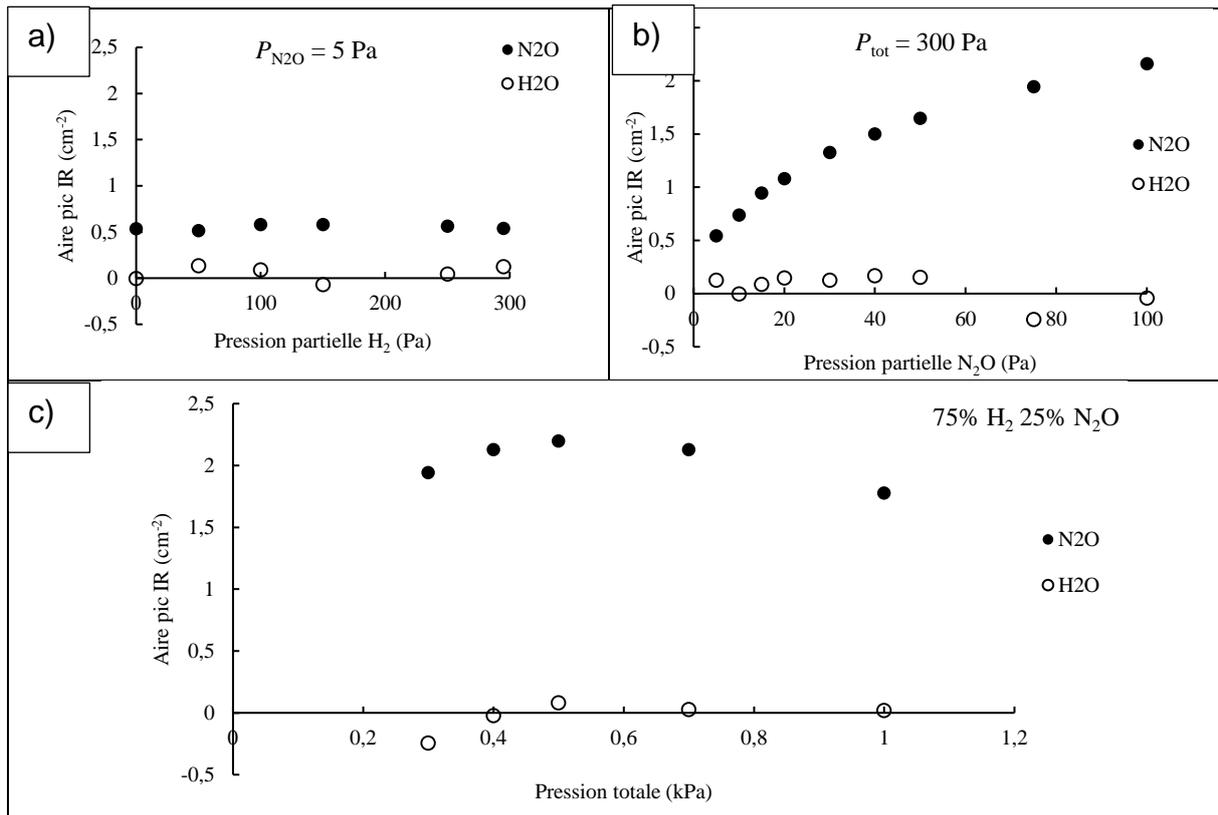


Figure 72 : Aires de pics de N₂O et de H₂O détectées par FTIR ex-situ en fonction de a) p_{H_2} pour $p_{N_2O} = 5 \text{ Pa}$ et $P_{tot} = 300 \text{ Pa}$ b) p_{N_2O} pour $p_{H_2} = 295 \text{ Pa}$ et $P = 300 \text{ Pa}$ c) P_{tot} pour $p_{N_2O} = 25\%$, P_{tot} et $p_{H_2} = 75\%$. P_{tot} . $Q_{tot} = 600 \text{ sccm}$, l'argon est utilisé pour compléter les mélanges gazeux.

Le protoxyde d'azote est très peu décomposé quelles que soient les proportions des mélanges gazeux et la pression totale à 1000°C. La décomposition de N₂O a déjà été étudiée à $P_{atmosphérique}$ [187]. La première étape est la décomposition en N₂ et O atomique après collision avec une autre molécule. O* se recombine très rapidement pour former l'intermédiaire NO₂ et à l'équilibre le mélange N₂, O₂ et à faible proportion NO. A 1000°C et P_{atm} , le temps de demi-vie de N₂O est de l'ordre de 1s. Le faible taux de décomposition observé par FTIR est sans doute associé à la pression partielle réduite au sein du réacteur. Cette stabilité est d'une part rassurante en ce qui concerne la sécurité du montage, mais elle indique aussi que le précurseur restera majoritairement sous sa forme initiale avant d'interagir avec les autres réactifs ou la surface. Une réactivité modérée de cette espèce est alors attendue, contrairement à ce qui aurait été obtenu en présence de O₂, beaucoup plus réactif.

Une quantité croissante de N₂O a été ajoutée à la condition 1 du Tab.4, en remplaçant progressivement l'argon par le protoxyde d'azote sans modifier les autres paramètres de dépôt. L'effet sur la cinétique de dépôt est présenté à la figure 73.

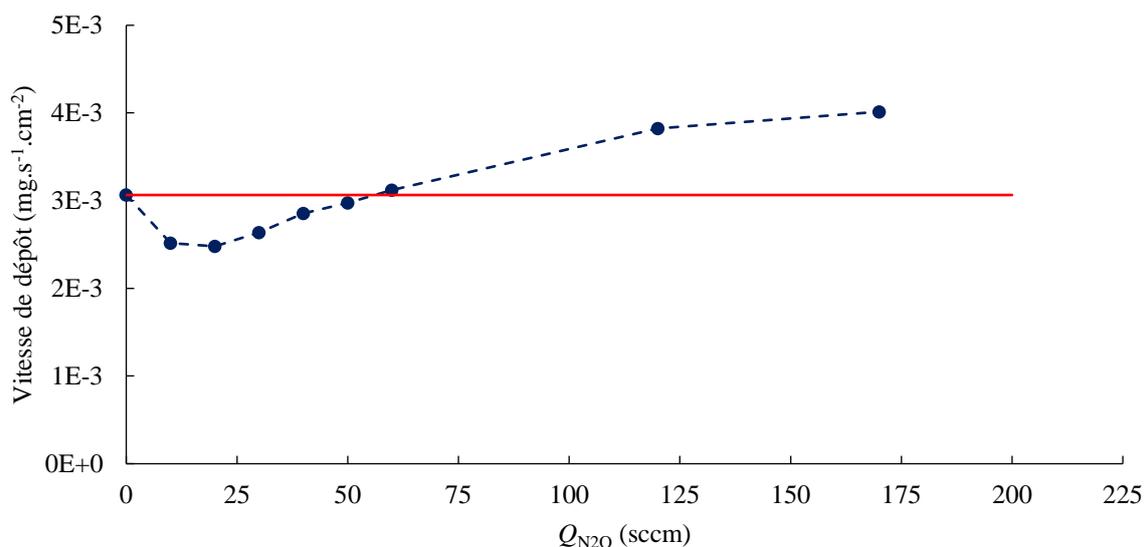


Figure 73 : Cinétique de dépôt en fonction de la quantité de protoxyde d'azote ajouté à la condition 1 du Tab.4. N_2O remplace progressivement l'argon dans les conditions du Tab.4.

Une baisse initiale de la vitesse est observée pour les faibles valeurs de débit de N_2O , signe d'un effet inhibiteur sur la réaction de dépôt. Ce phénomène pourrait être dû à la compétition entre les réactions de N_2O et NH_3 (ou leurs dérivés) avec les sites siliciés de la surface, la présence de liaisons Si-O en surface bloquant la croissance du réseau de nitrure de silicium. Une manipulation complémentaire a été effectuée en employant un mélange gazeux complètement dépourvu d'ammoniac, c'est-à-dire uniquement composé de $SiHCl_3$ et de N_2O (10 sccm de $SiHCl_3$, 50 sccm de N_2O , 250 sccm de H_2 et 250 Ar). Le solide obtenu est alors SiO_2 pur, formé à une vitesse de un ordre de grandeur plus faible que par le dépôt de Si_3N_4 dans les mêmes conditions. Ces résultats confirment le fait que la réactivité du protoxyde d'azote est beaucoup moins importante que celle de l'ammoniac avec $SiHCl_3$ et qu'avec le système de précurseurs employé, la liaison Si-N a tendance à se former plus rapidement que la liaison Si-O.

Lorsque la pression partielle de N_2O augmente au-delà d'une valeur limite d'une trentaine de pascals, une augmentation de la vitesse de dépôt apparaît, jusqu'à dépasser celle du dépôt de nitrure de silicium pur pour les plus fortes valeurs de Q_{N_2O} . Une réaction combinée complexe de l'ammoniac et du protoxyde d'azote avec $SiHCl_3$ doit intervenir lors du dépôt. La conséquence de l'ajout de protoxyde d'azote en le substituant à l'argon utilisé comme gaz tampon est que le ratio de dilution se trouve modifié, puisqu'un gaz diluant est remplacé par un gaz réactif. La réactivité de la phase

gazeuse peut elle-même évoluer, introduisant une contribution des réactions homogènes dans le mécanisme.

Une étude plus complète de l'ordre partiel de la vitesse de dépôt par rapport à N_2O a été menée (à l'image de celles réalisées pour $SiHCl_3$ fig.41 et NH_3 fig.42), avec un suivi de la concentration des gaz réactifs par infrarouge en sortie de réacteur. Les résultats sont présentés en figure 74.

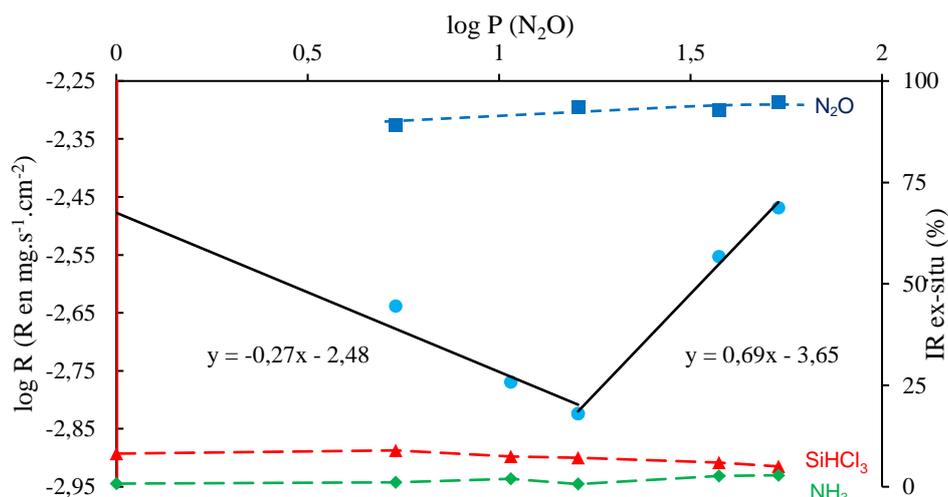


Figure 74 : Détermination de l'ordre partiel de la réaction de dépôt de Si-N-O par rapport à p_{N_2O} . $Q_{tot} = 560$ sccm, l'argon est utilisé pour compléter les différents mélanges gazeux. Le trait rouge correspond à la condition de référence $p_{NH_3}/p_{SiHCl_3} = 5$ (cond. 1 Tab. 4).

L'effet inhibiteur du protoxyde est bien visible, l'ordre partiel étant négatif (-0,3) jusqu'à $p_{N_2O} = 16$ Pa ($\log(p_{N_2O}) = 1,2$). A partir de cette valeur, l'ordre devient fortement positif (0,7), ce qui indique bien une modification dans la façon avec laquelle N_2O intervient au cours du dépôt. L'analyse de la phase gazeuse ne révèle en revanche aucune modification dans la consommation des gaz réactifs. Le trichlorosilane et l'ammoniac restent pratiquement entièrement consommés dans tous les cas. Le protoxyde d'azote est toujours retrouvé dans sa quasi-totalité en sortie de réacteur, malgré sa forte implication sur la cinétique du dépôt. Aucun produit de réaction (excepté des traces de NH_4Cl , toujours détecté malgré le système de piège) n'étant repéré, il est délicat d'émettre une hypothèse sur l'intervention de N_2O dans le mécanisme de dépôt. Comme ce précurseur d'oxygène n'est pratiquement pas consommé lors du dépôt, c'est probablement les produits issus de la très faible proportion de N_2O décomposé qui entre en compétition avec l'ammoniac à la surface du dépôt et engendrent les effets observés sur la cinétique hétérogène. Si, même en en

faible quantité, des espèces très réactives issues de N_2O viennent occuper la surface des sites siliciés, les précurseurs azotés issus de NH_3 ne pourront plus réagir avec ces sites pour former les liaisons Si-N et la vitesse de dépôt diminuera. Pour les plus fortes pressions partielles de N_2O , la surface devient saturée de liaisons oxygénées Si-O, les intermédiaires réactionnels issus de sa décomposition pourraient interagir au niveau de la phase homogène en accentuant la réactivité de la phase siliciée et azotée, et donc la vitesse de dépôt d'un solide constitué à la fois de liaisons Si-O et Si-N. L'évolution de la quantité d'oxygène introduite dans le dépôt a été suivie par microsonde de Castaing (fig. 75).

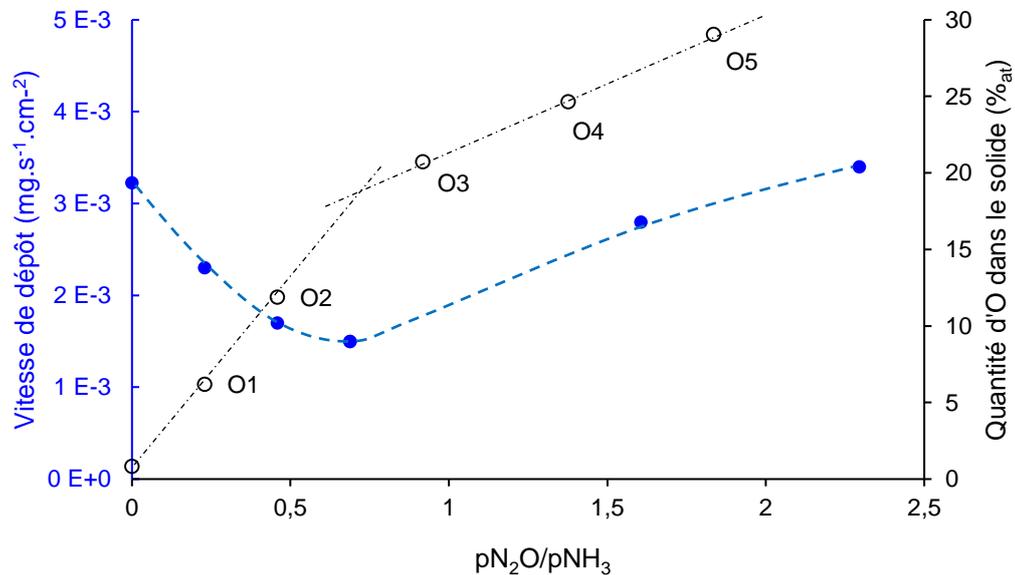


Figure 75 : Quantité d'oxygène dans le solide et cinétique de dépôt en fonction de la quantité de protoxyde d'azote dans le mélange gazeux. Les conditions expérimentales sont les mêmes que dans la figure 74.

La teneur en oxygène augmente d'abord fortement au sein du solide, dans le domaine où le dépôt est inhibé par l'ajout de protoxyde. Ce phénomène est sans doute associé à l'adsorption d'une quantité de plus en plus importante de précurseur oxygéné sur les sites de la surface, pour créer des liaisons Si-O. Les réactions en phase homogène ne sont pas modifiées à ce stade mais la présence des sites oxygénés ralentit la vitesse de dépôt.

A partir du moment où la cinétique s'accélère ($p_{N_2O}/p_{NH_3} = 0,75$), la quantité d'oxygène incorporée dans le solide devient moins dépendante de p_{N_2O} . Ce deuxième domaine pourrait correspondre à un état de surface où les sites siliciés sont saturés

en oxygène et où la pression partielle de N_2O serait suffisante pour déclencher des réactions en phase homogène entre le précurseur de silicium et celui d'azote, aboutissant à un intermédiaire Z accélérant le dépôt de nitrure. La conséquence de ce phénomène serait bien une vitesse de dépôt plus élevée et à une moindre influence de N_2O sur le taux d'oxygène.

Pour s'assurer que la cinétique de dépôt est toujours bien limitée par les réactions chimiques avec ajout du précurseur d'oxygène, une vérification a été menée en faisant varier le débit total pour les faibles p_{N_2O} (fig. 76a) et les plus importantes (fig. 76b), afin de couvrir les deux domaines de la figure 74.

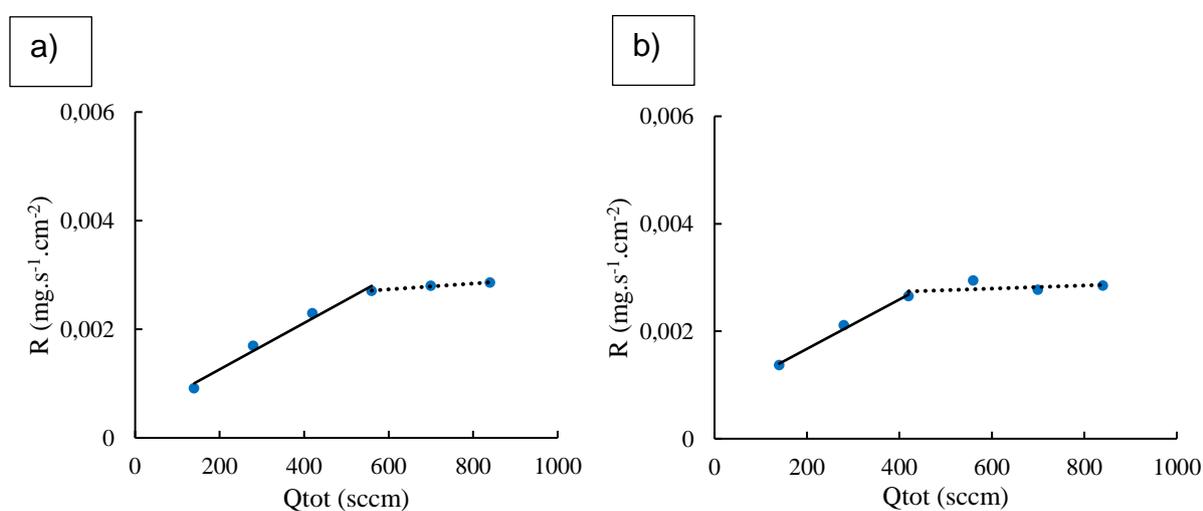


Figure 76 : Effet du débit total pour $T = 1000^\circ C$, $P = 0,3$ kPa a) $Q_{N_2O} = 10$ sccm b) $Q_{N_2O} = 70$ sccm quand $Q_{tot} = 560$ sccm ($p_{N_2O} = 19$ et 130 Pa respectivement).

Dans le domaine d'inhibition du dépôt par N_2O (fig. 76a), la vitesse se stabilise au-delà d'un débit total de 560 sccm, ce qui signifie que les réactions chimiques imposent la cinétique de dépôt. Pour une quantité de protoxyde d'azote plus importante (fig. 76b), l'apparition du régime cinétique intervient pour un débit total plus faible (420 sccm). Le fait qu'au sein de ce domaine, la surface du dépôt soit occupée par une forte concentration de liaisons oxygénées limitant les réactions hétérogènes, pourrait expliquer ce décalage de la transition entre les deux régimes.

Un moyen de vérifier si le mécanisme de dépôt est affecté par le ratio de dilution, est de repérer une éventuelle modification de l'énergie d'activation du dépôt. Pour cela, quatre diagrammes d'Arrhenius ont été tracés, dans les conditions résumées par le tableau 7.

Tableau 7 : Conditions de dépôt pour le système SiNO (les diluants sont Ar et H₂, les réactifs SiHCl₃, NH₃ et N₂O).

N°	P_{tot} (Pa)	$Q_{\text{N}_2\text{O}}$ (sccm)	Q_{SiHCl_3} (sccm)	Q_{NH_3} (sccm)	$\rho_{\text{N}_2\text{O}}/\rho_{\text{NH}_3}$	Q_{tot} (sccm)	$\rho_{\text{diluants}}/\rho_{\text{réactifs}}$
A	300	0	10	50	0	560	8,3
B	300	0	5	25	0	560	18
C	300	7,5	5	25	0,6	560	14
D	300	48,5	5	25	3,9	560	6

Le but est d'abord d'augmenter le ratio de dilution par rapport à la condition de départ dans le système Si-N (puisque cette dilution sera elle-même accrue par l'ajout de N₂O) et de vérifier via l'énergie d'activation que le mécanisme de la réaction n'est pas modifié. D'après le modèle proposé pour le système Si-N fig. 71, on peut s'attendre à ce que les conditions A et B du tableau 7 suivent la voie 2 [hétérogène], avec sensiblement la même énergie d'activation.

Des conditions avec peu (C) et beaucoup (D) de protoxyde d'azote ajouté et donc avec des dilutions dégradées très différentes sont ensuite testées. Les diagrammes d'Arrhenius obtenus sont présentés sur la figure 77.

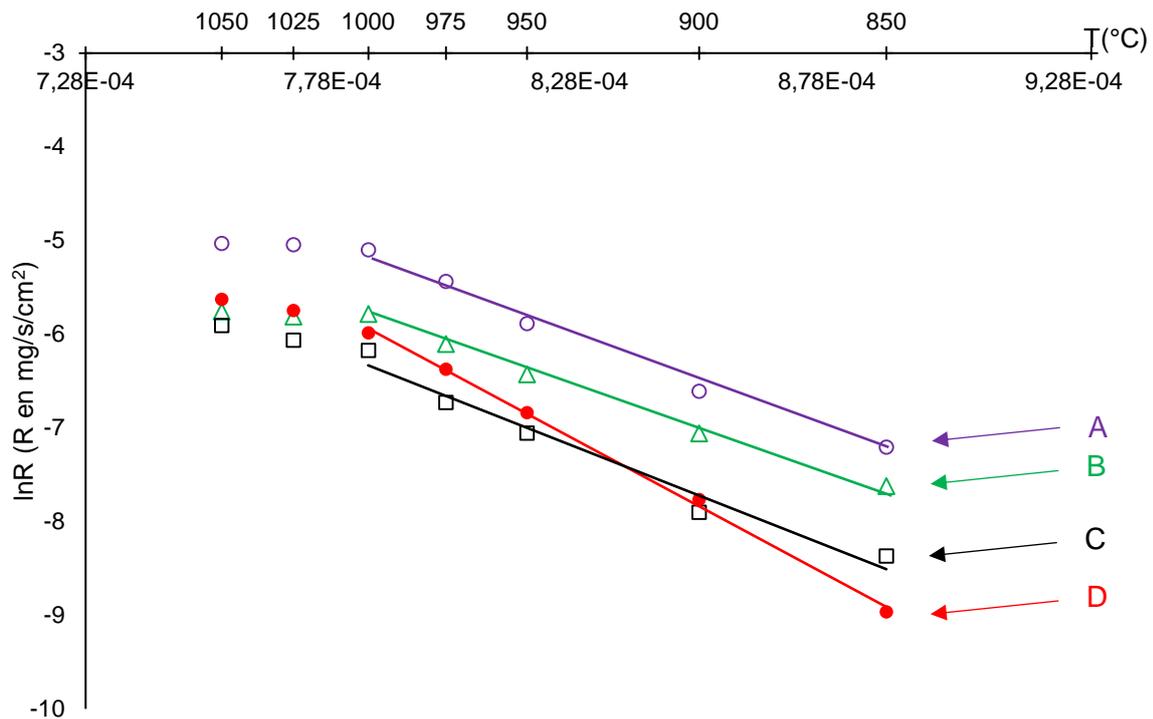


Figure 77 : Diagrammes d'Arrhenius des conditions du tableau 7

L'effet du ratio de dilution dans le système Si-N est bien celui attendu, le doubler n'a pas d'influence notable sur l'énergie d'activation enregistrée ($170 \pm 9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour A, $160 \pm 4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour B). Lorsqu'à la condition B on ajoute ensuite une faible quantité de protoxyde, la cinétique générale est diminuée mais l'énergie d'activation ne varie pas significativement ($170 \pm 12 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour C). Lorsque $p_{\text{N}_2\text{O}}$ est beaucoup plus importante, par contre, une modification d' E_a est observée ($235 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour D). Cette dernière valeur rappelle celle associée à la voie 1a proposée dans la figure 71, décrivant une contribution des réactions homogènes avec formation d'un précurseur effectif de masse élevée. Les conclusions de cette étude en température vont bien dans le sens des hypothèses énoncées plus tôt, à savoir l'intervention d'un mécanisme homogène lorsque la pression partielle de protoxyde devient importante.

Nous avons vu que dans le système Si-N, cette chimie homogène entraîne un piégeage d'hydrogène qui, en s'éliminant, provoque la fissuration du dépôt. Le phénomène est susceptible de réapparaître dans le système Si-N-O. Les propriétés chimiques du solide formé, à commencer par le taux d'oxygène, devraient en tout cas différer selon le mécanisme utilisé. La figure 78 montre la quantité d'O introduite dans le dépôt pour la condition C (fig. 78a) avec une chimie éventuellement hétérogène et la D (fig. 78b), avec une contribution homogène probable.

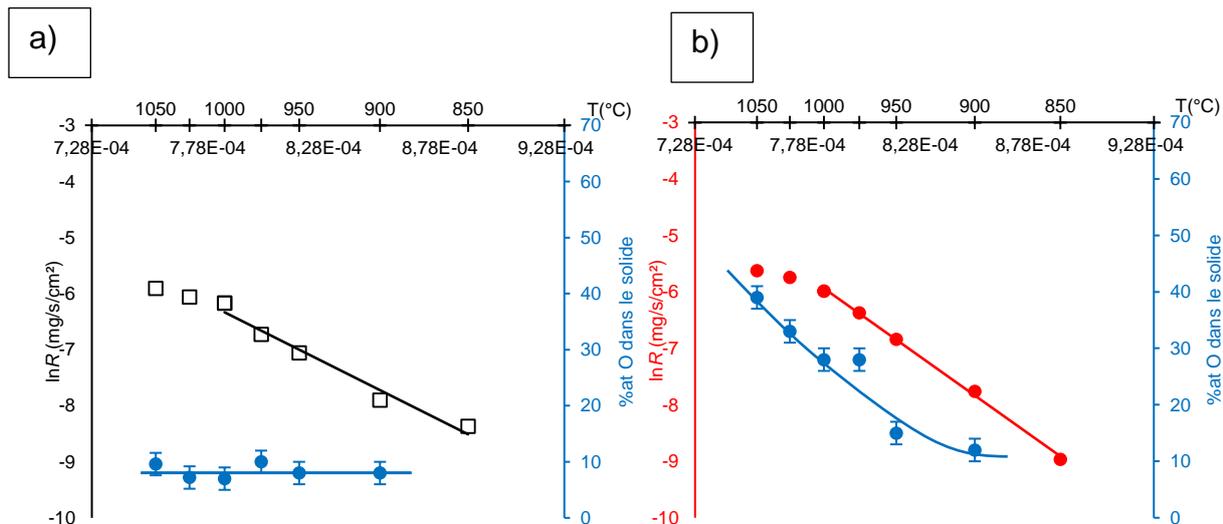


Figure 78 : Quantité d'oxygène mesurée par EDS dans le solide pour la condition a) C et b) D en fonction de la position sur le diagramme d'Arrhenius

Le mécanisme de dépôt a une influence marquée sur l'incorporation d'oxygène dans le solide. Dans le domaine des faibles p_{N_2O} , où le protoxyde agit comme un inhibiteur du dépôt (fig. 74), la concentration en oxygène est très dépendante de p_{N_2O} (fig. 75) mais pas de la température (fig. 78a). En revanche, lorsque p_{N_2O} devient plus importante, la cinétique de dépôt a tendance à s'accélérer (fig. 74) et la concentration en oxygène devient moins dépendante de p_{N_2O} (fig. 75), alors qu'elle varie beaucoup avec la température (fig. 78b).

Selon les hypothèses émises plus tôt, le premier domaine de p_{N_2O} , faible et croissante, devrait correspondre à une occupation progressive des sites de la surface par les espèces oxydes issues de N_2O , entrant ainsi en compétition avec celles issues de l'ammoniac. La quantité d'oxygène introduite dans le solide dépend alors de la quantité de N_2O ajoutée dans le mélange gazeux. L'élévation de la température accélère la réaction et la mobilité des espèces oxydées et azotées, mais n'a pas d'effet sur la compétition entre les réactions respectives des deux espèces. La quantité d'oxygène introduite dans le solide ne varie donc pas avec la température.

Le second domaine de p_{N_2O} élevée favoriserait les réactions en phase homogène. La surface étant saturée en oxygène et les réactions hétérogènes inhibées, les précurseurs NH_3 et $SiHCl_3$ peuvent réagir pour former le précurseur effectif Z, de nature possiblement analogue à celle de la molécule X décrite dans la voie 1a du dépôt de nitrure de silicium. La réaction à la surface du précurseur Z, qui contient déjà la liaison Si-N, semble alors associée à celle des espèces oxydantes

issues de N_2O (la concentration en oxygène augmente régulièrement avec la température fig. 78b). Il n'est pas non plus exclu que l'oxygène soit introduit directement au niveau du précurseur Z lui-même, c'est-à-dire en phase gazeuse. Ce mode de croissance particulier devrait aboutir à une structure moins homogène que la première, où les atomes d'oxygène et d'azote sont intégrés simultanément au niveau des sites siliciés de la surface.

Conclusion partielle :

L'ajout de protoxyde d'azote en faibles quantités dans le mélange gazeux optimisé pour le dépôt de nitrure de silicium permet l'incorporation d'oxygène dans le solide, au prix d'une inhibition de la cinétique globale, mais sans modification apparente du mécanisme de dépôt. Ce dernier est alors supposé limité majoritairement par les réactions hétérogènes entre les mêmes précurseurs que pour le dépôt Si-N (des espèces directement issues de $SiHCl_3$ et NH_3 et des espèces oxydantes issues de N_2O). Le taux d'incorporation d'oxygène est indépendant de la température mais très influencé par p_{N_2O} .

Au-delà de $p_{N_2O}/p_{NH_3} \approx 0,75$, la cinétique s'accélère, et on observe une transition dans le mécanisme de dépôt avec l'intervention de réactions chimiques homogènes. Dans ces conditions, la surface est alors probablement saturée en oxygène, et les précurseurs $SiHCl_3$ et NH_3 sont susceptibles de réagir en phase homogène pour former un intermédiaire plus lourd, contenant à la fois Si et N, de façon analogue au dépôt Si-N. Ces molécules interagissent avec les espèces oxydantes (au niveau de la surface ou directement dans la phase gazeuse) d'autant plus rapidement que la température est élevée. La structure locale du matériau pourrait être modifiée par cette transition dans le mode de croissance.

Ces hypothèses doivent être étayées par une caractérisation complète du solide.

III.2.b Les dépôts optimisés

Comme attendu, les conditions favorisant la contribution des réactions homogènes ($p_{N_2O}/p_{NH_3} > 0,75$) conduisent à des dépôts fissurés, alors que celles qui permettent de conserver des étapes principalement hétérogènes ($p_{N_2O}/p_{NH_3} < 0,75$)

peuvent aboutir à des dépôts intacts. De la même façon que pour le dépôt de nitrure de silicium, les dépôts sont fissurés lorsque la température est trop basse (<1000°C). On peut supposer que ce sont les mêmes mécanismes que ceux décrits dans la partie III.1.d qui sont à l'origine de l'apparition des contraintes et de la fissuration, à savoir l'élimination d'hydrogène résiduel dans le dépôt, en fonction des conditions de dépôt. Un moyen de le vérifier est d'analyser le taux d'hydrogène après élaboration, pour des échantillons ayant des concentrations en oxygène bien différentes. Le tableau 8 récapitule ces informations.

Tableau 8 : Caractérisations chimiques par NRA-RBS, physiques par ellipsométrie, mécaniques par nanoindentation et mesures électriques pour les conditions O1 et O3 de la figure 75, comparées à la condition 1 du nitrure de silicium

N°	T (°C)	P (kPa)	O (%at)	H (%at)	n	ϵ	d	E (GPa)	Dureté (GPa)
1	1000	0,3	0	0,82	2,02	10,4	3,2	288	30
O1	1000	0,3	6	1,19	1,92	8,85	3,5	252	26
O4	1000	0,3	23	1,84	1,77	8,51	2,4	207	20

La condition O1, bien qu'incorporant peu d'oxygène dans le solide (on suppose dans ce cas sans modification du mécanisme de dépôt, qui reste essentiellement hétérogène), conduit déjà à un taux d'hydrogène résiduel légèrement augmenté par rapport à la condition de référence. Ce résultat signifie que l'introduction d'hydrogène est favorisée par la présence de protoxyde d'azote, possiblement en raison de la formation de liaisons Si-OH, relativement stables au cours du dépôt. Les propriétés électriques et mécaniques sont plutôt affectées par l'ajout d'oxygène que par la présence d'hydrogène. La dureté et le module d'élasticité diminuent, en raison de la rigidité du réseau moins importante [188]. De même, la constante diélectrique est réduite par la présence de liaisons Si-O (elle est égale à 3,9 pour la silice pure). La densité reste cependant élevée, ce qui n'est pas le cas pour la condition O4. Celle-ci conduit à un dépôt deux fois plus riche en hydrogène que la condition de référence sans protoxyde d'azote (1). Considérant l'hypothèse selon laquelle le mécanisme de dépôt pour la condition O4 est principalement dépendant de la formation d'un précurseur effectif Z en phase homogène, ce dernier pourrait piéger de l'hydrogène sous forme de liaisons Si-OH qui seraient difficiles à éliminer.

Des analyses complémentaires de deux échantillons ont été menées par XPS (O2 et O3 fig.75) et comparées à celle d'une référence de nitrure de silicium (1 fig. 55). Les profils de concentration atomique en fonction de l'épaisseur sont donnés par la figure 79.

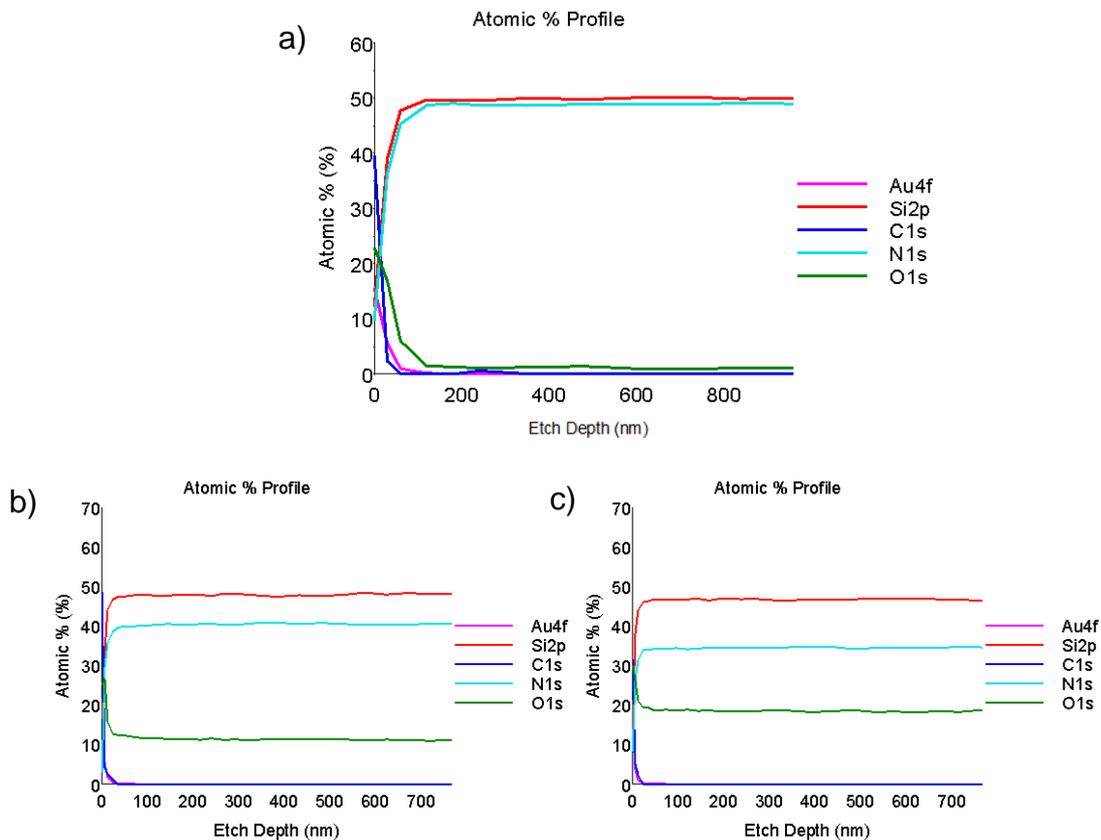


Figure 79 : Profils XPS en décapage des échantillons a) 1 fig. 55, b) O2 et c) O4 fig.75.

Les concentrations atomiques correspondent bien aux mesures par microsonde X de la figure 75, à l'exception du nitrure de silicium (79a) dont le ratio Si/N n'est pas respecté. De plus les distributions laissent entrevoir dans les trois cas des dépôts bien homogènes dans l'épaisseur, avec une répartition de l'oxygène parfaitement uniforme pour les conditions O2 et O4. D'une composition à l'autre, l'oxygène tend à remplacer l'azote dans le dépôt, la concentration en silicium restant globalement la même.

Une analyse à haute résolution du pic Si_{2p} a été menée afin d'évaluer la nature des liaisons chimiques avec le silicium pour les conditions O2 et O3. Les spectres sont tracés sur la figure 80.

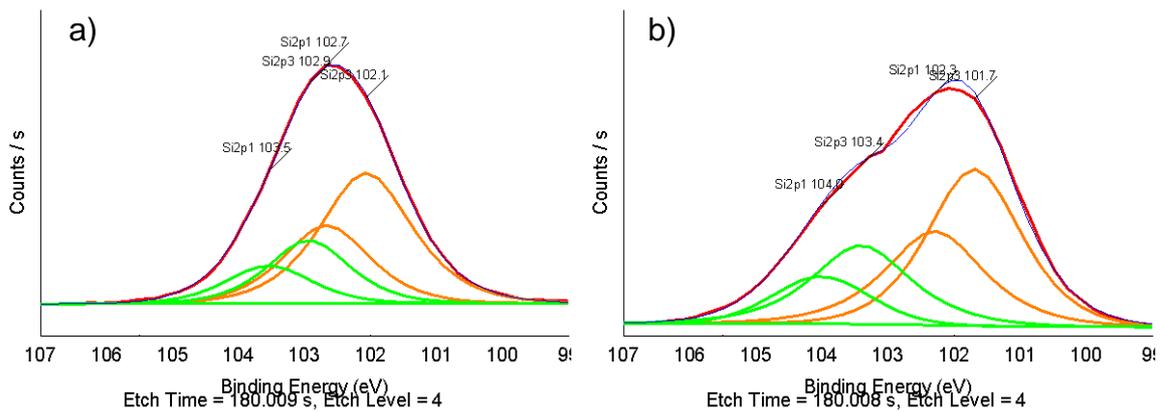


Figure 80 : Analyse XPS des liaisons Si_{2p} pour les échantillons a) O2 et b) O4 fig.75 (Si_3N_4 : 101,7 eV, SiO_2 : 103,5 eV)

Le pic Si2p de l'échantillon O2 (12%at d'oxygène, mécanisme de dépôt supposé principalement hétérogène), est symétrique et son énergie de liaison moyenne suggère un environnement SiO_nN_{4-n} mixte riche en azote mais aléatoire. Par contre pour l'échantillon O4 (21%at d'O, mécanisme de dépôt supposé comporter des étapes homogènes), deux contributions principales sont bien visibles, qui pourraient correspondre à un mélange de domaines Si_3N_4 (composante à 101,7 eV) + SiO_2 (pic à 103,5 eV) [189,190]. Ces domaines sont probablement de petite taille et répartis de façon très régulière. Ces résultats, bien que limités à deux échantillons (les phénomènes de charge électrostatique ayant compliqué les observations), confirment néanmoins que les dépôts ont une structure locale différente lorsqu'ils sont issus de deux domaines cinétiques distincts, observés en figure 75. Cela est cohérent avec l'hypothèse émise précédemment : NH_3 et $SiHCl_3$ réagissent en phase homogène et le précurseur effectif Z contenant des liaisons Si-N s'associe à l'espèce oxydante pour former des clusters de nitrure de silicium au sein d'une phase riche en oxygène.

Pour à nouveau obtenir des films homogènes, peu ou pas contraints et surtout non-fissurés, la même stratégie a été employée que pour le nitrure de silicium : favoriser l'élimination de l'hydrogène en travaillant à température élevée et promouvoir des conditions de chimie hétérogène en conservant une pression basse et un ratio de dilution élevé. La modification du réacteur (II.1.b), d'une part et un choix de paramètres plus judicieux, d'autre part, ont permis la mise en application de ces principes.

De nouveaux dépôts ont été élaborés selon les conditions précisées au tableau 9.

Tableau 9 : Conditions de dépôt pour l'oxynitride de silicium sans contraintes

N	Q_{N_2O} (sccm)	Q_{SiHCl_3} (sccm)	Q_{NH_3} (sccm)	$\rho_{NH_3}/$ ρ_{SiHCl_3}	$\rho_{N_2O}/$ ρ_{NH_3}	Q_{tot} (sccm)	P_{tot} (Pa)	$\rho_{diluant}/$ $\rho_{réactifs}$
101	0	2,5	12,5	5	0	600	200	39
102	3,7	1,87	9,35	5	0,4	600	200	39
103	6,0	1,5	7,5	5	0,8	600	200	39
104	7,5	1,25	6,25	5	1,2	600	200	39
105	3,6	2,5	8,93	3,6	0,4	600	200	39
106	5,6	2,5	6,95	2,8	0,8	600	200	39
107	6,8	2,5	5,68	2,3	1,2	600	200	39

La condition de départ, sans protoxyde d'azote (101), correspond à une dilution très importante (presque 5 fois plus élevée que pour l'ancienne condition de référence pour le nitrure [1 Tab. 5]). La pression totale a pu être d'avantage diminuée (200 Pa) grâce à la réduction du volume du réacteur. D'après toutes les hypothèses formulées jusqu'ici, ces paramètres doivent plutôt favoriser une chimie purement hétérogène, caractérisée par une énergie d'activation proche de 160 kJ.mol⁻¹. L'apparition de la nucléation en phase homogène devrait aussi être décalée vers les hautes températures, permettant ainsi d'explorer le domaine de température de dépôt de 1000-1300°C.

Deux stratégies ont été employées pour incorporer l'oxygène à partir de cette condition en conservant un rapport de dilution élevé et constant. La première (102-104) consiste à fixer le rapport optimisé $\rho_{NH_3}/\rho_{SiHCl_3}$ et diminuer les quantités de ces deux réactifs de façon proportionnelle pour ajouter N₂O, à débit total constant. La seconde (105-107) s'appuie sur l'hypothèse que l'ajout d'oxygène dans le réseau Si-N se fait par substitution d'azote par de l'oxygène dans l'environnement du silicium (qui se traduit par une composition variant le long du quasi-binaire Si₃N₄-SiO₂ dans le diagramme ternaire). La quantité de SiHCl₃ est alors gardée constante et c'est celle d'ammoniac qui est diminuée pour augmenter celle de protoxyde d'azote, toujours à Q_{tot} constant.

Les diagrammes d'Arrhenius pour les différentes conditions sont présentés en figure 81.

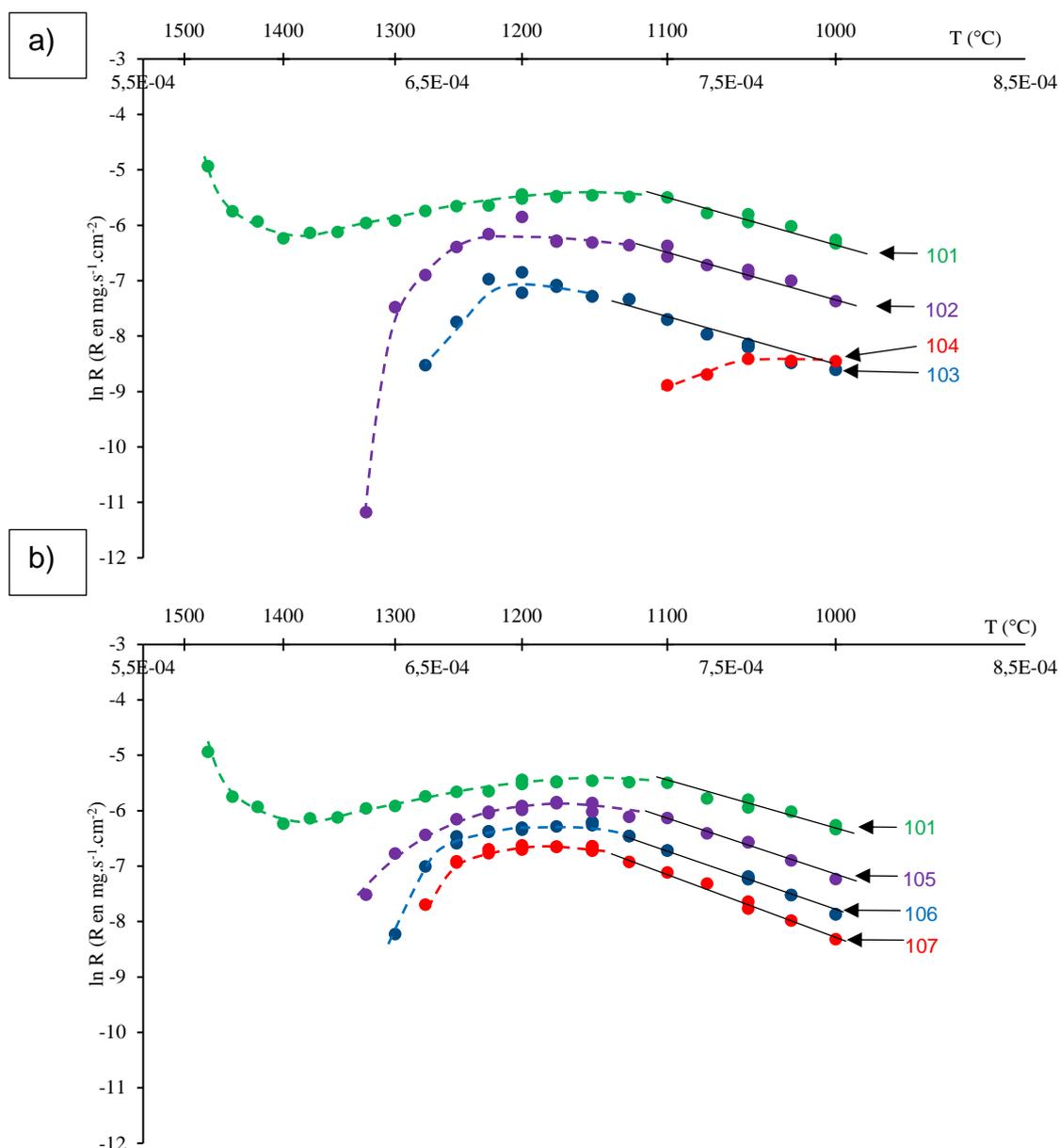


Figure 81 : Diagrammes d'Arrhenius des élaborations dans le système Si-N-O présentées dans le tableau 9.

Comme attendu, les énergies d'activation sont similaires pour toutes les conditions et égales à $160 \pm 15 \text{ kJ.mol}^{-1}$, mis à part la condition (104) pour laquelle aucun régime de limitation cinétique n'est observé. Ces valeurs de E_a identiques confirment que les conditions de dépôt changent très peu selon la stratégie employée, contrairement à ce qui avait été observé en réduisant le rapport de dilution (remplacement de l'Ar par N_2O , fig. 77 D)

Le dépôt de SiN_x (condition (101)) semble atteindre un régime limité par les transferts de masse au-dessus de 1100°C . La vitesse de dépôt diminue même après $1150\text{-}1200^\circ\text{C}$, et ce n'est qu'au-delà de 1400°C que la nucléation en phase homogène intervient (le soudain regain de vitesse pour les très hautes températures étant dû à des particules solides tombant sur l'échantillon et augmentant ainsi la surface offerte au dépôt).

Les conditions de mélanges riches en N_2O conduisent à des vitesses de dépôt globales plus faibles, quelle que soit la stratégie employée. Cela est en partie dû à l'inhibition du dépôt par le protoxyde d'azote, comme vu précédemment, mais avec aussi cette fois une contribution non négligeable de la diminution de la concentration en précurseurs (SiHCl_3 et NH_3 fig. 81a ou NH_3 fig. 81b). Ce second effet avait été montré également à 1000°C , en faisant varier les quantités de SiHCl_3 et NH_3 dans le mélange gazeux (fig. 41 et 42). Il est à noter pour la totalité des courbes dans le système Si-N-O, l'absence ou l'étranglement du palier de vitesse habituellement associé à un régime de transfert de masse. A haute température, une chute systématique de la vitesse intervient et, fait remarquable, les points enregistrés aux plus hautes températures indiquent de faibles pertes de masse. Une explication possible à ce comportement est qu'une atmosphère contenant de très faibles pressions partielles de N_2O conduise aux températures les plus hautes à des conditions d'oxydation active. On assiste donc vraisemblablement à une compétition entre les réactions de dépôt et d'oxydation active, le deuxième phénomène finissant par prendre le pas sur le premier au-delà de $1200\text{-}1300^\circ\text{C}$. Des calculs thermodynamiques ont été réalisés avec le logiciel Thermocalc pour vérifier cette hypothèse. Les fractions molaires des espèces censées se trouver en phase gazeuse dans les conditions de dépôt sont montrées en figure 82.

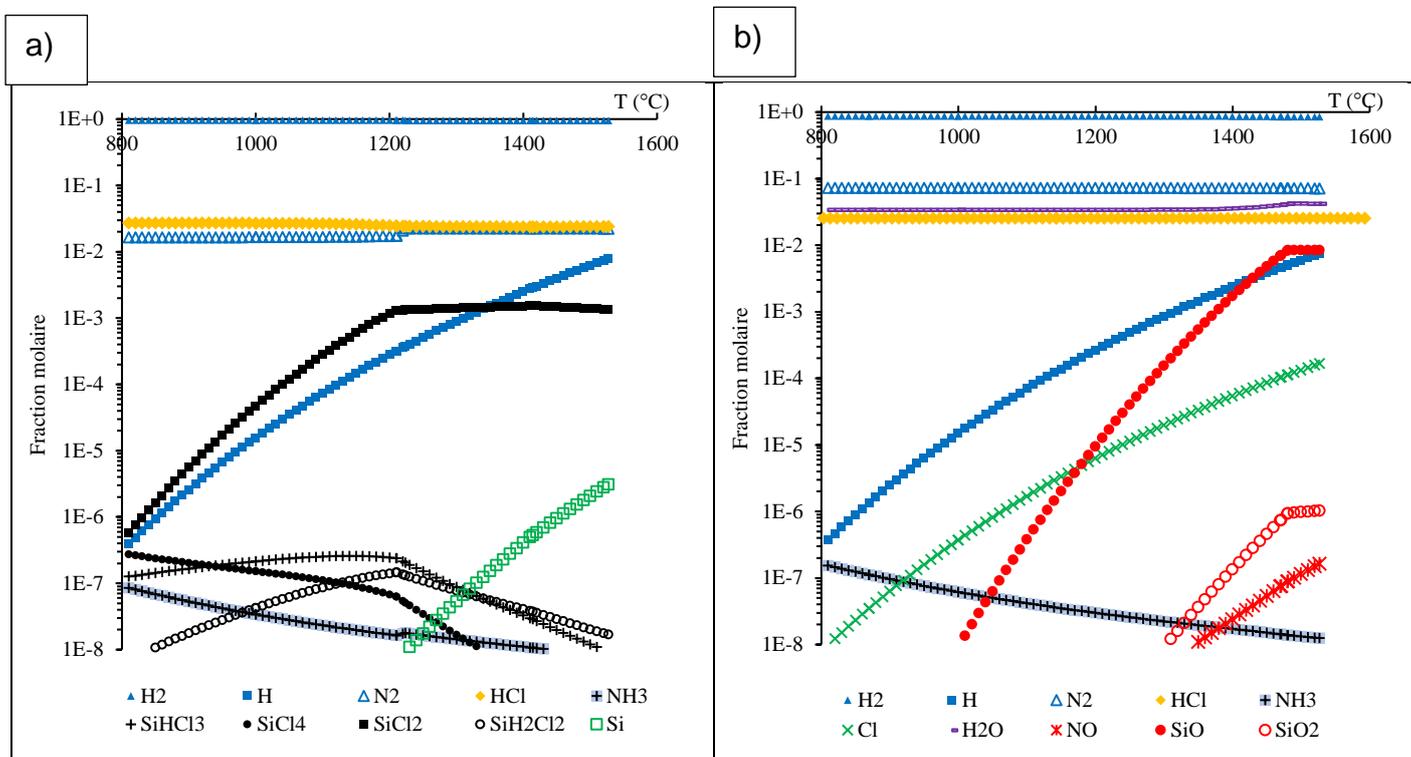


Figure 82 : Calculs thermodynamiques de la phase gazeuse pour la condition a) 101 et b) 103 du tableau 9.

Dans les conditions du dépôt de nitrure de silicium à très basse pression (en absence de N_2O , condition 101, fig. 82a), les espèces stables en phase gazeuse attendues à l'équilibre aux hautes températures sont principalement HCl , N_2 et $SiCl_{2(g)}$ aux très hautes températures. Au-delà de $1300-1400^\circ C$, $SiCl_{2(g)}$ devient de plus en plus stable, le solide Si_3N_4 n'a plus tendance à se former.

Dans les conditions du dépôt d'oxynitrure de silicium (103, fig. 82b), l'oxygène apparaît sous la forme H_2O mais aussi $SiO_{(g)}$, dont la fraction molaire augmente fortement dès $1200-1300^\circ C$. $SiO_{(g)}$ se forme au détriment du solide, ce qui serait cohérent avec un phénomène d'attaque à très basse pression et sous cette atmosphère très basse comportant de l'oxygène. La diffusion des précurseurs n'est probablement plus assez importante à haute température pour contrebalancer l'effet thermodynamique. Eviter cette perte de masse nécessiterait d'augmenter sensiblement la pression et/ou de réduire la dilution, avec le risque de favoriser des réactions homogènes. Pour les températures intermédiaires ($1000-1200^\circ C$) le mécanisme de dépôt risquerait alors d'être modifié, de l'hydrogène pourrait à nouveau être piégé dans le solide, au risque de provoquer la fissuration des dépôts. De plus, la nucléation en phase homogène risquerait d'apparaître aux températures les plus hautes. Ainsi, avec les précurseurs et les moyens expérimentaux disponibles, le dépôt d'oxynitrure semble être limité aux températures inférieures à $1200-1300^\circ C$.

Une optimisation des conditions de dépôt pourra être menée ultérieurement afin de déterminer le domaine le plus large, à la fois pour éviter la volatilisation du solide mais aussi conserver une réactivité principalement hétérogène. L'analyse du solide a dans un premier temps été conduite sur les dépôts réalisés dans les conditions décrites au tableau 9. Comme pour le dépôt de nitrure de silicium, une estimation de la vitesse de dépôt en $\mu\text{m/h}$ (en fixant une densité théorique du solide) a permis de donner les temps d'élaboration nécessaires pour obtenir environ $1\ \mu\text{m}$ d'épaisseur de chaque solide. La figure 83 montre les conditions de température choisies ainsi que les vitesses de dépôt estimées à partir des données présentées dans la figure 81.

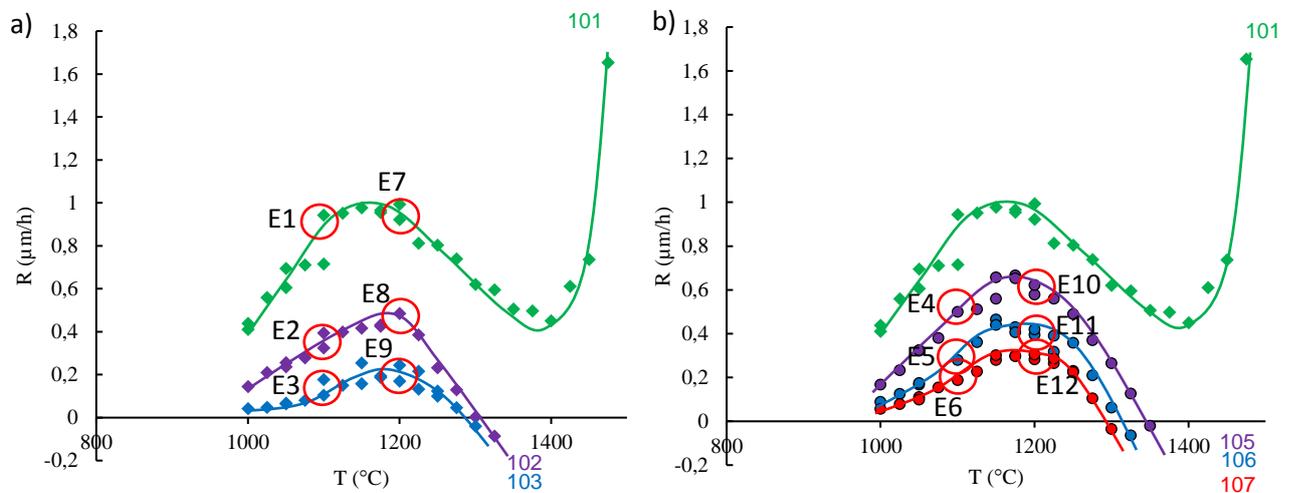


Figure 83 : Vitesses en $\mu\text{m/h}$ estimées à partir de celles enregistrées en mg/s pour les conditions a) 102-103 b) 105-107. $\text{N}_2\text{O}/\text{NH}_3 = 0$ (vert), 0,4 (violet), 0,8 (bleu) et 1,2 (rouge)

Chaque cercle rouge indique chacun des dépôts qui a été réalisé pour les analyses physicochimiques. Le premier type de caractérisation est déjà une simple observation de la surface ainsi qu'une analyse des contraintes par spectroscopie Raman. Tous les états de surface se sont révélés parfaitement lisses et aucune fissuration n'a été repérée sur la totalité des 12 échantillons. Aucun niveau de contrainte significatif n'a pu être décelé non plus. Cela confirme que la température supérieure à 1000°C associée à une forte dilution et une pression basse permettent de s'affranchir du phénomène décrit par Noskov. Conformément aux hypothèses formulées précédemment, ce résultat confirme que les conditions les plus propices à un mécanisme de croissance hétérogène (101-107) sont les plus favorables à l'obtention d'un dépôt lisse et non contraint.

Tous les dépôts se sont révélés amorphes (par DRX et spectroscopie Raman), ce qui montre la difficulté d'obtenir la phase $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ cristallisée. Des analyses EDS et

des observations MEB en coupe ont par ailleurs permis de déterminer la quantité d'oxygène introduite dans le solide et l'épaisseur réelle du dépôt, respectivement. Les résultats sont présentés dans le tableau 10.

Tableau 10 : Analyses chimiques et épaisseurs des élaborations présentées fig.83

N°	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12
T (°C)	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1200	1200	1200	1200	1200	1200
Q_{N_2O}/Q_{NH_3}	0	0,4	0,8	0,4	0,8	1,2	0	0,4	0,8	0,4	0,8	1,2
Q_{SiHCl_3} (sccm)	2,5	1,9	1,5	2,5	2,5	2,5	2,5	1,9	1,5	2,5	2,5	2,5
$R_{estimée}$ (µm/h)	0,90	0,35	0,13	0,50	0,30	0,20	0,96	0,46	0,21	0,60	0,45	0,30
t_{lab} pour 1 µm	1h07	2h51	7h42	2h00	3h20	5h00	1h03	2h10	4h46	1h40	2h13	3h20
Épaisseur réelle (µm)	0,9	1,0	1,5	0,7	1,2	0,8	1,0	0,9	0,9	0,8	0,7	1,3
%at Si (EDS)	44	40	40	42	41	40	47	43	42	43	42	42
%at N (EDS)	56	41	37	43	38	34	53	43	39	45	40	40
%at O (EDS)	0	19	23	15	21	26	0	14	19	12	18	18
Stœchiométrie	Si _{3,1} N _{3,9}	Si ₂ N _{2,1} O	Si _{1,9} N _{1,9} O _{1,2}	Si _{2,1} N _{2,2} O _{0,8}	Si _{2,1} N _{1,9} O _{1,1}	Si ₂ N _{1,7} O _{1,3}	Si _{3,3} N _{3,7}	Si _{2,1} N _{2,2} O _{0,7}	Si _{2,1} N ₂ O	Si _{2,2} N _{2,3} O _{0,6}	Si _{2,1} N ₂ O _{0,9}	Si _{2,1} N ₂ O _{0,9}

Tous les dépôts ont une épaisseur proche du micromètre, comme attendu, ce qui signifie que la densité supposée par le calcul ($\approx 2,5$) doit être voisine de la densité réelle. Même pour les élaborations très longues (E3, 7h42 ou E6, 5h), l'erreur reste relativement faible. Cela confirme que les points enregistrés à la microbalance durant quelques dizaines de minutes sont bien obtenus dans des conditions stables, la vitesse étant constante durant plusieurs heures.

La quantité d'oxygène introduite dans le film dépend comme attendu de la pression partielle de protoxyde d'azote dans la phase gazeuse. L'élévation de la température, pour une même composition du mélange gazeux (par exemple E2, 1100°C et E8, 1200°C) a pour effet de systématiquement réduire le %at O (19 pour 14 dans cet exemple). L'explication est là encore certainement thermodynamique, la figure 80b montrant en effet la proportion de plus en plus importante de l'espèce SiO_(g) dans la phase gazeuse. Si cet effet limite la vitesse de dépôt (voire l'annihile totalement pour consommer le solide déjà formé), il concerne principalement les espèces siliciées. L'azote qui demeure stable sous forme nitrure, continue à s'incorporer dans le dépôt, ce qui aboutit à un solide globalement moins riche en oxygène. La

décomposition de l'ammoniac à ces températures doit par ailleurs être beaucoup plus avancée.

Ces conditions d'élaborations, quelle que soit la stratégie employée (retirer des deux précurseurs du nitrure de silicium, ou simplement l'ammoniac), permettent d'obtenir un solide SiN_xO_y avec une composition voisine, voire correspondant à la composition théorique $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, et ce sans aucune fissuration ni contrainte. Les compositions peuvent être repérées sur le diagramme ternaire Si-N-O (tracé en figure 11), en les comparant selon la stratégie utilisée. Le diagramme est présenté sur la figure 84.

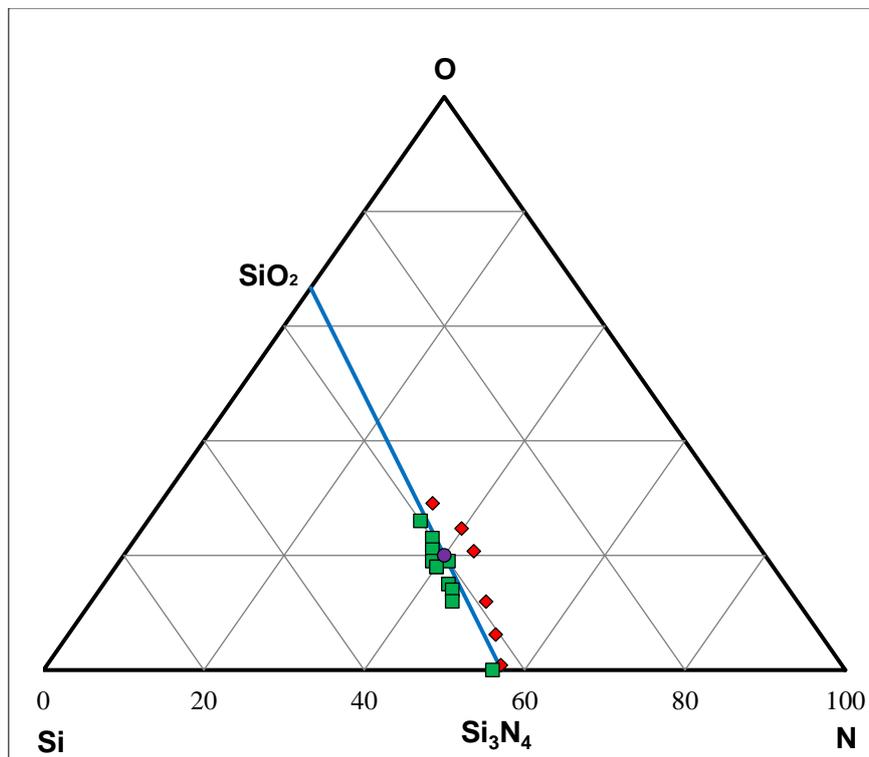


Figure 84 : Diagramme ternaire Si-N-O complété. Les losanges rouges correspondent aux élaborations de la figure 75, fissurés pour les %at O > 12. Les carrés verts correspondent aux élaborations du tableau 10, toutes non-fissurées. L'écart des mesures au quasi-binaire proviennent de la difficulté du choix des références en microsonde, créant des incertitudes importantes sur la mesure de l'azote en particulier.

Conclusion partielle :

Des dépôts d'oxynitride de silicium relativement purs (2%at H), ayant une concentration d'oxygène allant jusqu'à plus de 25%at ont été élaborés en ajoutant du protoxyde d'azote N_2O au mélange initial utilisé, pour des conditions préalablement optimisées pour l'élaboration de nitrure de silicium.

Se limiter à substituer N_2O à l'argon à partir des conditions de départ, produit des dépôts fissurés, certainement par les mêmes mécanismes que pour SiN_x : un piégeage d'hydrogène résiduel provenant d'un intermédiaire de masse élevée, qui est éliminé par la suite sous l'effet de la température. Une proposition de mécanisme simplifié de dépôt a été faite pour expliquer ce phénomène, fondée sur la réapparition d'étapes homogènes en cas de trop grande concentration de protoxyde. Pour éviter cette voie de dépôt, une dilution plus importante des précurseurs et différentes stratégies de remplacement des précurseurs du nitrure de silicium (au lieu des gaz diluants) par le protoxyde ont été testées. Des solides parfaitement lisses, non fissurés et non contraints ont ainsi été obtenus à des températures entre 1100 et 1200°C, avec approximativement la même concentration en oxygène incorporé que les premiers dépôts.

Il serait intéressant de réaliser des mesures XPS complémentaires sur ces nouveaux échantillons pour vérifier si l'environnement chimique du silicium aux hautes concentrations en oxygène est toujours de deux types principaux ($Si_3N_4 + SiO_2$) ou s'il correspond à un réseau SiO_nN_{4-n} homogène.

Conclusion du chapitre III :

Différents dépôts de nitrure et d'oxynitrure de silicium ont été élaborés par CVD. Les conditions d'élaboration ont permis d'obtenir des solides de compositions chimiques variées, allant du nitrure de silicium pur et stœchiométrique jusqu'à des teneurs en oxygène bien supérieures à celles de la sinoïte. D'une manière générale, les dépôts obtenus à haute température, basse pression et haut taux de dilution, qui sont des conditions favorisant plutôt les réactions de type hétérogène, étaient moins contraints, meilleurs mécaniquement, plus purs et plus denses que les autres.

La seconde partie du travail a consisté à tester un certain nombre de ces dépôts en traitement thermique à 1450°C et leur résistance à l'attaque par le silicium liquide. Les solides les plus prometteurs étant ces nitrures et oxynitrures élaborés dans des conditions de chimie hétérogène, ce sont en priorité ceux qui ont subi les essais, avec quelques tests d'autres conditions pour en observer les différences.

Une référence et 12 dépôts ont ainsi été sollicités, séparés en 3 gammes de température d'élaboration (1000, 1100, 1200°C). Dans chaque gamme, un nitrure et trois oxynitrures de compositions différentes sont représentés. En complément, un dépôt de nitrure (fissuré) élaboré à 800°C et un autre (cristallisé) élaboré à 1300°C ont aussi été soumis aux différents tests.

IV Tests en vue de l'application

IV.1 Résistance à l'étape de MI

L'étape d'infiltration liquide (Melt Infiltration : MI ou de Reactive Melt Infiltration : RMI) que le composite éventuellement revêtu du dépôt protecteur d'(oxy)nitrure de silicium doit subir est obligatoirement conduite au-dessus de la température de fusion du composé infiltrant. Le silicium pur devenant liquide à 1415°C, son emploi pour la MI impose que le composite puisse supporter au minimum un simple passage à une température supérieure durant plusieurs dizaines de minutes. Pour bien dissocier les effets de la seule température de ceux du silicium liquide, le premier test effectué sur les dépôts est un traitement thermique sous atmosphère inerte (1 atm d'argon), avec des vitesses de montée et de descente en température de 20°C/min et 50°C/min respectivement et un palier de 30 minutes à 1450°C. La stabilité thermique des dépôts est déterminée par observation morphologique de la surface au MO (et éventuellement au MEB) puis micro-spectroscopie Raman pour repérer les phases cristallisées à l'échelle micrométrique.

Les dépôts étant destinés à être en contact direct avec le silicium, un essai de mouillage par la méthode de la goutte posée a également été conduit. Le cycle en température est plus rapide (100°C/min en montée, 200°C/min en descente) que pour le traitement thermique, le palier isotherme restant identique (30 minutes à 1450°C sous 1 atm d'argon).

De façon exceptionnelle, un des dépôts (le G-1000-a) a une épaisseur de 3 µm, alors que la totalité des autres matériaux testés ont 1 µm d'épaisseur. Idéalement, les dépôts devraient être les plus épais possibles (10-20 µm) sur ces échantillons modèles pour juger avec certitude des interactions avec le silicium liquide et conclure sur la capacité du film à protéger le substrat de SiC sous-jacent. Cependant, les vitesses de dépôt étant pour certaines conditions extrêmement faibles, l'obtention de telles épaisseurs n'a pas été possible techniquement. Ces raisons ajoutées à la recherche d'épaisseurs comparables (par exemple pour la mesure des contraintes par spectroscopie Raman) ainsi que de conditions proches de l'application (quelques microns au maximum dans le composite), ont conduit à se limiter à des revêtements de 1 µm d'épaisseur pour chaque condition. Le dépôt G-1000-a, de nitrure de silicium

amorphe ayant servi de référence durant une grande partie de ces travaux est l'un des seuls à avoir fait l'objet d'une élaboration de longue durée malgré son épaisseur de dépôt importante, il a été comparé aux autres matériaux pour visualiser les phénomènes susceptibles de dégrader la couche. La figure 85 récapitule schématiquement cette procédure.

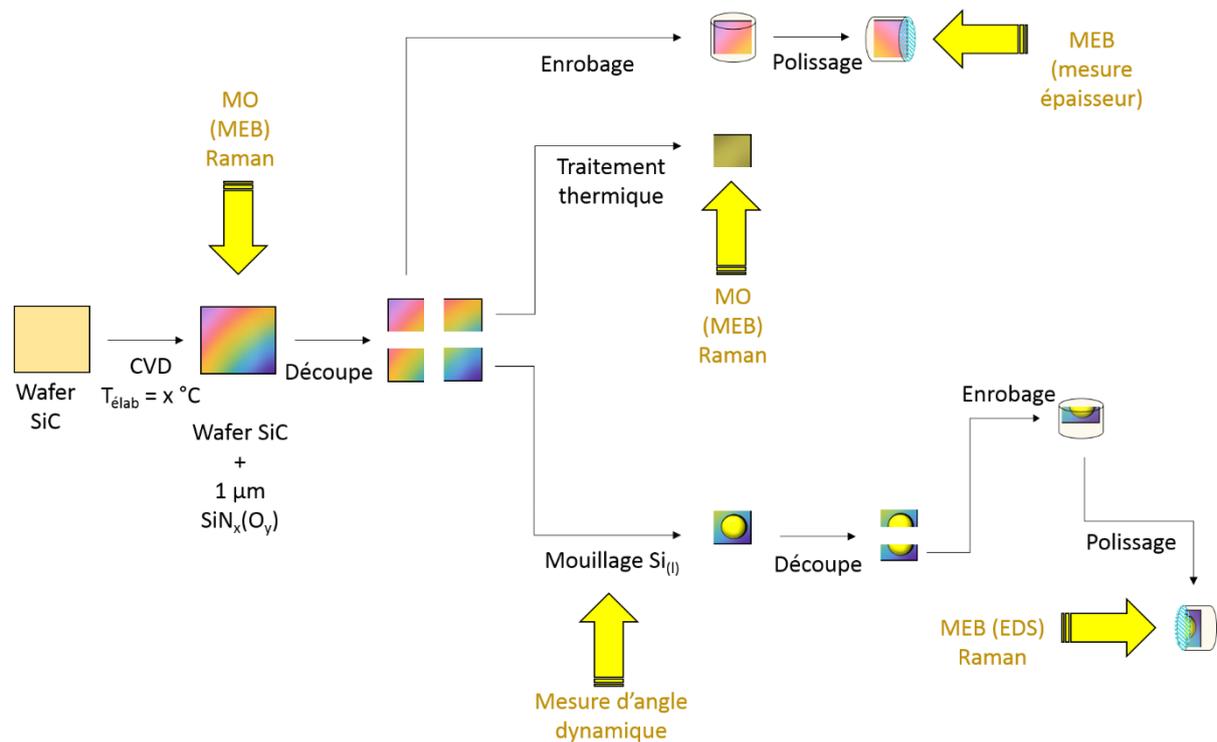


Figure 85 : Procédure de caractérisation des dépôts en vue de leur utilisation pour l'étape de MI ou RMI au silicium liquide.

IV.1.a Référence SiC

Les substrats initialement employés pour les tests à hautes températures étaient des morceaux de carbone graphitique polis. Lors du traitement thermique à 1450°C une réaction a été observée entre la fine couche de nitrure de silicium et le carbone sous-jacent, conduisant à un dégagement de N_2 et la formation carbure de silicium. Cette réaction, prévisible thermodynamiquement, s'est trouvée accélérée par l'absence d'azote dans l'atmosphère du four de traitement, facilitant le départ de N_2 et la réaction entre Si et C.

Pour éviter cette dégradation liée à une incompatibilité chimique entre dépôt et substrat, des substrats de carbure de silicium de haute pureté élaboré par CVD ont

été utilisés. Une image de leur surface au microscope optique est montrée en figure 86.

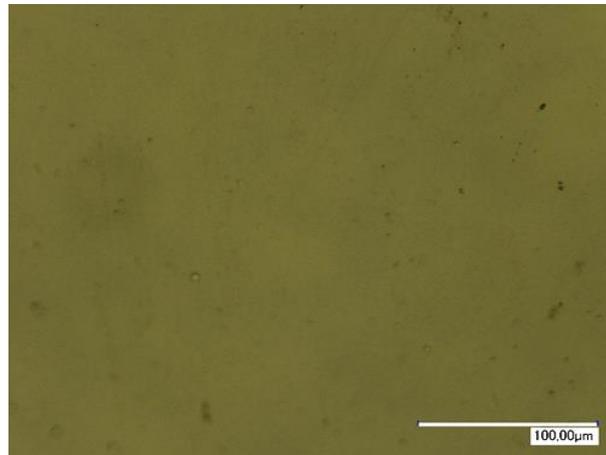


Figure 86 : Image MO d'un wafer de SiC nu

La surface des substrats nus, préalablement polie, est parfaitement lisse, ce qui permettra de bien repérer d'éventuelles fissures dans les dépôts. Ce substrat sert de référence dans l'analyse des tests présentés en figure 85. Il a donc subi à l'état brut le même traitement thermique à 1450°C et le même essai de mouillage par le silicium liquide que les autres échantillons avec revêtement. Son état de surface après traitement thermique est donné par la figure 87.

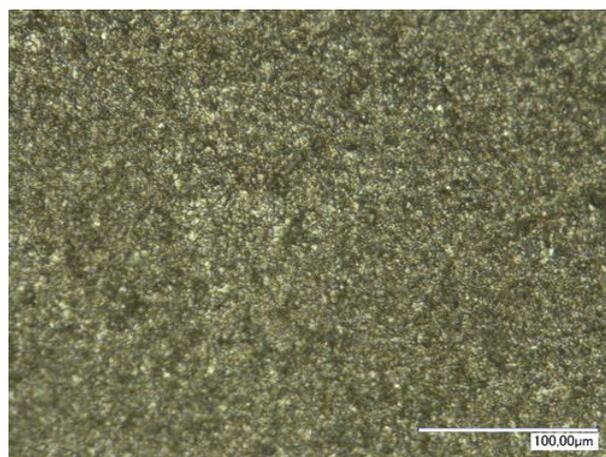


Figure 87 : Image MO du wafer de SiC après traitement à 1450°C pendant 30 minutes

La surface est plus rugueuse après le traitement thermique, ce qui est certainement dû à une recristallisation de la surface, avec un réarrangement du

sommet des colonnes de SiC de ce matériau fortement texturé suivant la direction (111).

Le substrat nu a également été testé par la méthode de la goutte posée. L'évolution de l'angle de mouillage que forme la goutte de silicium sur la surface en fonction du temps lors du palier de température, est reporté sur la figure 88.

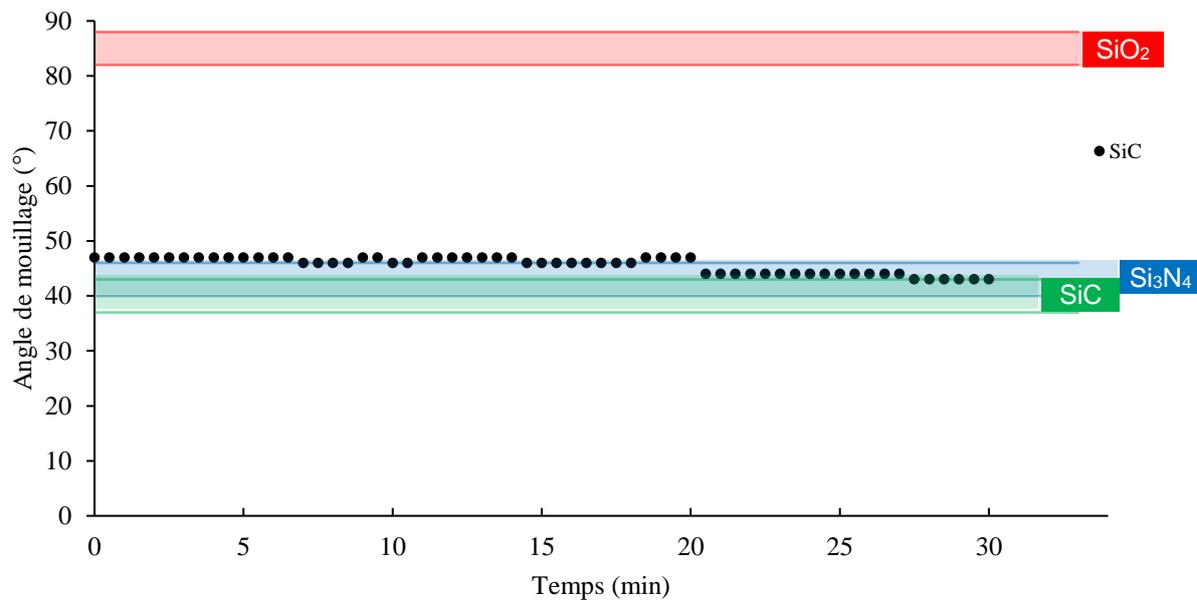


Figure 88 : Angle de mouillage dynamique sur le substrat de SiC déterminé par mesure sur image. Les valeurs théoriques des angles de mouillage du silicium sur SiC, Si₃N₄ et SiO₂ sont aussi données à titre indicatif

L'angle de mouillage mesuré varie peu au cours de l'expérience, indiquant qu'il ne s'agit probablement pas d'un mouillage réactif. De plus la valeur proche de 40° obtenue correspond à celle attendue par la littérature, la méthode employée semble par conséquent fiable. Afin de détecter s'il y a eu une réaction à l'interface Si/SiC, il est nécessaire d'observer une vue en coupe après l'essai (axe de coupe passant au milieu de la goutte). Les clichés MEB de l'interface au niveau du centre de la goutte sont montrés dans la figure 89.

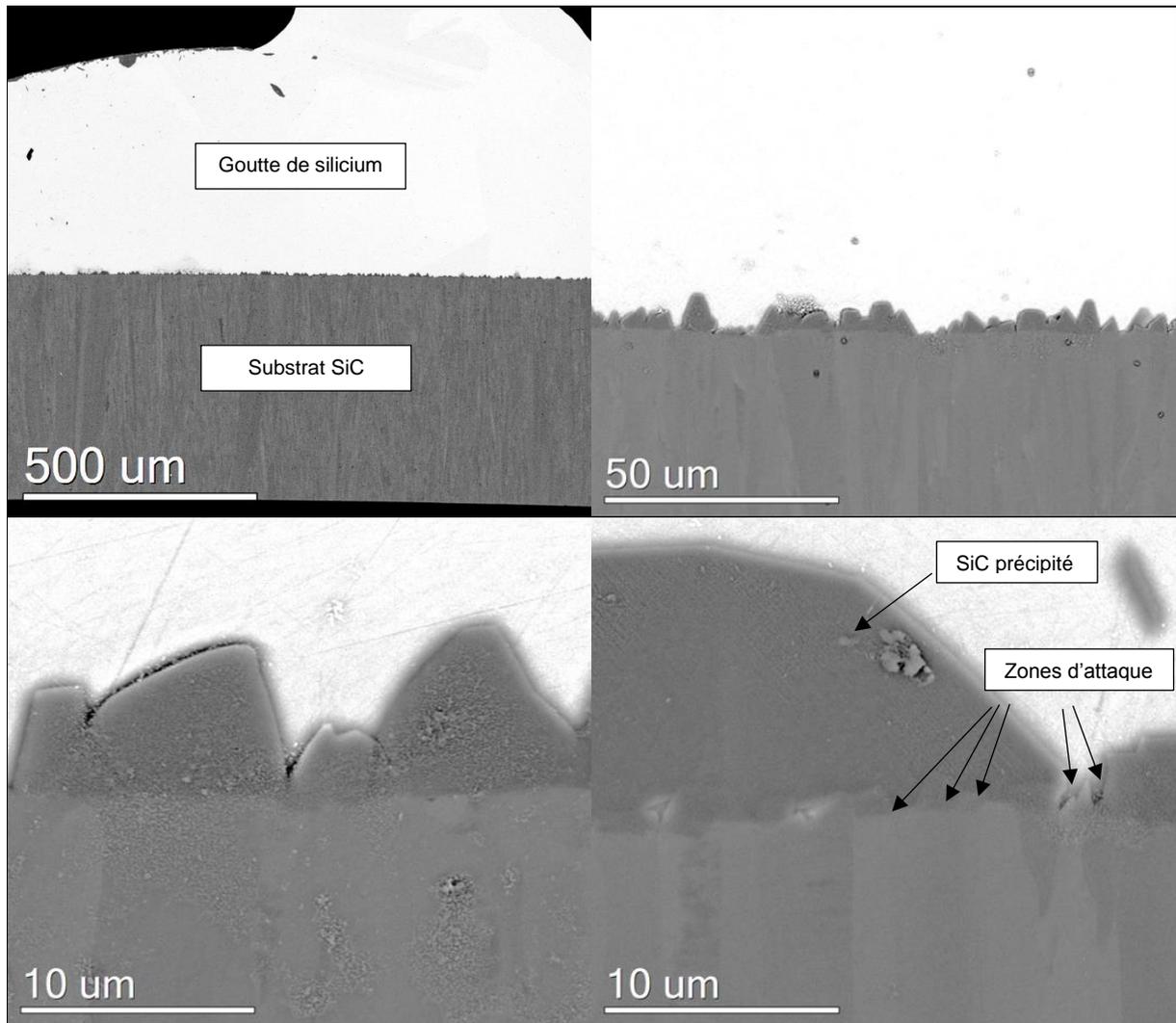


Figure 89 : Clichés MEB-BSED à l'interface Si (haut, clair) / SiC (bas, sombre) après découpe et polissage de la tranche de l'échantillon.

Le silicium (en clair sur la figure 89) a attaqué la surface du wafer, qui était parfaitement lisse avant le traitement. Une rugosité est désormais visible sur les clichés MEB, repérable à grandissements importants. Une partie de SiC dissous a re-précipité sous forme de gros cristaux à l'interface entre le liquide et le substrat. Même si la solubilité du carbone dans le silicium liquide est faible, la vitesse de diffusion est suffisamment rapide pour conduire à la formation de structures anguleuses de SiC de quelques dizaines de microns. Les cristaux se sont vraisemblablement formés au cours du palier, à partir des surfaces de SiC disponibles à l'interface, mais ils ont également pu apparaître au refroidissement, du fait de gradients thermiques éventuels dans l'échantillon. Pour confirmer l'une ou l'autre hypothèse, le silicium pourrait être retiré avant le refroidissement, en utilisant un dispositif pour le drainer alors qu'il est encore liquide [191].

Malgré la morphologie rugueuse, l'attaque du substrat de carbure de silicium est assez peu prononcée. Elle se manifeste par une conséquence indirecte, la re-précipitation, plutôt que par une épaisseur de dégradation, qui serait plus aisément mesurable. Même en cas d'infiltration du silicium sous une couche protectrice d'(oxy)nitrure de silicium, le caractère protecteur de cette couche sera donc difficile à évaluer, simplement par une évolution du substrat de SiC sous-jacent. Ces essais ont plutôt pour but, dans un premier temps, de tester la résistance de la couche en elle-même, déposée sur un substrat plan et globalement stable dans les conditions employées. La notion de véritable protection sera simplement évoquée dans le cas où l'interface entre le wafer de SiC et dépôt resterait parfaitement lisse.

IV.1.b Dépôt élaboré à 800°C

Le premier dépôt testé (nommé G-800) est un nitrure de silicium élaboré à haute pression (1,0 kPa) et basse température (800°C). Sa composition chimique est rappelée dans le tableau 11.

Tableau 11 : Solide de nitrure de silicium testé dans la gamme 800°C

Nom	T (°C)	P (kPa)	Si(%at)	N(%at)	O(%at)	Cl(%at)	H (%at)
G-800	800	1,0	40,1	53,7	1,1	0,1	5

Le solide possède plusieurs pourcents d'hydrogène résiduel qui lui confèrent une faible densité (2,8). Il a de plus été soumis à de très fortes contraintes intrinsèques au cours de son élaboration qui ont fissuré la couche (figure 90). Il s'agit d'un dépôt qui ne présente donc pas a priori des caractéristiques intéressantes pour l'application. Il a été soumis à ces tests en vue de le comparer aux autres matériaux élaborés dans des conditions différentes.

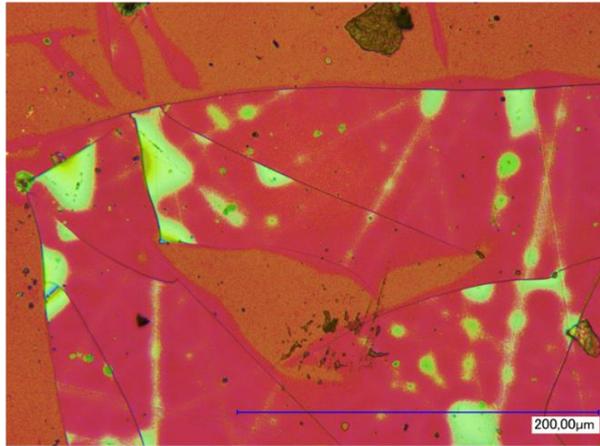


Figure 90 : Image MO du dépôt G-800

Le premier essai, un simple traitement thermique à 1450°C, produit l'état de surface montré par la figure 91.

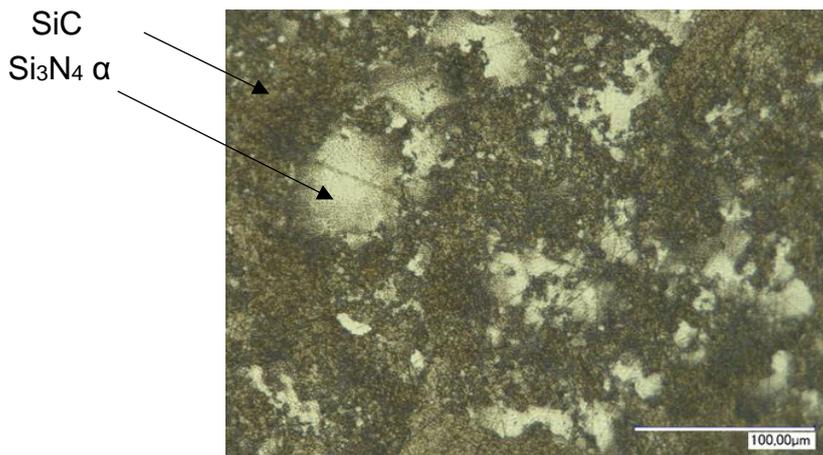


Figure 91 : Image MO du dépôt G-800 après passage à 1450°C pendant 30 minutes

Une destruction de la couche est clairement observée, avec des zones où le substrat de SiC n'est plus recouvert et une cristallisation en îlots épars de Si₃N₄ de type α, détectée par spectroscopie Raman. Le solide n'est donc absolument pas stable dans les conditions du test. D'après la thermodynamique, le nitrure de silicium se trouve en équilibre avec une pression partielle de diazote d'environ 150 Pa à cette température (fig.4). L'atmosphère d'argon étant en permanence renouvelée, l'équilibre n'est pas atteint ce qui alimente le phénomène de dégradation du dépôt. Une façon de stabiliser le nitrure de silicium durant l'essai serait naturellement de maintenir une pression de quelques centaines de pascals de N₂, mais cette atmosphère conduirait

elle-même à la nitruration du silicium liquide dans des conditions de MI. La seule manière de préserver le solide lors d'un traitement sous argon pur serait de limiter la cinétique de dégradation malgré la contrainte de la thermodynamique, de sorte que la couche puisse survivre à la durée de l'étape de MI. A cet égard, un dépôt plus stable, mieux organisé et plus dense (sans hydrogène), voire cristallisé, devrait mieux se comporter au cours de l'essai. L'apparition d'îlots de $\text{Si}_3\text{N}_4 \alpha$ montre en effet que la température favorise la cristallisation du nitrure amorphe pour former la phase cristalline plus stable.

Un traitement de cristallisation sous N_2 après l'élaboration est un moyen d'obtenir la phase $\text{Si}_3\text{N}_4 \alpha$ (préalablement à l'étape de MI). Cependant, lorsque le dépôt G-800 subit un cycle à 1450°C sous une atmosphère de diazote, la cristallisation s'accompagne d'une densification avec élimination de l'hydrogène, qui entraîne une accentuation spectaculaire de l'ouverture des fissures. Ce traitement sera certainement plus adapté pour des dépôts denses et purs après élaboration, c'est-à-dire obtenus à plus haute température.

L'essai de mouillage de la goutte de silicium sur ce dépôt thermiquement instable (sans traitement de cristallisation sous N_2) est présenté en figure 92.

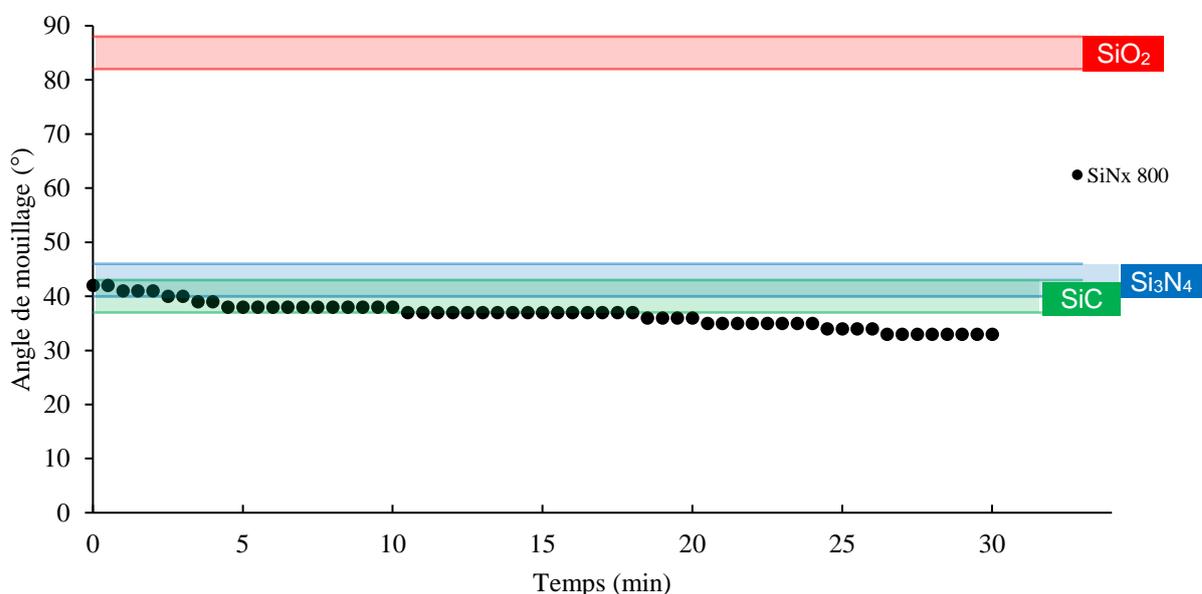


Figure 92 : Angle de mouillage d'une goutte de silicium liquide sur le dépôt G-800

L'angle de mouillage a tendance à diminuer tout au long de l'essai. Le fait que le silicium mouille de plus en plus la surface est certainement à relier à une dégradation

progressive de la couche. Il n'est pas possible de déterminer un moment précis où le dépôt est dégradé au point que le silicium entre en contact avec le carbure. En effet, cela peut se produire à différents instants selon les diverses zones sous la goutte et d'autre part les valeurs théoriques des angles de mouillage du silicium sur SiC et sur Si_3N_4 sont très proches. Enfin, les réactions combinées d'attaque et de dégradation du dépôt au cours du traitement peuvent modifier l'angle observé. Celui-ci finit d'ailleurs par être inférieur aux deux valeurs théoriques, signe que d'autres phénomènes que les simples interactions physico-chimiques sont en jeu.

Après découpe et polissage, l'échantillon observé au MEB (figure 93) révèle bien une destruction complète de la couche et une attaque du substrat de SiC par le silicium liquide.

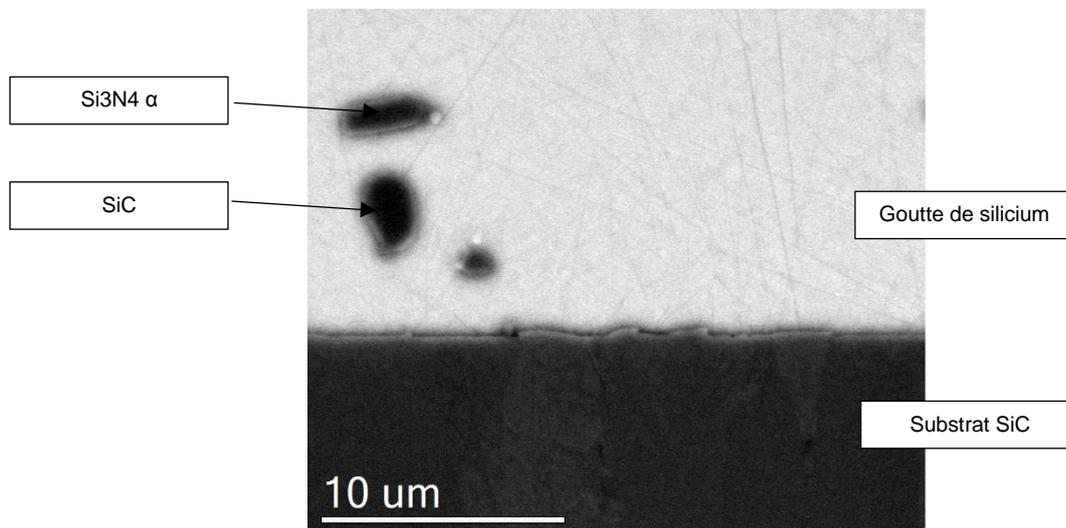


Figure 93 : Cliché MEB à l'interface Si (haut, clair) / G-800 (non visible, entièrement consommée) / SiC (bas) après découpe et polissage de la tranche de l'échantillon.

Toutefois, une différence notable par rapport au mouillage sur SiC seul (fig. 89) est l'absence des gros cristaux anguleux de SiC à l'interface, il est possible que la dissolution de la couche de nitrure ait retardé l'attaque du substrat. L'enrichissement local en azote du silicium à l'interface pourrait avoir modifié la réactivité du liquide ou la solubilité du carbone issu du substrat. La couche étant entièrement consommée, quelques cristaux de nitrure et de carbure de silicium se forment non loin de l'interface lors du refroidissement. Ce revêtement n'est donc pas d'un candidat satisfaisant en tant que barrière de diffusion. Un dépôt non-fissuré, peu contraint après élaboration et suffisamment pur et dense apparaît indispensable pour éviter une dégradation

catastrophique. Une couche sacrificielle pourrait éventuellement jouer un rôle de protection lors de l'élaboration du composite, mais elle ne pourrait pas assurer cette fonction à long terme, lors de la vie du composite en application.

IV.1.c Dépôts élaborés à 1000°C

La seconde gamme de température de dépôt testée regroupe quatre matériaux élaborés à 1000°C. Les caractéristiques de ces solides sont présentées dans le tableau 12.

Tableau 12 : Solides de nitrure et d'oxynitrure de silicium testés dans la gamme 1000°C

Nom	T (°C)	P (kPa)	Si(%at)	N(%at)	O(%at)	Cl(%at)	H (%at)
G-1000-a	1000	0,3	43,6	54,6	0,8	0,1	0,8
G-1000-b	1000	0,3	40,0	52,6	6,2	-	1,2
G-1000-c	1000	0,3	35,4	42,5	20,7	-	(+) <1,8
G-1000-d	1000	0,3	36,9	34	29,1	-	(++) >1,8

Ces solides sont constitués de nitrure de silicium amorphe non fissuré (G-1000-a = cond. 1 fig. 55 et tab. 4) et d'oxynitrures obtenus par substitution progressive de l'argon par le protoxyde d'azote dans la phase gazeuse (G-1000-b = cond. O1, G-1000-c = cond. O3, G-1000-d = cond. O5 fig. 75). Ce changement de composition du gaz avait mené à une transition de mécanisme de dépôt. Ainsi, G-1000-a et G-1000-b, probablement issus de conditions contrôlées par les réactions chimiques hétérogènes, sont non-fissurés et non contraints (fig. 94 a et b), alors que G-1000-c et G-1000-d seraient plutôt le résultat d'une contribution des réactions chimiques en phase homogène. Ces deux derniers dépôts sont respectivement fissurés avec des fissures étroites (fig. 94c) ou plus ouvertes (fig. 94d). D'après les résultats du chapitre précédent, le taux d'hydrogène est supposé augmenter avec l'ajout d'oxygène (le dépôt O4 avec une composition de 23 %at d'oxygène comportant 1,8 %at d'hydrogène résiduel), alors que la densité devrait, elle, logiquement décroître ($d_{G-1000-a} > d_{G-1000-b} > d_{G-1000-c} > d_{G-1000-d}$).

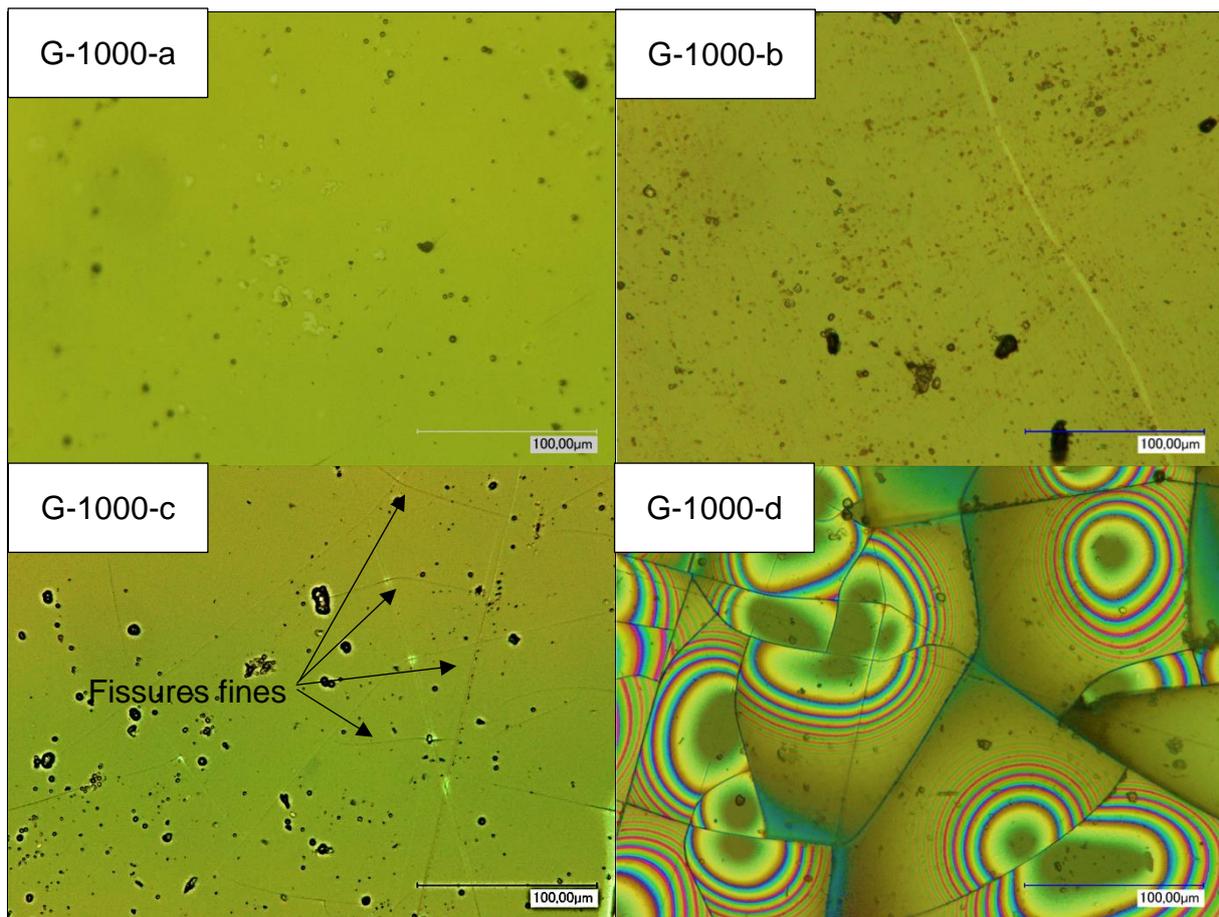


Figure 94 : Images MO de la surface des dépôts (Tab. 12) après élaboration

Les états de surface montrent bien les phénomènes attendus après l'élaboration, à savoir une fissuration de plus en plus importante du dépôt au fur et à mesure que la quantité d'oxygène augmente (fig. 94).

Comme précédemment, ces quatre échantillons ont été traités thermiquement à 1450°C sous argon. Les états de surface sont montrés sur la figure 95.

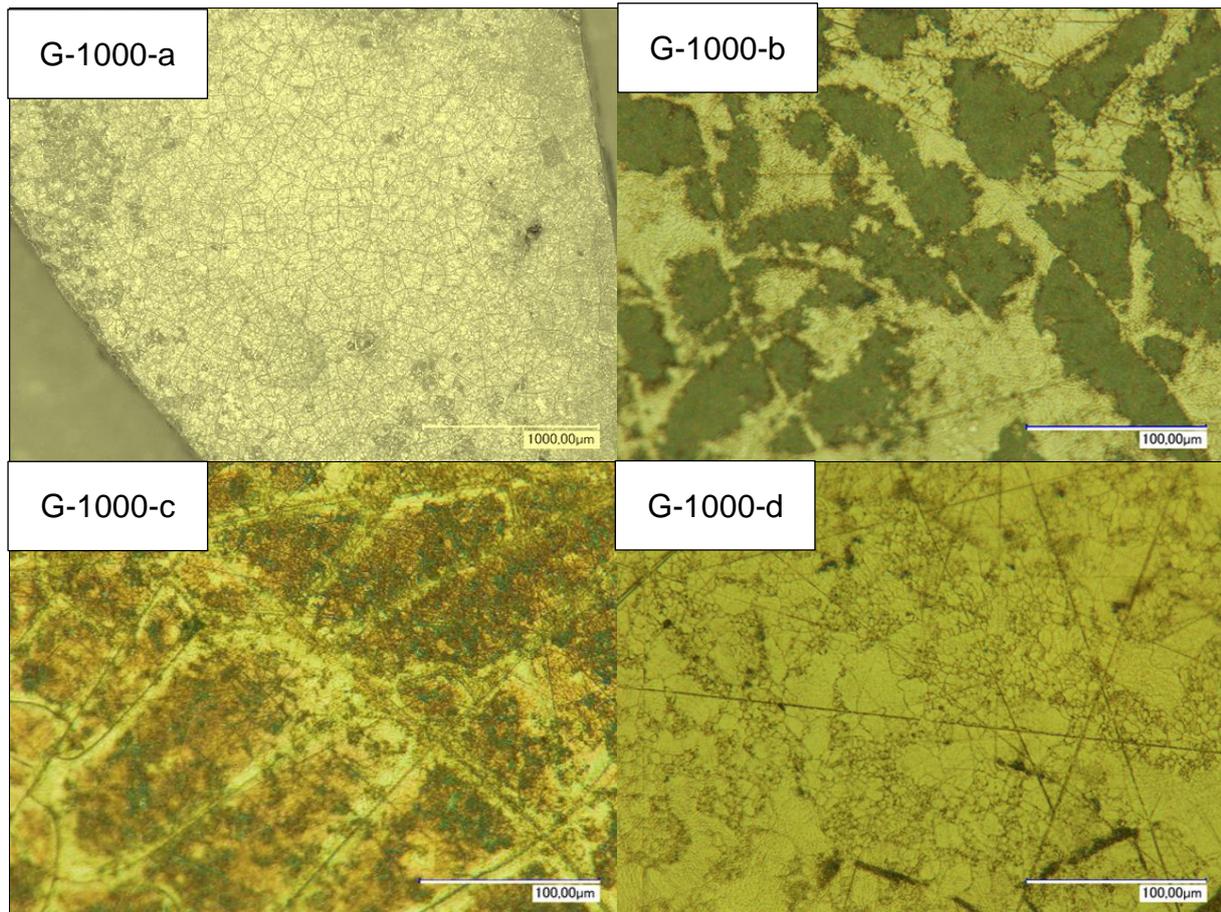


Figure 95 : Images MO de la surface des dépôts (Tab. 12) après passage à 1450°C pendant 30 minutes sous 1 atm d'argon

Après le traitement thermique, on observe pour tous les échantillons une dégradation du dépôt accompagnée d'une fissuration, apparemment suite à une cristallisation totale. En effet, la présence de $\text{Si}_3\text{N}_4 \alpha$ est détectée dans tous les domaines analysés par micro-spectroscopie Raman. Des couleurs différentes apparaissent au microscope optique (G-1000-b fig. 95 en particulier), qui pourraient être dues à des différences d'épaisseurs de dépôt suite à une dégradation préférentielle de certaines zones. Cette hypothèse est confirmée par les intensités relatives des bandes associées à SiC et Si_3N_4 en spectroscopie Raman, dont le ratio est modifié en fonction de la zone analysée. Le dépôt reste globalement recouvrant (pas de mise à nu du substrat sur de larges zones comme pour G-800) même s'il fissure, ce qui constitue une première amélioration par rapport à l'élaboration basse température, et ce, même pour G-1000-d qui était particulièrement fissuré après élaboration. La raison principale qui explique ce meilleur recouvrement est certainement la meilleure organisation structurale qui se traduit macroscopiquement par une densité plus élevée et un taux d'hydrogène dans le dépôt plus faible. En effet,

G-800 comporte presque 5%at d'hydrogène, alors que G-1000-d n'en compte pas plus de 2%at. C'est ici la température d'élaboration plus élevée qui favorise une meilleure organisation locale, quel que soit le mécanisme de dépôt. La cristallisation des dépôts Si-N-O en Si_3N_4 α sous atmosphère inerte indique que l'oxygène des dépôts s'est vraisemblablement volatilisé sous forme de monoxyde de silicium $\text{SiO}(\text{g})$.

L'expérience de la goutte posée de silicium liquide a été réalisée sur chacun des échantillons du tableau 12, les variations d'angles sont repérées dans la figure 96.

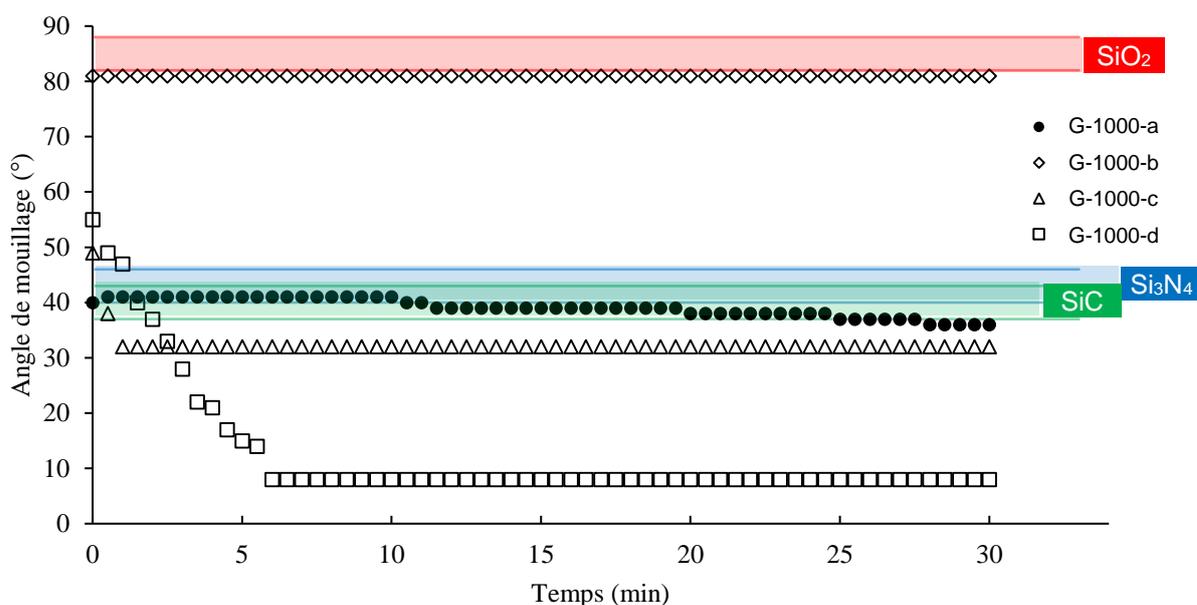


Figure 96 : Angle de mouillage d'une goutte de silicium liquide sur les dépôts G-1000-a (cercles pleins), G-1000-b (losanges), G-1000-c (triangles), G-1000-d (carrés)

L'angle de mouillage varie une nouvelle fois assez peu sur le nitrure de silicium (G-1000-a), restant proche des valeurs de la littérature pour Si_3N_4 et SiC. Le comportement du silicium fondu sur les oxynitrides est par contre radicalement différent. G-1000-c et G-1000-d, les deux dépôts contenant le plus d'oxygène (fissurés après élaboration et supposés issus de réactions chimiques en phase homogène) donnent des angles de mouillage diminuant rapidement au cours des premières minutes de l'expérience. Cela traduit un étalement de la goutte provenant d'interactions chimiques entre le liquide et le dépôt, laissant craindre une attaque importante de celui-ci dès le début de l'essai. L'oxynitride de silicium contenant peu d'oxygène (G-1000-b, issu plutôt d'une chimie hétérogène) produit, lui, un angle de mouillage très élevé, proche de la valeur théorique du silicium sur la silice. Cet angle

ne diminue jamais au cours de l'expérience, comme dans le cas d'une goutte de silicium à la surface d'une couche de SiO_2 stable.

Un bon mouillage est plutôt favorable à l'infiltration du silicium liquide lors du procédé MI, celui-ci accélérant la montée capillaire nécessaire à l'infiltration du renfort fibreux par le silicium. Néanmoins l'évolution durant les premières minutes de l'angle sur G-1000-c et G-1000-d incite à observer l'interface en coupe afin de vérifier une éventuelle dégradation. G-1000-b pourrait, lui, présenter un caractère protecteur, mais un angle de mouillage trop élevé risque d'être préjudiciable à une bonne infiltration du silicium dans le composite par MI. Des stratégies pour abaisser significativement l'angle de mouillage (par exemple par application d'une couche de carbone réactive à la surface) pourraient être souhaitables en cas d'emploi de ce dépôt. Les clichés MEB des coupes transverses des interfaces sont donnés dans la figure 97.

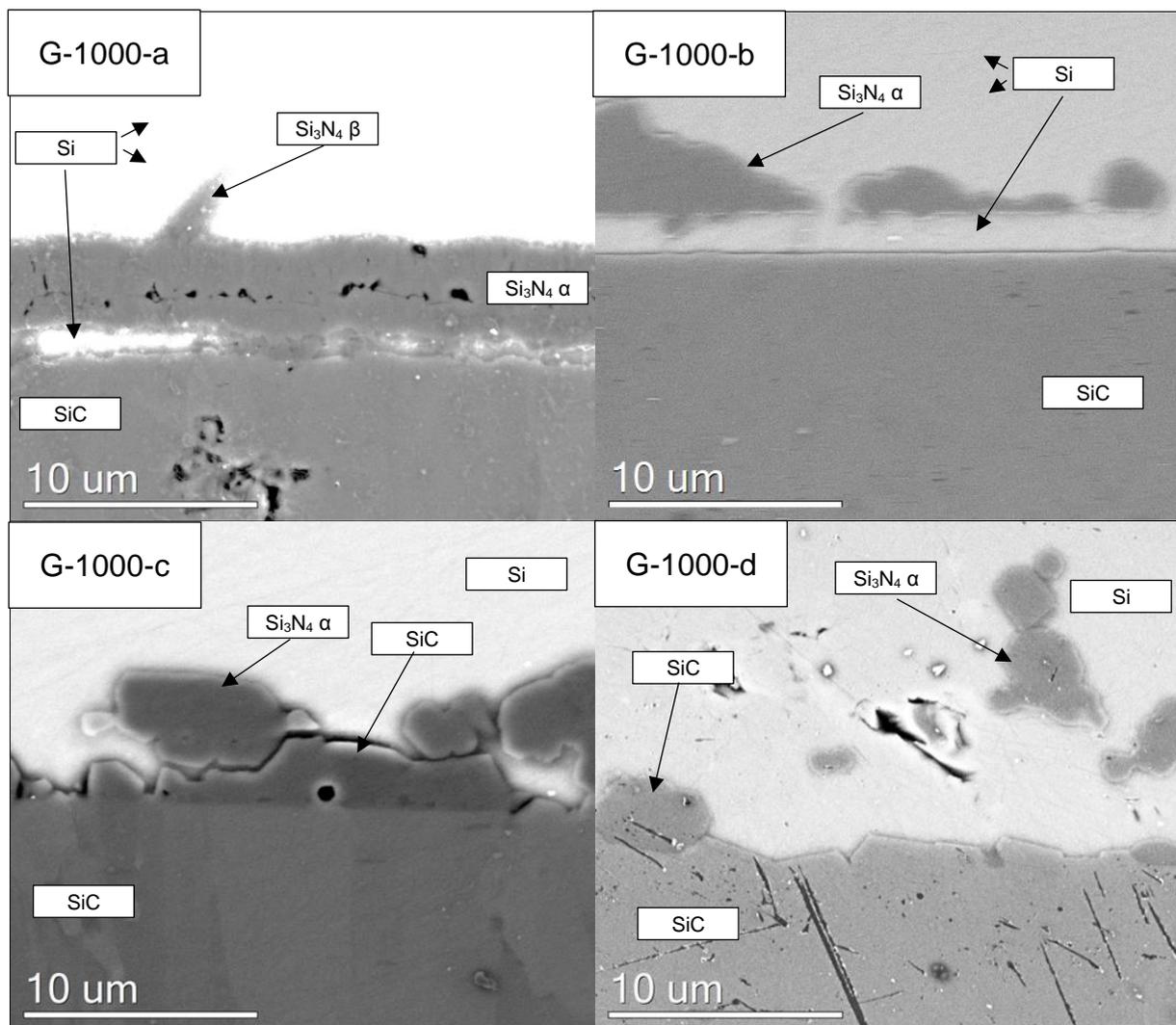


Figure 97 : Cliché MEB à l'interface Si (haut, clair) / G-1000-x / SiC (bas) après découpe et polissage de la tranche de l'échantillon.

La couche de nitrure de silicium (G-1000-a) se craquelle en cristallisant sous forme α , ce qui crée des chemins permettant au silicium de la traverser et d'attaquer le substrat SiC. Le dépôt lui-même semble peu attaqué. Malgré sa cristallisation il reste relativement stable. Quelques cristaux de la forme β croissent à sa surface, ce qui est un comportement typique du nitrure de silicium en présence d'une phase liquide (celle-ci aidant à la dissolution et la recristallisation sous la forme la plus stable thermodynamiquement [51]). Ces cristaux restant rares, cela suggère que la couche de Si_3N_4 cristallisé α est peu dissoute au cours des 30 minutes de l'essai.

Ces résultats permettent de tirer deux conclusions sur la recherche d'un dépôt de nitrure de silicium réellement protecteur :

- . (i) il faut éviter que le dépôt cristallise pour ne pas créer de fissuration permettant au silicium de le traverser, par exemple en déposant un matériau amorphe plus 'stable' à haute température, en ajoutant un élément comme l'oxygène pour stabiliser la forme amorphe, ou en utilisant un alliage de silicium à plus bas point de fusion pour abaisser la température de la MI ;
- . (ii) il faut pré-cristalliser le dépôt de façon contrôlée pour limiter ou éliminer la fissuration, en le déposant directement à l'état cristallisé, en recherchant un traitement post-élaboration 'doux' sous N_2 , pour cristalliser un dépôt déjà suffisamment dense et ne pas introduire trop de contraintes dans la couche.

Les dépôts G-1000-c et G-1000-d sont quant à eux complètement détruits. Leur fissuration après élaboration a certainement permis un accès très rapide du silicium au travers de la couche, ce qui a accéléré sa dégradation. Ces dépôts sont chimiquement instables, comme l'ont montré les traitements thermiques. Au contact du silicium, l'oxygène est rapidement éliminé (comme le montre l'évolution de l'angle de mouillage), mais également l'azote, puisque l'intégralité du dépôt a été consommée. Il en résulte une attaque du substrat, quasiment comparable à celle observée en absence de la couche, conduisant dans les deux cas à une recristallisation de SiC localement à l'interface (G-1000-c fig. 97c vs fig. 89). Pour le dépôt le plus riche en oxygène, l'attaque est encore plus marquée que sans le revêtement (G-1000-d fig. 97d vs fig. 89). Malgré le faible nombre de cristaux de SiC à l'interface avec le silicium, cette dernière est très rugueuse, ce qui témoigne manifestement d'une dégradation importante du substrat. Il semble que la présence d'oxygène provenant du dépôt ait dans ce cas facilité le transport de carbone dans le

silicium vers l'extérieur, possiblement via la formation d'espèces gazeuses telles que le monoxyde de silicium ou de carbone.

La dégradation du dépôt oxygéné entraîne la migration rapide de l'oxygène au sein du liquide mais elle est aussi susceptible d'entraîner une dégradation supplémentaire du substrat contenant du carbone. La destruction de l'oxynitride semble donc plus problématique que celle du nitrure. Il paraît donc nécessaire de stabiliser cette structure amorphe ou de rechercher la cristallisation sous la forme de la sinoïte $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ pour réduire sa réactivité avec le silicium et la mobilité des atomes d'oxygène et d'azote à l'interface.

De façon surprenante, le dépôt G-1000-b (fig. 97), qui contient peu d'oxygène et présente tout au long de l'essai un angle de mouillage proche de celui de la silice, a lui aussi disparu au contact du silicium. Cependant, une couche discontinue de nitrure de silicium α est retrouvée 1 μm au-dessus du substrat. Le silicium semble avoir consommé graduellement le film d'oxynitride, l'oxygène étant éliminé de la zone interfaciale alors que l'azote demeure proche de la zone d'attaque, où il cristallise en Si_3N_4 . La valeur de l'angle de mouillage laisse penser que le silicium a pu demeurer au contact d'une couche de silice tout le long du traitement. Celle-ci n'est pourtant pas observable sur la figure 97 peut-être en raison de sa trop faible épaisseur. Il est remarquable que le substrat ne présente aucune trace d'attaque et qu'ainsi aucun cristal de SiC n'a précipité dans le silicium. Il est possible que la fin de l'essai ait coïncidé avec le moment où le silicium a fini de consommer la couche. Cela expliquerait que le substrat n'a pas été attaqué, et que l'angle de mouillage n'a pas diminué. Dans ce cas, si le palier avait duré plus longtemps, le silicium aurait probablement fini par atteindre le substrat, puis s'étaler et provoquer une dégradation superficielle. Pour vérifier cette hypothèse, il faudrait renouveler l'expérience, soit avec un dépôt plus épais afin d'observer une partie de la couche non consommée à l'interface, soit avec un temps d'essai plus long pour observer un éventuel étalement de la goutte. Durant la demi-heure de l'expérience, le dépôt a manifestement joué un rôle de protection sacrificielle efficace (au contraire de G-800 qui réduisait simplement l'attaque du substrat sans la supprimer complètement). Ce résultat implique qu'au cours de la majeure partie de l'essai, le silicium n'a pas été en contact avec le carbure de silicium. La couche n'a donc pas été fissurée, ou très peu. La faible teneur en oxygène a possiblement stabilisé la forme amorphe, comme cela était recherché, au moins durant les premières minutes de l'expérience. Même si après le traitement

thermique sous atmosphère inerte, le dépôt se révèle dégradé (fig. 95b), sa réactivité vis-à-vis du silicium montre une différence de comportement notable avec les autres nuances G-1000.

Pour résumer ces observations, le dépôt de nitrure de silicium amorphe (G-1000-a) fissure en cristallisant, permettant au silicium de le traverser et d'attaquer le substrat de SiC. Le revêtement perd ainsi son caractère protecteur, mais il est peu attaqué par le silicium. Une forme amorphe thermiquement plus stable, voire un dépôt pré-cristallisé pourrait sans doute aboutir à un résultat plus satisfaisant.

Les dépôts d'oxynitrure de silicium contenant beaucoup d'oxygène (G-1000-c et G-1000-d), sont largement pré-fissurés en raison de leur mécanisme de dépôt. Outre le fait que les fissures facilitent l'accès du silicium au substrat, ces revêtements sont totalement détruits en présence du silicium. Il est donc d'autant plus indispensable d'utiliser un dépôt dense et non-contraint lorsque celui-ci contient de l'oxygène, car un 'mauvais' nitrure (G-800) se dégrade sans assurer de rôle protecteur alors qu'un 'mauvais' oxynitrure (G-1000-d) accélère la dégradation du substrat.

L'oxynitrure de silicium contenant peu d'oxygène (G-1000-b) semble, lui, plus stable en présence de silicium. Même s'il a disparu à la fin du test de mouillage, son rôle sacrificiel a retardé efficacement l'attaque du substrat. Le confinement du dépôt par le silicium a probablement limité la décomposition de l'oxynitrure qui se produit normalement sous atmosphère d'argon (avec dégagement de $\text{SiO}_{(g)}$).

Un des intérêts de l'ajout d'oxygène dans le dépôt serait d'obtenir une forme amorphe SiN_xO_y plus stable que le nitrure de silicium. Pour cela, il est nécessaire d'élaborer des solides denses (sans hydrogène résiduel), plus stables thermiquement et toujours sans fissuration après élaboration. C'est en augmentant la température d'élaboration et en se plaçant dans des conditions de dépôt contrôlées par les réactions chimiques hétérogènes (Ratio de Dilution haut, Pression basse) que de tels revêtements sont susceptibles d'être obtenus.

IV.1.d Dépôts élaborés à 1100°C

Un nitrure et trois oxynitrures de silicium ont été élaborés à une température de 1100°C. La phase gazeuse réactive était choisie extrêmement diluée ($RD = 40$) pour les raisons données ci-dessus et les vitesses de dépôt étaient par conséquent relativement faibles ($R \approx 0,1 - 0,5 \mu\text{m/h}$). La composition de ces solides est donnée dans le tableau 13.

Tableau 13 : Solides de nitrure et d'oxynitrure de silicium testés dans la gamme 1100°C

Nom	T (°C)	P (kPa)	Si(%at)	N(%at)	O(%at)
G-1100-a	1100	0,2	44	56	-
G-1100-b	1100	0,2	42	43	15
G-1100-c	1100	0,2	40	41	19
G-1100-d	1100	0,2	40	34	26

Ces échantillons correspondent aux conditions des tableaux 9 et 10, qui permettent d'obtenir des dépôts non fissurés même lorsqu'ils sont riches en oxygène, en substituant le protoxyde d'azote dans la phase gazeuse aux gaz réactifs plutôt qu'à l'argon. Ainsi, les dépôts G-1100-a, G-1100-b, G-1100-c et G-1100-d (Tab. 13) correspondent respectivement aux conditions E1, E4, E2 et E6 (Tab. 10). Les oxynitrures de silicium ont volontairement été élaborés avec beaucoup d'oxygène (15 à 26 %at), afin d'observer l'effet de la densité et de l'organisation du solide sur sa stabilité à haute température. Ces derniers matériaux sont à comparer aux dépôts G-1000-c et G-1000-d, riches en oxygène mais fissurés car contenant de l'hydrogène résiduel. Même si les conditions de dépôt favorisent à priori des solides plus denses et moins hydrogénés, ces derniers n'ont pas pu être analysés par NRA de sorte que la quantité d'hydrogène qu'ils contiennent et la densité ne sont pas connues. Les états de surface des films après élaboration sur substrat de SiC sont montrés sur la figure 98.

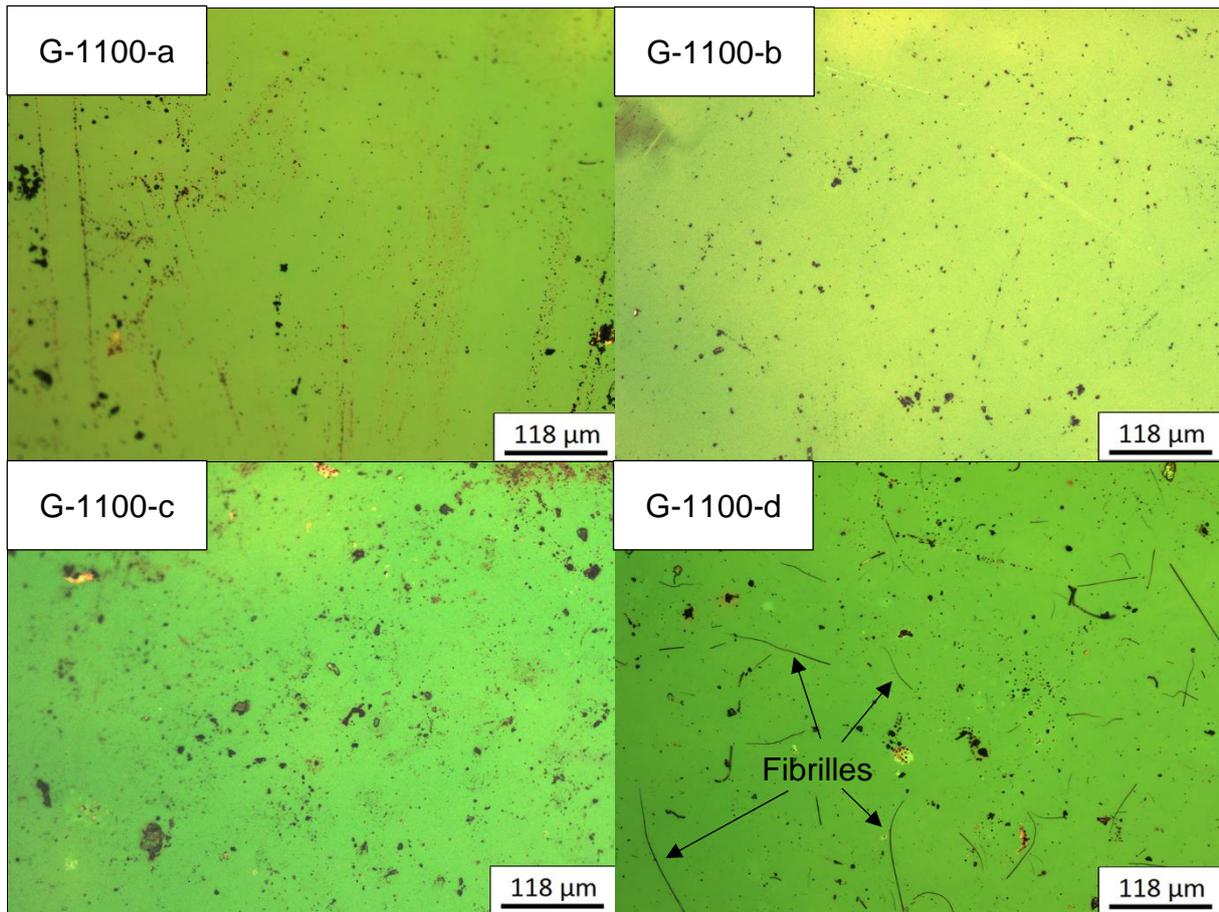


Figure 98 : Images MO de la surface des dépôts (Tab. 13) après élaboration

Comme attendu, aucune fissure n'est repérable sur les différents dépôts, même sur les oxynitrides les plus riches en oxygène. Pour le solide contenant 26%at d'oxygène (G-1100-d), on observe des fibrilles qui semblent pousser à partir de défauts de la surface. Celles-ci n'étaient pas présentes sur les wafers de silicium qui accompagnaient les substrats de SiC dans le réacteur pendant l'élaboration. Il s'agit donc d'un phénomène lié au moins en partie au substrat, qui risque de créer des hétérogénéités, donc des amorces de dégradation lors des différents essais.

Le traitement thermique sous argon à 1450°C a été conduit sur chacun de ces quatre dépôts, leur état de surface vu en microscopie optique après ce passage est montré dans la figure 99.

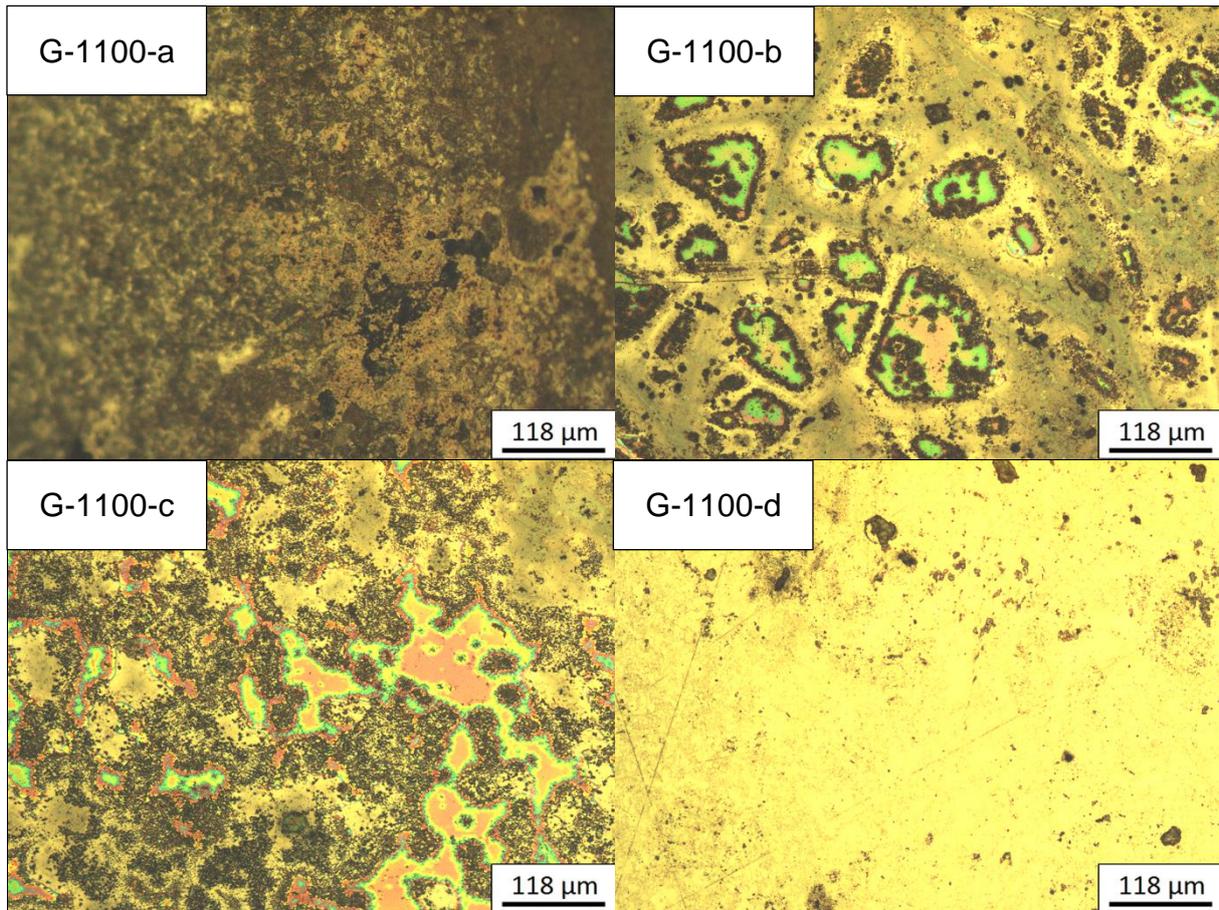


Figure 99 : Images MO de la surface des dépôts (Tab. 13) après passage à 1450°C pendant 30 minutes sous 1 atm d'argon

Contrairement aux dépôts de la génération G-1000, ces films élaborés à plus haute température ne fissurent pas de façon notable, même si des zones de dégradation ou de cristallisation apparaissent sur plusieurs d'entre eux. Le dépôt de nitrure de silicium pur (G-1100-a) cristallise sous forme α en laissant apparaître un aspect finement tacheté, qui pourrait correspondre à une porosité ou une microfissuration à une échelle très fine. Les oxynitrides G-1100-b et G-1100-c, comportant respectivement 15 et 19 %at d'oxygène, présentent un aspect tacheté plus grossièrement avec des zones irisées qui pourraient correspondre à des épaisseurs localement plus faibles du dépôt à ces endroits. Le nitrure de silicium cristallisé α est détecté par spectrométrie Raman, à la surface de l'ensemble du dépôt et non à une zone particulière des dépôts. Enfin, l'oxynitride le plus riche en oxygène (G-1100-d, 26%at O) a un aspect homogène et ne semble pas avoir été dégradé pendant le traitement. Pourtant, la phase Si_3N_4 α est aussi détectée par spectrométrie Raman, signifiant qu'au moins une partie du dépôt a subi une cristallisation. Le microscope optique et la spectrométrie Raman ne suffisent pas à caractériser complètement ces

surfaces, le MEB apporte alors un complément utile à la compréhension. La figure 100 montre ces dépôts en microscopie électronique à un grandissement identique.

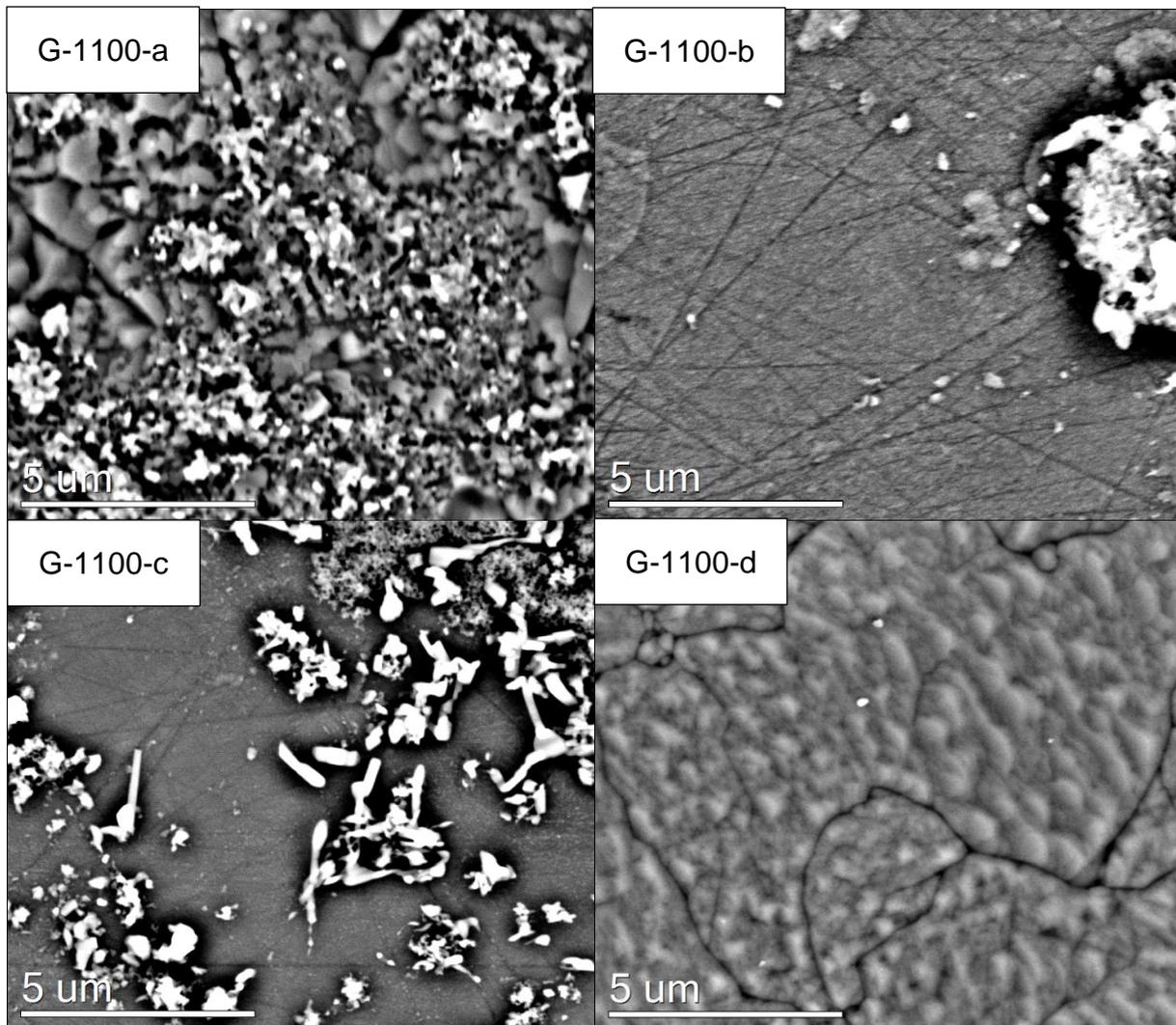


Figure 100 : Clichés MEB de la surface des dépôts (Tab. 13) après traitement à 1450°C pendant 30 minutes sous 1 atm d'argon

Le nitrure de silicium (G-1100-a) traité thermiquement présente une rugosité élevée qui traduit une porosité très importante, ce qui risque d'être problématique pour les tests de résistance au silicium liquide. Cette porosité est imputable à la densification consécutive à la cristallisation de la phase amorphe, même si celle-ci ne semble pas catastrophique pour le dépôt observé aux échelles inférieures (fig. 100). Les dépôts modérément enrichis en oxygène (G-1100-b et G-1100-c) ont eux été nettement dégradés, leur épaisseur étant finalement plus proche de la centaine de nanomètres que du micron initial (conclusion après plusieurs analyses EDS à des tensions d'accélération différentes, de façon à modifier la taille de la poire

d'interaction). Du nitrure de silicium cristallisé est formé en surface et semble se désolidariser du reste du dépôt qui, lui, pourrait encore contenir de l'oxygène (il demeure difficile à quantifier avec cette épaisseur). Le dépôt initialement le plus riche en oxygène (G-1100-d) présente une surface très finement fissurée, mais il reste recouvrant sur la totalité de l'échantillon. Son épaisseur est également faible, il est difficile d'affirmer que la structure contient encore des traces d'oxygène ou qu'il a été entièrement éliminé. Aucun de ces dépôts ne peut donc être considéré comme stable dans les conditions de l'essai, mais leur dégradation est néanmoins plus limitée que celle de dépôts de type G-800 et G-1000.

Le mouillage par le silicium liquide de ces nouveaux solides produit les angles reportés sur la figure 101.

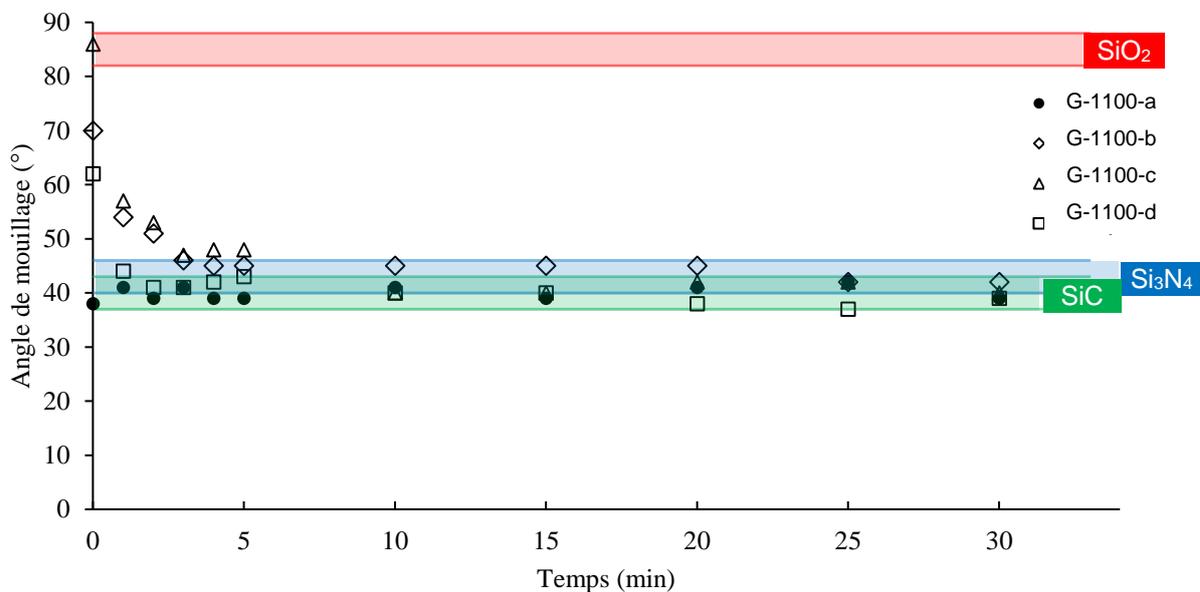


Figure 101 : Angle de mouillage d'une goutte de silicium liquide sur les dépôts G-1100-a (cercles pleins), G-1100-b (losanges), G-1100-c (triangles), G-1100-d (carrés)

Comme pour les dépôts élaborés à 1000°C, le silicium liquide s'étale à la surface des oxynitrures au cours des premières minutes de l'essai, ce qui doit à nouveau correspondre à une destruction progressive de la couche dans chacun des cas. On n'observe cependant pas d'angle de contact inférieur à la valeur théorique du silicium sur SiC, ce qui laisse penser que l'oxygène ne contribue pas à l'attaque du substrat comme précédemment pour G-1000-d. Le profil particulier de G-1000-b (fig. 96), attendu dans le cas d'une couche de silice lentement consommée à l'interface, n'est pas retrouvé ici. Ce comportement semble donc caractéristique de dépôts à faible

taux d'oxygène. Ce résultat peut paraître paradoxal. On pourrait s'attendre au contraire à ce que les dépôts les plus oxygénés soient ceux qui entretiennent une surface proche de celle de la silice pure au fur et à mesure de sa consommation. Cela pourrait être le cas en tout début d'essai (pour G-1100-c par exemple). Cette surface, de caractéristique proche de celle de la silice, serait alors rapidement consommée avec un départ d'oxygène, à l'état gaz ($\text{SiO}_{(g)}$) ou par diffusion à l'état solide dans le silicium. La stabilité dans le temps d'un angle de mouillage élevé et d'une vitesse de dégradation faible pourrait être à relier à un environnement chimique particulier des atomes d'oxygène, par exemple tel que celui identifié dans les couches où cet élément est réparti de façon homogène (pour des teneurs inférieures à 10 %at, typiquement). Cette organisation structurale se distinguerait de celle des matériaux riches en oxygène où la phase amorphe se répartit de façon plus hétérogène en deux corpuscules respectivement riches en nitrure et en oxyde. Pour vérifier ce lien entre structure locale et stabilité chimique, il serait intéressant de pouvoir élaborer des dépôts contenant 3, 6 et 9 %at d'oxygène et à des températures d'élaboration de 1100 ou 1200°C, afin de stabiliser le solide amorphe par rapport à G-1000-b, qui ne résiste pas au traitement thermique à 1450°C.

Après découpe des échantillons au niveau du centre de la goutte, les interfaces avec le silicium sont montrées dans la figure 102, les quatre images étant toujours prises avec le même grandissement au milieu de la zone attaquée.

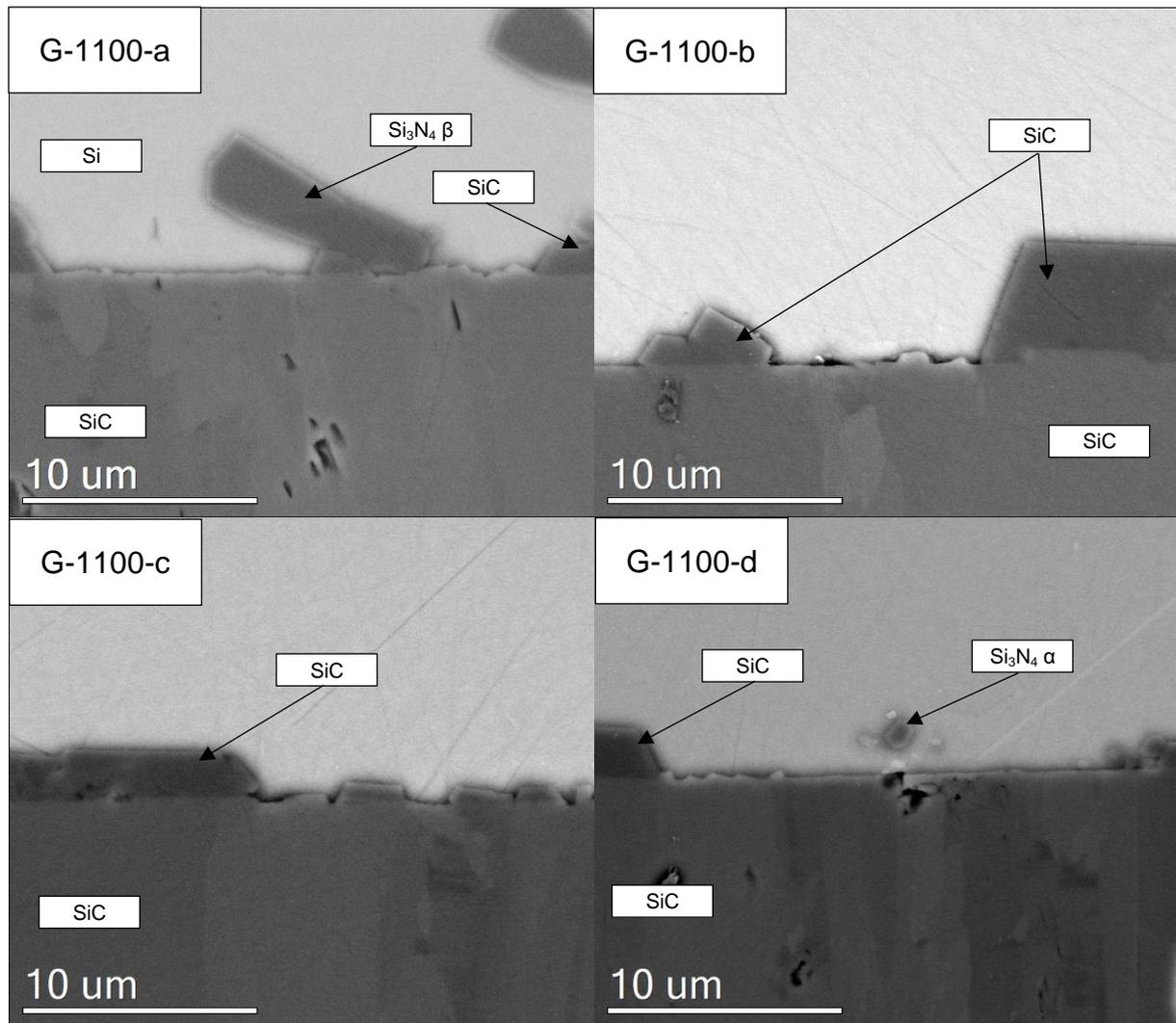


Figure 102 : Cliché MEB à l'interface Si (haut, clair) / G-1100-x / SiC (bas) après découpe et polissage de la tranche de l'échantillon.

Tel qu'attendu suite à l'observation des angles de mouillage, le substrat n'est pas attaqué de manière sévère, comme c'était le cas pour G-1000-c et G-1000-d. En revanche comme le laissaient présager les évolutions des angles de mouillage (figure 102), aucune des couches testées ne se montre résistante à la corrosion par le silicium liquide pendant 30 minutes à 1450°C. Malgré un comportement vis-à-vis du simple traitement thermique (fig. 100) amélioré, avec un phénomène de cristallisation moins pénalisant pour l'intégrité du film, la consommation de la couche par $\text{Si}_{(l)}$ est totale dans chacun des cas. Une nouvelle fois, seul le dépôt de nitrure pur (G-1100-a) conduit à la formation de quelques cristaux de $\text{Si}_3\text{N}_4 \beta$. Ce résultat est à noter puisqu'il va à l'encontre de ce qui a été décrit par les rares travaux sur le contact oxynitrure de silicium / silicium : les auteurs observaient en effet plutôt une formation de $\text{Si}_3\text{N}_4 \beta$

accélérée par rapport au couple Si₃N₄ / Si [51]. Les faibles épaisseurs des couches testées ici pourraient expliquer les différences entre leurs observations et les nôtres.

IV.1.e Dépôts élaborés à 1200°C

Suivant la même procédure que précédemment, quatre nouveaux dépôts avec une température d'élaboration supérieure ont été élaborés, selon les conditions données dans le tableau 14.

Tableau 14 : Température, pression et composition des dépôts de nitrure et d'oxynitrure de silicium testés dans la gamme 1200°C

Nom	T (°C)	P (kPa)	Si(%at)	N(%at)	O(%at)
G-1200-a	1200	0,2	47	53	-
G-1200-b	1200	0,2	43	45	12
G-1200-c	1200	0,2	43	43	14
G-1200-d	1200	0,2	42	39	19

Les conditions d'élaboration sont les mêmes que celles des dépôts de la partie haute température des tableaux 9 et 10 (dépôt G-1200-a élaboré dans la condition E7, G-1200-b dans E10, G-1200-c dans E8 et G-1200-d dans E9). Le taux d'hydrogène résiduel n'a pas été mesuré, mais on peut supposer qu'il est plus faible que pour les gammes G-1000 et G-1100, par analogie avec ce qui est observé à plus basse température. Les états de surface des dépôts sur wafer de SiC sont très satisfaisants après élaboration, c'est-à-dire lisses et non fissurés, comme montré sur la figure 103.

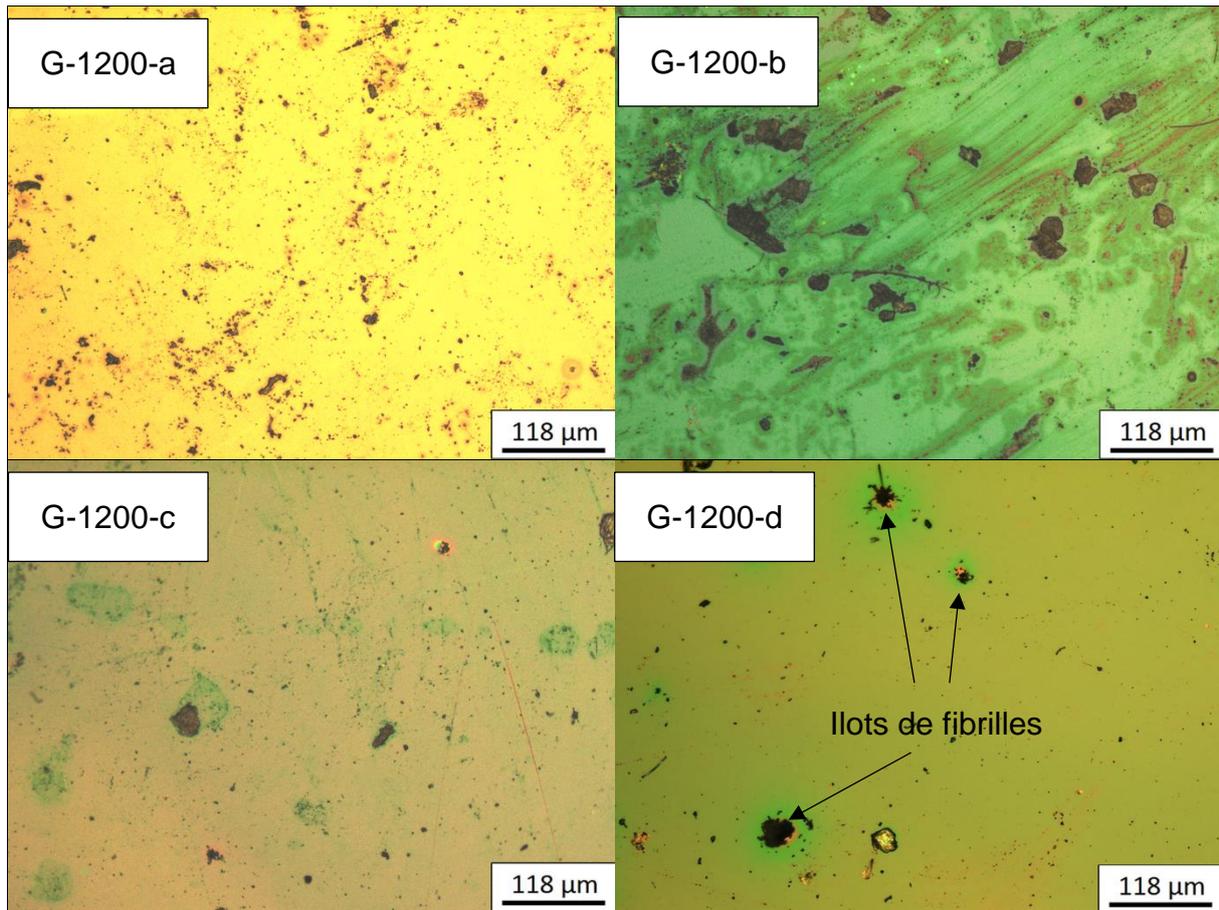


Figure 103 : Images MO de la surface des dépôts (Tab. 14) après élaboration

Comme dans le cas de G-1100-d (fig. 99), la composition la plus riche en oxygène G-1200-d donne lieu à des fibrilles en surface, cette fois-ci rassemblées au sein de petits îlots répartis aléatoirement sur le wafer. Comme à 1100°C, les fibrilles ne sont pas non plus visibles sur les revêtements déposés sur les wafers de silicium placés également dans le réacteur, ce qui confirme que le phénomène est associé au substrat de SiC. Comme cela résulte une nouvelle fois de la condition où la phase gazeuse est la plus riche en protoxyde d'azote, l'apparition de ces défauts pourrait aussi être liée à la réaction d'attaque en phase gazeuse du dépôt constatée aux hautes températures (fig.83). La croissance spontanée de fibrilles d'oxynitride de silicium a en effet été observée à haute température à la surface d'un substrat de SiC à partir d'une phase gazeuse riche en $\text{SiO}_{(g)}$ et NH_3 [192]. Les pointés EDS des îlots ne montrent pas une composition chimique différente de celle du revêtement, du fait que les fibrilles elles-mêmes sont recouvertes de dépôt et l'âme monocristalline est probablement trop fine pour être analysée par cette méthode. Toujours selon le

protocole présenté fig. 85, le traitement thermique à 1450°C de ces dépôts a mené aux états de surface présentés à la figure 104.

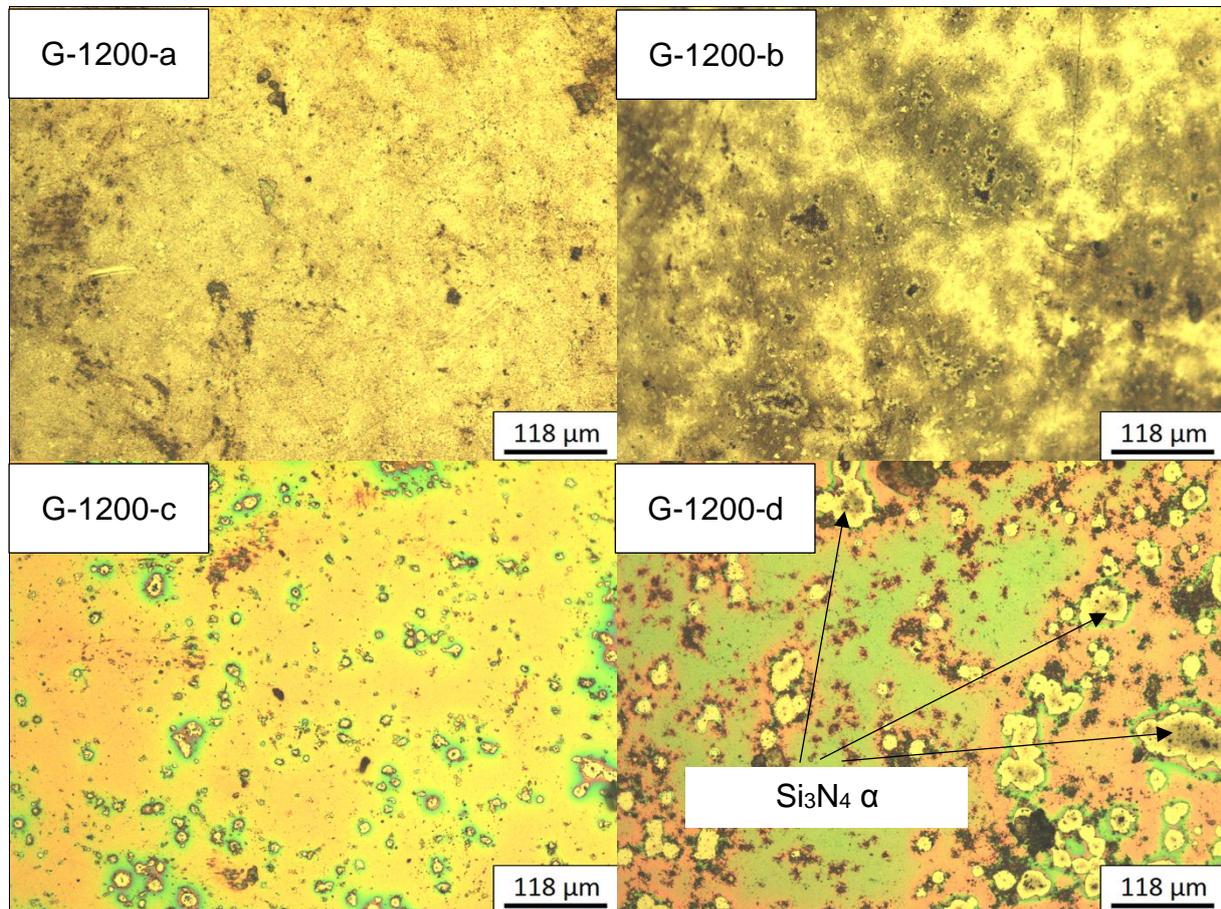


Figure 104 : Images MO de la surface des dépôts (Tab. 14) après passage à 1450°C pendant 30 minutes sous 1 atm d'argon

Comme pour la série élaborée à 1100°C, le dépôt de nitrure de silicium (G-1200-a) cristallise sous la forme α sans que des fissures soient perceptibles à l'échelle du microscope optique. Le dépôt G-1200-b, contenant 12 %at d'oxygène, subit à peu près la même transformation, mais il révèle quelques irrégularités, voire même des cratères, à certains endroits de sa surface. Le départ d'oxygène (détecté par les analyses EDS et Raman) associé à la cristallisation en nitrure de silicium est probablement à l'origine de cette observation. Il est à noter que le composé $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ n'a jamais été obtenu dans aucun échantillon, qu'il soit traité thermiquement ou élaboré à haute température et ce quelle que soit sa teneur en oxygène initiale. Cela montre la difficulté de synthétiser de la sinoïte, le processus de croissance par CVD privilégiant la forme amorphe et la réorganisation structurale la phase $\text{Si}_3\text{N}_4 \alpha$, avec dégagement de SiO(g) .

Les dépôts G-1200-c et G-1200-d, contenant respectivement 14 et 19 %at d'oxygène, ont un comportement différent des deux premiers. G-1200-d cristallise sous la forme α de façon partielle seulement, formant des îlots régulièrement répartis sur la surface qu'il est possible de détecter par spectroscopie Raman. Le reste du dépôt conserve sa forme amorphe, sans fissuration apparente, avec une dégradation partielle par endroits. G-1200-c, contenant 14 %at d'oxygène, ne montre aucun signe de cristallisation, quel que soit l'endroit analysé par spectrométrie Raman à sa surface. Les quelques taches qui sont visibles sur la figure 104 correspondent à des zones où le dépôt est plus fin, car sans doute localement attaqué. Des images à plus fort grandissement des surfaces sont nécessaires pour compléter ces observations. Les clichés MEB des dépôts réalisés selon les conditions du tableau 14 et traités thermiquement à 1450°C sont présentés sur la figure 105.

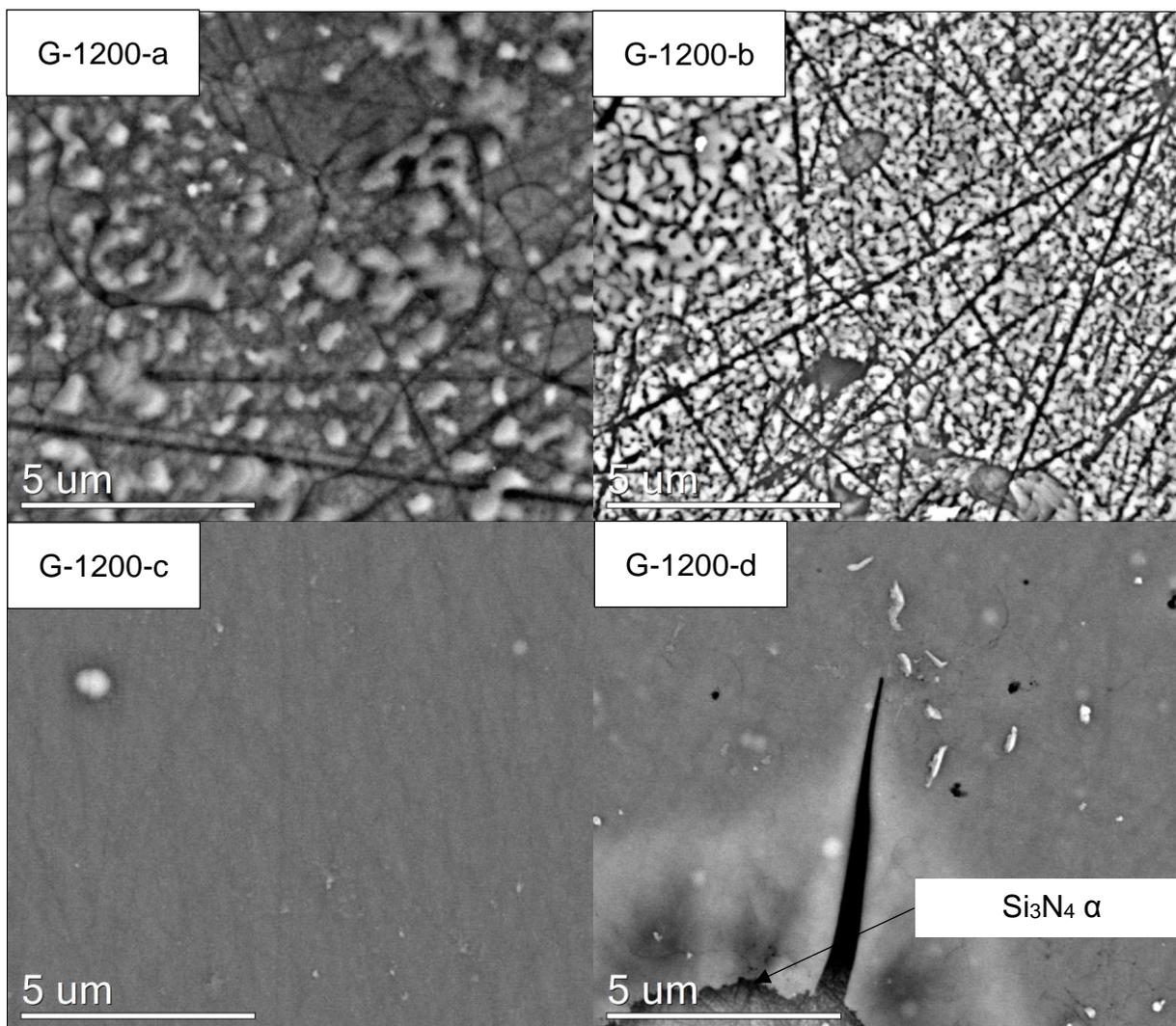


Figure 105 : Clichés MEB de la surface des revêtements déposés à 1200°C (Tab. 14) après passage à 1450°C pendant 30 minutes sous 1 atm d'argon

G-1200-a et G-1200-b se multi-fissent finement suite à la cristallisation, comportement déjà observé pour les dépôts G-1100-a et G-1100-b élaborés à plus basse température. 1200°C n'est donc pas une température suffisante dans ces conditions pour déposer une forme amorphe qui demeure stable lors d'un traitement thermique à 1450°C sous argon.

G-1200-c et G-1200-d sont, par contre, les premiers dépôts à conserver une phase amorphe contenant de l'oxygène et qui reste stable après traitement thermique. L'oxygène, l'azote et le silicium sont en effet détectés par EDS alors qu'aucune phase cristalline n'est mise en évidence par spectroscopie Raman. Pour G-1200-d, cette phase amorphe est discontinue et des îlots de cristallisation de Si_3N_4 sont parsemés sur la surface. Pour le dépôt de composition intermédiaire (14 %at O, G-1200-c) la phase amorphe est continue et recouvrante. Ainsi, un solide contenant une quantité intermédiaire d'oxygène ($12 < \% \text{at O} < 19$), élaboré à haute température et dans des conditions de pression et de débit qui favorisent la chimie hétérogène, est susceptible de supporter une température de 1450°C sous une atmosphère d'argon durant plusieurs dizaines de minutes, ce qui est un comportement très prometteur pour l'application.

Cette stabilité thermique est à relier à la température d'élaboration plus élevée, la même composition chimique étant à peu près la même que celle de G-1100-b (15%at O) élaboré à 1100°C, qui lui n'est pas stable. Celle-ci doit favoriser la pureté des dépôts (pas d'hydrogène, qui risque de s'éliminer lors du traitement thermique et une structure locale plus dense, bien qu'amorphe). Le pourcentage d'oxygène introduit semble être l'autre point clé de la stabilité de la forme amorphe. L'oxygène vient perturber le réseau de nitrure en substituant des liaisons Si-O aux liaisons Si-N de façon aléatoire, ce qui interdit l'organisation cristalline à plus grande échelle du nitrure ou de l'oxynitrure de silicium.

Lorsque la quantité d'oxygène dans la structure est faible (G-1200-b), cet élément est rapidement éliminé sous forme $\text{SiO}_{(g)}$ et la cristallisation de $\text{Si}_3\text{N}_4 \alpha$ se produit. Lorsqu'au contraire la teneur en oxygène est très grande (G-1200-d), une ségrégation apparaît au sein de la céramique amorphe, avec une composante riche en oxygène et l'autre riche en azote, la dernière finissant par cristalliser en $\text{Si}_3\text{N}_4 \alpha$. Ce comportement et cette structure sont potentiellement liés aux conditions d'élaboration par CVD, comme on l'a vu plus tôt.

Les quatre revêtements élaborés à 1200°C ont subi le test de mouillage par le silicium liquide, les résultats sont présentés sur la figure 106.

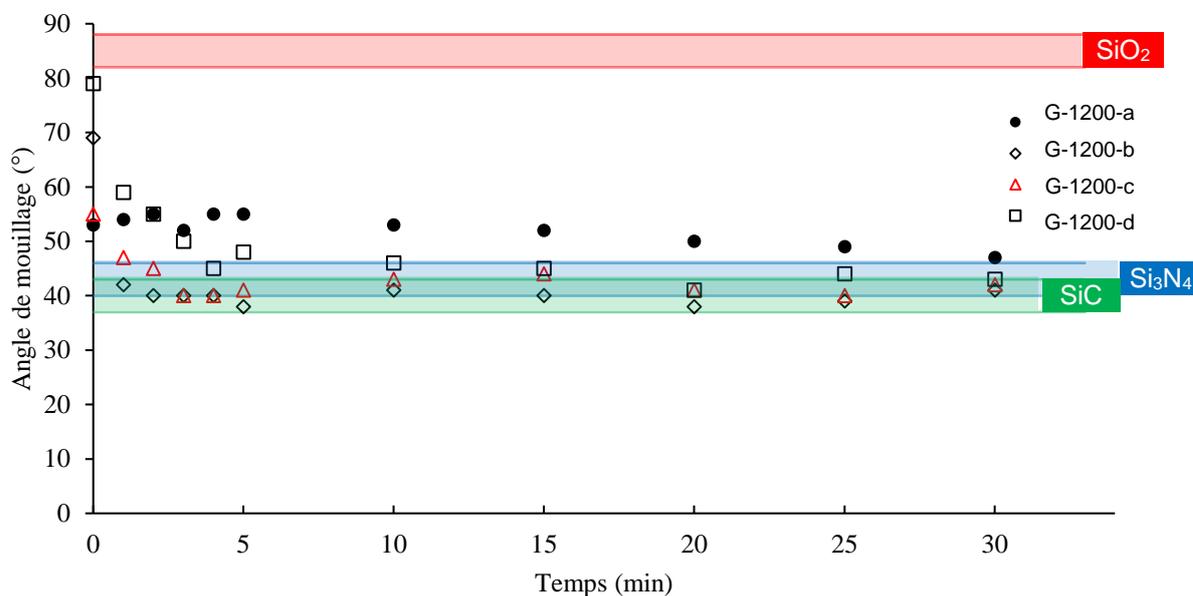


Figure 106 : Angle de mouillage d'une goutte de silicium liquide sur les dépôts G-1200-a (cercles pleins), G-1200-b (losanges), G-1200-c (triangles rouges), G-1200-d (carrés)

L'angle que forme le silicium sur le dépôt de nitrure G-1200-a est légèrement plus élevé que celui attendu sur Si₃N₄ ou sur SiC. Aucun des dépôts élaborés à plus basse température (G-800, G-1000-a, G-1100-a) n'avait montré ce comportement, même si la littérature prévoit une valeur initiale élevée (due à l'oxyde natif du nitrure en surface), avant que celle-ci ne décroisse rapidement lorsque la couche de silice est détruite par le silicium [45]. On observe effectivement une diminution très progressive de l'angle de mouillage pour atteindre une valeur proche de 45° à la fin des 30 minutes. Une analyse XPS couplée à un décapage permettrait d'évaluer l'épaisseur de la couche d'oxyde initiale sur les échantillons. Les valeurs des angles de mouillage mesurées pour les autres dépôts pourraient également être affectées par leur instabilité structurale et de la modification des interactions physico-chimiques à l'interface avec le silicium.

Les trois oxynitrures produisent par contre exactement le même profil en termes d'angle de mouillage que ceux des dépôts de type G-1100 élaborés à 1100°C, à savoir une diminution rapide, sans dépasser la valeur théorique de Si sur SiC. Les conclusions au vu de ces nouvelles mesures sont sensiblement les mêmes que précédemment : une attaque du dépôt a certainement eu lieu, mais le substrat n'a pas

subi de dégradation accélérée par la présence des atomes d'oxygène du dépôt. Il est à noter que le dépôt G-1200-c contenant 14%at d'O, qui restait amorphe et stable lors du traitement thermique (fig. 105), ne montre pas de comportement particulier lors du mouillage (comme le dépôt G-1000-b fig. 96 par exemple, qui se comportait continuellement comme une couche de silice). La seule particularité de ce solide est que l'angle de mouillage initial du silicium (à $t=0$, au début du palier à 1450°C) est plus faible que sur les deux autres oxynitrures ($\approx 55^\circ$ contre 70 et 80° pour G-1200-b et G-1200-d respectivement). Il n'y a peut-être pas dans ce cas pas de formation superficielle de silice du fait que les atomes d'oxygène sont bien intégrés à la structure.

La caractérisation au microscope électronique à balayage de l'interface après découpe et polissage est donnée dans la figure 107.

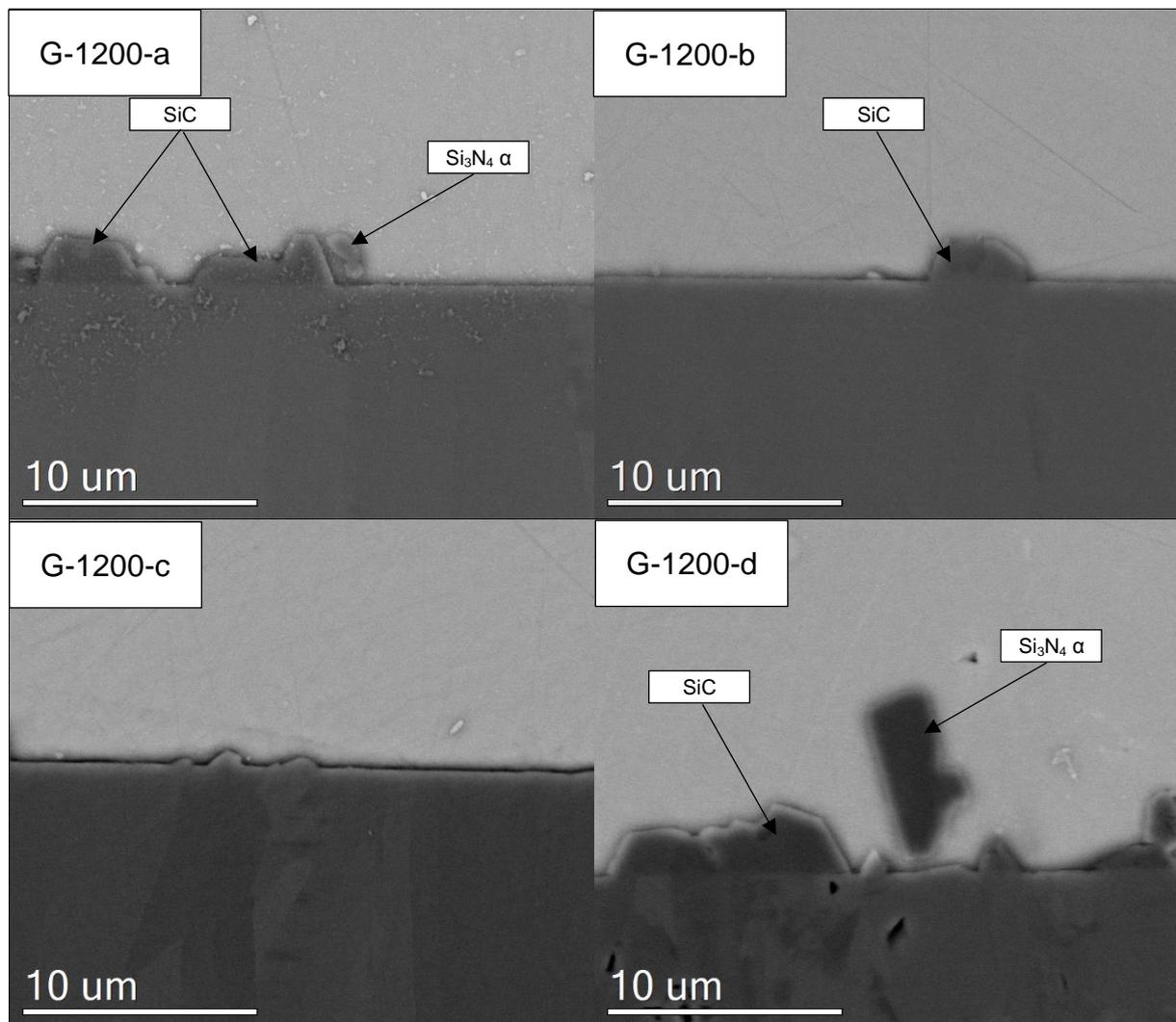


Figure 107 : Cliché MEB à l'interface Si (haut, clair) / G-1200-x / SiC (bas) après découpe et polissage de la tranche de l'échantillon.

Dans le cas du nitrure de silicium (G-1200-a), la destruction de la couche est une nouvelle fois constatée, mais cette fois-ci sans recristallisation de la forme β et avec une très faible attaque du substrat (aucune rugosité de surface aperçue au contraire de G-1100-a fig. 102). La présence de quelques cristaux de SiC à l'interface indique cependant que du carbure de silicium a été dissous par le liquide. La couche sacrificielle n'est donc toujours pas suffisamment protectrice.

G-1200-b présente globalement le même type d'interface, avec une densité moins importante de cristaux de SiC répartis à l'interface avec le substrat. Le dépôt là encore a été entièrement détruit par le traitement, mais il a partiellement joué un rôle de protection sacrificielle. La présence d'oxygène a pu stabiliser, le temps de l'expérience, une forme amorphe et non fissurée qui conduit à une attaque amoindrie.

G-1200-d avec 19%at d'oxygène possède une quantité accrue de cristaux de SiC à l'interface avec le silicium, le substrat étant visiblement attaqué plus sévèrement qu'avec G-1200-a. De gros cristaux de nitrure de silicium sont également présents à proximité de la surface. La couche est instable vis-à-vis du silicium liquide et n'a par conséquent aucun caractère protecteur.

G-1200-c, avec une teneur de 14%at en oxygène et qui conserve son caractère amorphe à 1450°C sous argon, est lui aussi entièrement consommé par le silicium liquide. Par contre, aucun cristal n'est détecté au voisinage du substrat. Seule une légère rugosité de SiC à l'interface indique une très légère attaque par le silicium. La protection sacrificielle semble dans ce cas efficace. On peut supposer que la destruction de la couche s'est faite de manière progressive.

Pour cette série de dépôts G-1200-x, la température d'élaboration du solide (chap. III) atteint ses limites. Pour le solide SiN_x , une température supérieure entraîne la cristallisation de Si_3N_4 α . Pour l'oxynitrure, elle revient à favoriser la réaction d'attaque en phase gazeuse au détriment du dépôt (discutée fig. 81 et 82) et aboutit à des cinétiques beaucoup trop faibles pour être exploitées.

IV.1.f Nitrure de silicium déposé à 1300°C

Le dépôt d'oxynitrure de silicium n'étant pas possible à 1300°C dans les conditions explorées, seul le nitrure de silicium fait l'objet de ces essais. Ce dépôt correspond à la condition d'élaboration T_2 (fig. 87 – tab. 4). Il est composé de 43%at de silicium et 57%at d'azote. Sur wafer de silicium, il présente un état de surface

rugueux et facetté mais homogène, visible sur la figure 63b. Sur le substrat de SiC par contre, l'état de surface est plus hétérogène, comme le montre la figure 108.

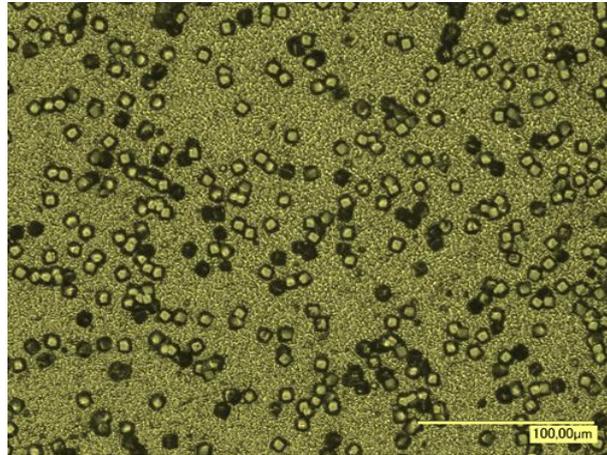


Figure 108 : Image MO de la surface du dépôt (Tab. 15) après élaboration

Si la totalité du dépôt est bien cristallisé sous la forme α comme attendu, un certain nombre de cristaux de taille importante parsèment la surface, ce qui n'est pas observé sur wafer de silicium. Cette microstructure différente résulte vraisemblablement de la nature chimique (présence d'oxyde natif ou d'impuretés) des deux substrats et de phénomènes de nucléation/croissance entrant en compétition.

Le traitement thermique à 1450°C sous argon produit l'état de surface présenté sur la figure 109.

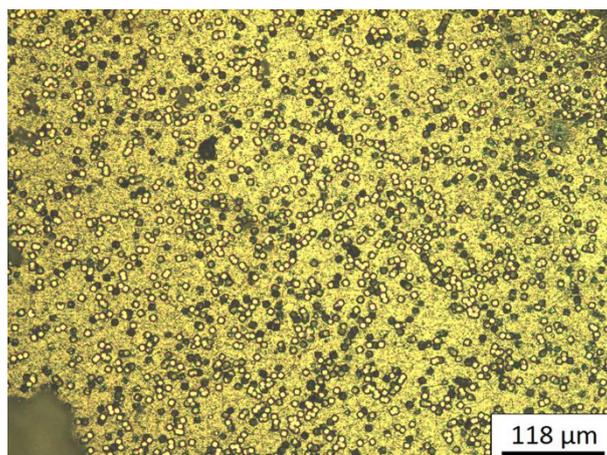


Figure 109 : Image MO de la surface du dépôt G-1300 après traitement à 1450°C pendant 30 minutes sous 1 atm d'argon

On ne note aucune modification visible de la surface, les gros cristaux sont toujours présents et aucune fissuration n'est repérée au microscope optique. Ce résultat était attendu compte tenu que le dépôt était déjà cristallisé après l'élaboration. Une légère densification voire une décomposition partielle du solide (non stable thermodynamiquement dans ces conditions) sont malgré tout susceptibles d'intervenir, mais en comparaison avec les dépôts amorphes G-800, G-1000-a, G-1100-a et G-1200-a, il est logique que cette couche cristalline soit thermiquement plus stable.

Des défauts sont cependant visibles à l'échelle du MEB (fig. 110).

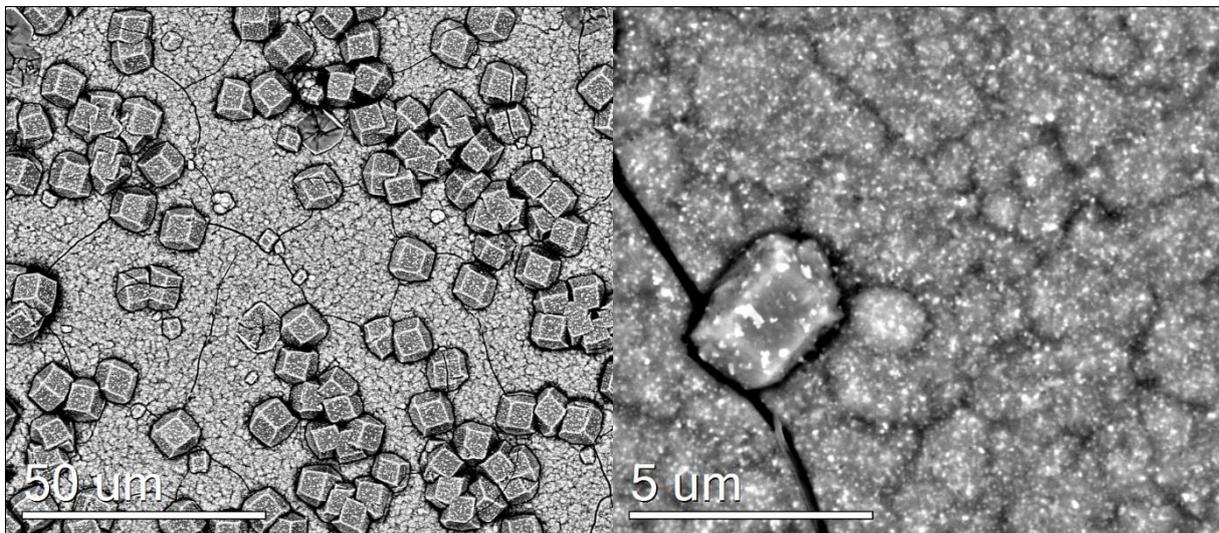


Figure 110 : Cliché MEB de la surface du dépôt G-1300 après traitement à 1450°C pendant 30 minutes sous 1 atm d'argon

Des fissures sont visibles à la surface du dépôt. La fissuration pourrait être la conséquence de la cristallisation d'une partie de la couche encore amorphe après l'élaboration, qui cristallise lors du post-traitement. Une autre explication pourrait être la réorganisation des domaines cristallins suite à la dégradation chimique de certaines zones du dépôt. Ce comportement vis-à-vis du traitement thermique risque d'être problématique pour le rôle de couche de protection vis-à-vis du silicium, le liquide risquant de s'infiltrer dans les fissures. L'essai de la goutte posée a été réalisé sur G-1300, l'évolution de l'angle de mouillage est donnée par la figure 111.

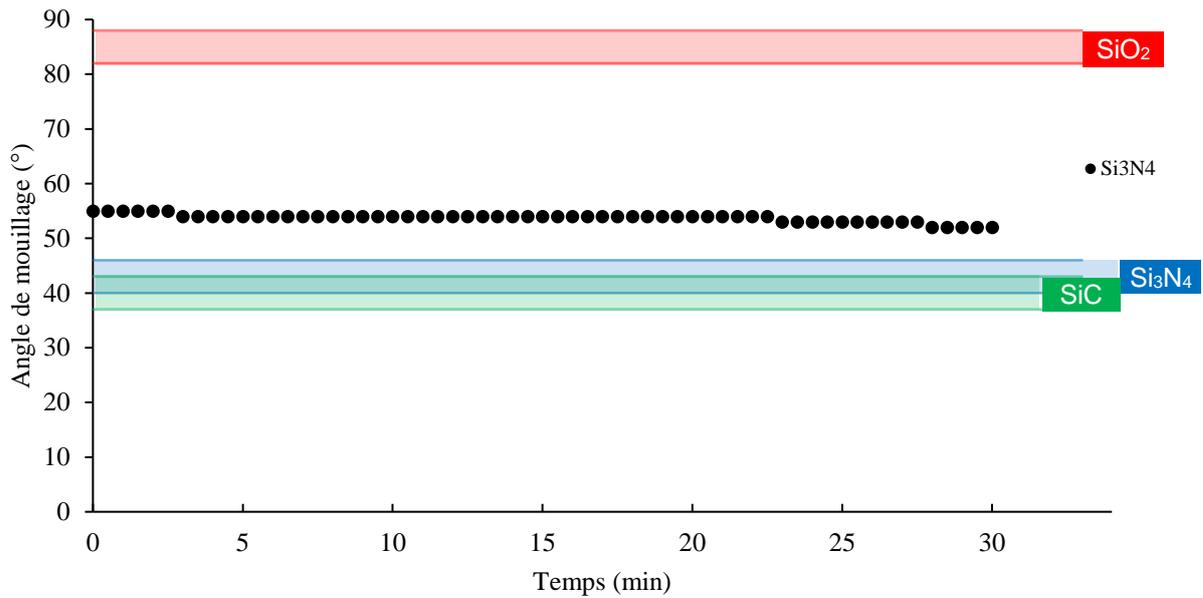


Figure 111 : Angle de mouillage d'une goutte de silicium liquide sur le dépôts G-1300

L'angle varie très peu et reste globalement plus élevé que ce qui est attendu pour Si₃N₄ ou même SiC. Cette valeur pourrait provenir de la rugosité de surface, beaucoup plus importante dans le cas de G-1300 comparée à tous les autres dépôts testés jusque-là. La rugosité est en effet connue pour influencer de manière importante le mouillage d'une surface de composition chimique donnée [193]. L'absence d'évolution au cours du temps semble indiquer que le silicium n'a pas atteint le carbure de silicium du substrat, mais une observation de l'interface au microscope électronique à balayage après découpe (fig. 112) est nécessaire pour confirmer cette hypothèse.

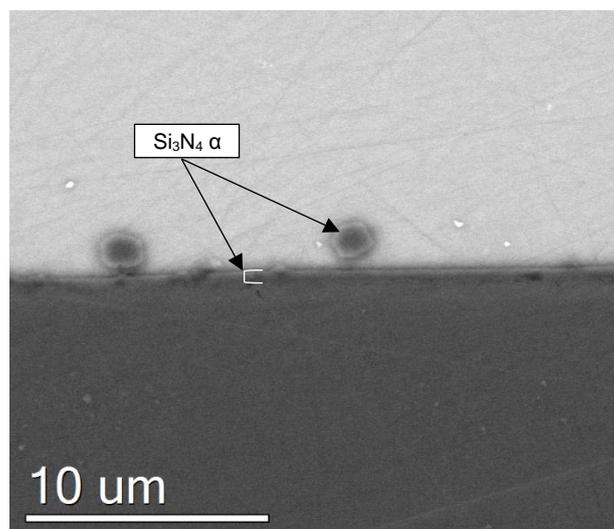


Figure 112 : Cliché MEB à l'interface Si (haut, clair) / G-1300 / SiC (bas) après mouillage par la méthode de la goutte posée.

Une consommation partielle de la couche de nitrure est observée, mais elle est cette fois-ci retrouvée en partie encore intacte à l'interface entre le silicium et le substrat. Il s'agit du premier dépôt qui démontre une résistance satisfaisante vis-à-vis de l'attaque par le silicium liquide. La couche ne protège pas le substrat que de façon sacrificielle, puisqu'elle est elle-même capable de supporter la corrosion par le liquide durant 30 minutes. Ces résultats confirment les hypothèses émises plus tôt, selon lesquelles un dépôt cristallisé est plus difficilement attaqué par le silicium dans ces conditions sévères qu'un dépôt amorphe. Un prétraitement sous azote pour cristalliser des dépôts amorphes comme G-1100-a ou G-1200-a, élaborés à plus basse température, apparaît donc comme un bon moyen de les rendre plus résistants à l'attaque. Cela suppose toutefois que la cristallisation soit suffisamment contrôlée pour ne pas ouvrir de larges fissures, qui feraient perdre son caractère protecteur au dépôt et donc l'intérêt pour l'application.

Conclusion partielle :

Cinq séries de dépôts ont été testées, avec des températures d'élaboration différentes : 800, 1000, 1100, 1200 et 1300°C. D'une manière générale, les dépôts les plus résistants sont ceux qui sont les plus denses, les plus purs et qui ont la structure la mieux organisée, voire cristallisée. Les solides présentant ces propriétés sont ceux élaborés aux plus hautes températures.

Les dépôts élaborés à basse température ($T \leq 1000^\circ\text{C}$) ont tendance à se fissurer largement voire se décomposer totalement lors du traitement thermique sous balayage d'argon. Le silicium liquide les consomme rapidement lorsqu'ils sont mis à son contact, la réactivité croissant avec le taux d'oxygène dans la structure.

Dans les dépôts réalisés à haute température ($T_{\text{élab}} \geq 1200^\circ\text{C}$), l'ajout d'oxygène permet en revanche de stabiliser la phase amorphe lors du traitement thermique, à condition que le taux soit compris entre 12 et 19 %at. Des taux d'oxygène plus faibles n'apportent aucune amélioration, alors que des taux plus élevés semblent induire une ségrégation en deux phases, de type nitrure et oxyde.

Le substrat joue visiblement un rôle dans les propriétés du dépôt, sa microstructure étant sensiblement différente lorsqu'il est déposé sur un wafer de silicium monocristallin ou un wafer de SiC polycristallin texturé (111).

Pour protéger la fibre et l'interphase avec une épaisseur faible de nitrure ou d'oxynitrure, il convient donc de déposer Si_3N_4 cristallisé, ou de le cristalliser par post-traitement thermique contrôlé (sous N_2), ou encore de déposer un oxynitrure de silicium à haute température qui gardera sa forme amorphe.

IV.2 Infiltration

Les tests de résistance à l'étape de MI se sont tous déroulés sur substrat plan. Ceux-ci permettent de caractériser les propriétés des couches CVD avec une procédure répétable et comparable d'une condition à l'autre. Cependant, l'application visée requiert une infiltration du dépôt à cœur de textures fibreuses poreuses d'architecture parfois complexe. L'aptitude à l'infiltration (c'est-à-dire à la CVI) est alors primordiale.

La méthode employée pour caractériser la capacité à infiltrer repose sur l'utilisation des pores modèles (II.1.d et II.3.c). Des conditions CVD ont été testées sur des temps longs (épaisseur visée de dépôt de 4 à 10 μm en surface et en entrée de canal). Seules les conditions ayant présenté un intérêt dans l'étape de siliciuration ont été testées de la sorte.

Le dépôt de nitrure amorphe élaboré à 1000°C, soit à pression basse (0,3 kPa, n°1 fig. 55 et tab. 4, G-1000-a tab. 12) soit à pression élevée (1,0 kPa, n°4 fig.55 et tab. 4) a ainsi fait l'objet de ce test. Le dépôt d'oxynitrure amorphe G-1200-c a également été testé dans ces conditions. Après découpe et polissage du canal de 300 μm de hauteur, des mesures d'épaisseur régulières au MEB ont permis d'aboutir aux profils rapportés aux épaisseurs en entrée de canal présentés en figure 113.

Le profil obtenu pour un dépôt de SiC élaboré dans le cadre de la thèse de Desenfant [194] à partir de vinyltrichlorosilane, dans un canal plus court (20 mm au lieu de 30) est aussi donné à titre de comparaison.

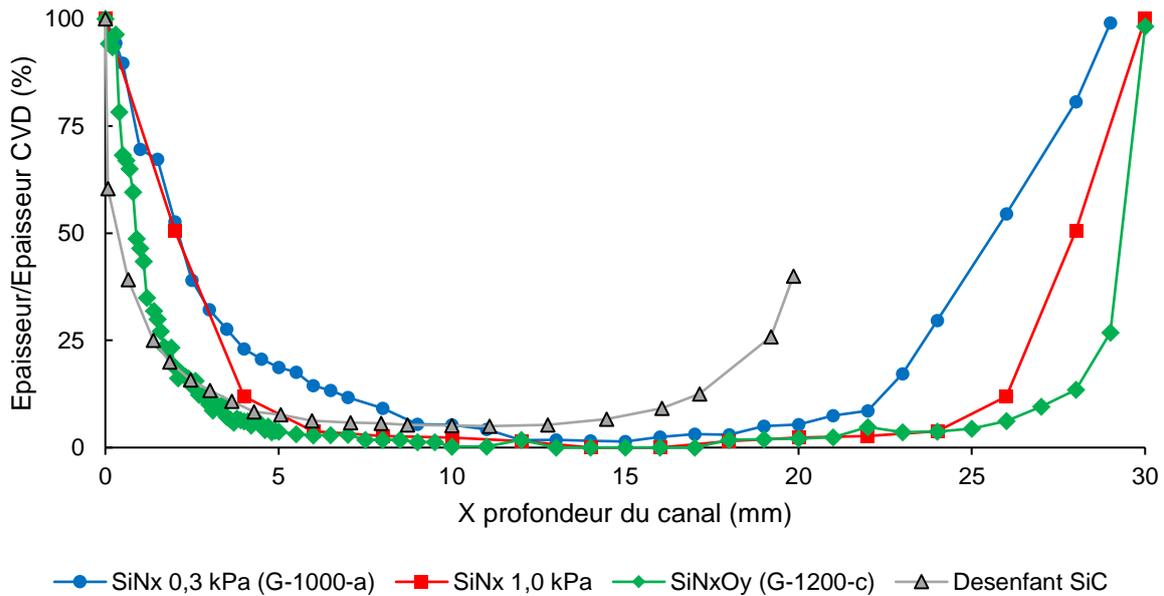


Figure 113 : Profils d'infiltration dans le canal de $300\ \mu\text{m}$ de hauteur pour le dépôt d'oxynitride de silicium à 12%at d'oxygène (G-1200-c)(losanges verts), les dépôts de nitrure de silicium à $P = 0,3\ \text{kPa}$ (ronds bleus) et $P = 1,0\ \text{kPa}$ (carrés rouges), comparés à la meilleure infiltration sur le SiC ex-VTS (obtenue à ce jour dans les travaux de Desenfant [194])(triangles gris). La longueur des canaux est de 30 mm pour le système Si-N(-O) et seulement de 20 mm pour le SiC, la comparaison n'est donc pertinente que de 0 à 10 mm.

Le profil enregistré pour une pression de 0,3 kPa et 1000°C est le plus favorable en terme d'infiltration des quatre conditions présentées. Augmenter la pression ou la température d'élaboration conduit à réduire significativement l'aptitude à l'infiltration. Travailler à basse pression est donc à la fois bénéfique pour la qualité du dépôt (dépôt peu de contraint, pur et dense) et pour la CVI, alors que travailler à haute température pour limiter la fissuration diminue la capacité à l'infiltration. Ce phénomène est lié au régime de dépôt dans lequel le solide est formé. Si le régime est limité par les réactions chimiques (G-1000-a), les molécules ont le temps de diffuser dans le pore avant de s'adsorber et de réagir. Si au contraire le régime est limité par le transport de matière dans la porosité (G-1200-c), les réactions forment rapidement le solide en entrée de pore en appauvrissant la phase gazeuse en molécules réactives, limitant ainsi l'aptitude à l'infiltration.

Le gradient d'épaisseur semble moins marqué pour les dépôts de nitrure de silicium que dans le cas de SiC. Ce dernier est plutôt comparable à celui de l'oxynitride de silicium.

Au vu de ces résultats, la solution d'une infiltration CVI suivie d'un post-traitement de cristallisation pour améliorer la résistance au silicium semble

envisageable. La solution de dépôt d'un oxynitride amorphe sans post-traitement est moins favorable pour l'infiltration, mais elle reste acceptable dans la mesure où l'étape de dépôt de la couche protectrice intervient avant l'infiltration de la matrice (proprement dite), lorsque la préforme est très peu densifiée.

Pour compléter ces mesures, il serait intéressant d'enregistrer le profil d'infiltration correspondant à l'autre solution envisagée : le dépôt de nitrure de silicium directement cristallisé (G-1300 tab.15). Cependant cette condition est à priori moins favorable vis-à-vis de l'infiltration, car la température encore plus élevée la situe dans un domaine où la cinétique est contrôlée par l'apport de matière : on peut donc s'attendre à des gradients d'épaisseur extrêmement abrupts entre la surface et l'intérieur du canal.

IV.3 Oxydation

S'il est possible d'infiltrer un dépôt de nitrure ou d'oxynitride de silicium de façon satisfaisante au cœur d'une préforme, que celui-ci résiste à l'étape de MI et qu'il en subsiste une partie après ce traitement, alors ses propriétés de barrière de diffusion et de résistance à l'oxydation peuvent être mises à contribution en cas de fissuration matricielle au cours du fonctionnement du composite.

Des tests d'oxydation sous air sec (80% N₂ / 20% O₂) à l'aide du four à effet Joule ont tout d'abord été conduits sur les fibres de SiC SCS-6 dénudées (traitées air + HF), à 1300°C et 1450°C, afin de disposer de données relatives à SiC permettant de valider la méthode et de comparer la cinétique avec celle de l'oxydation des dépôts Si-N.

Seul le nitrure de silicium G-1000-a, qui a déjà été testé en condition d'infiltration et qui présente un profil satisfaisant, a subi le test d'oxydation, à 1320°C (température visée pour le fonctionnement du composite). L'évolution de l'épaisseur de silice formée au cours du temps sous air sec est présentée sur la figure 114.

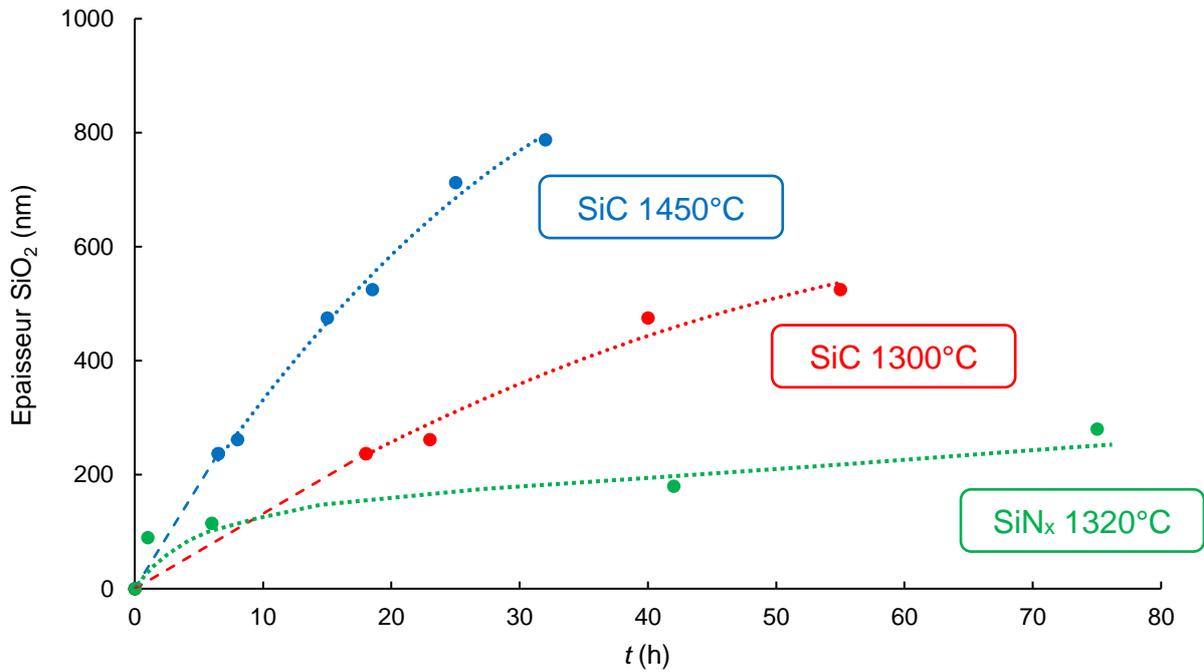


Figure 114 : Epaisseurs de silice mesurées (courbe verte) ou déterminées par la méthode des interférences (courbes rouge et bleue) pour SiC à 1450°C (bleue), SiC à 1300°C (rouge) et SiN_x à 1320°C (verte) sous air sec (80%N₂/20%N₂) Q_{tot} = 500 sccm

La cinétique d'oxydation des différents dépôts est parabolique, de la forme $e^2(T)=K_p t$, où K_p est la constante parabolique. Ce comportement est attribuable à une limitation par la diffusion de O₂ à travers la couche de SiO₂ en croissance. Selon le modèle de Deal et Grove [195], la vitesse de croissance devrait être 1,5 fois plus élevée pour Si₃N₄ que pour SiC à la même température (pour former 1 mole de SiO₂, il faut simplement 1 mole de dioxygène à partir de Si₃N₄, contre 1,5 mole à partir de SiC). Les résultats indiquent au contraire une cinétique d'oxydation plus faible pour SiN_x que pour SiC. Cette différence de comportement pourrait être due à la formation d'une couche d'oxynitride à gradient de composition à l'interface SiO₂/SiN_x, comme dans le cas du nitrure de silicium massif [98]. Ce phénomène a permis d'expliquer la différence de comportement entre le silicium ou SiC et Si₃N₄, l'oxydation de ce dernier étant caractérisée par une énergie d'activation beaucoup élevée et une vitesse beaucoup plus faible à basse température [196]. Il s'explique par un mécanisme à la fois de perméation et de réaction d'O₂, par substitution de l'azote du réseau par l'oxygène [197].

Des essais similaires pour le système Si-N-O devraient donner une cinétique d'oxydation intermédiaire (plus lente que SiC mais plus rapide que Si₃N₄ [198]). En

effet, si le ralentissement de la diffusion/réaction d'O₂ est bien dû à la couche intermédiaire d'oxynitride formée à l'interface céramique/silice, celle-ci sera plus rapidement convertie en SiO₂ que pour l'oxydation de Si₃N₄, puisque la structure de l'oxynitride intègre déjà de l'oxygène. Les essais sous air humide devraient par contre voir disparaître le bénéfice du nitrure par rapport au carbure [199]. La couche de silice se volatilisant rapidement dans les deux cas, la vitesse de récession n'est pas affectée par la présence d'azote.

La figure 115 montre le tracé des courbes $e^2=f(t)$ des matériaux, qui permet d'obtenir les constantes paraboliques d'oxydation et de les comparer à celles de la littérature.

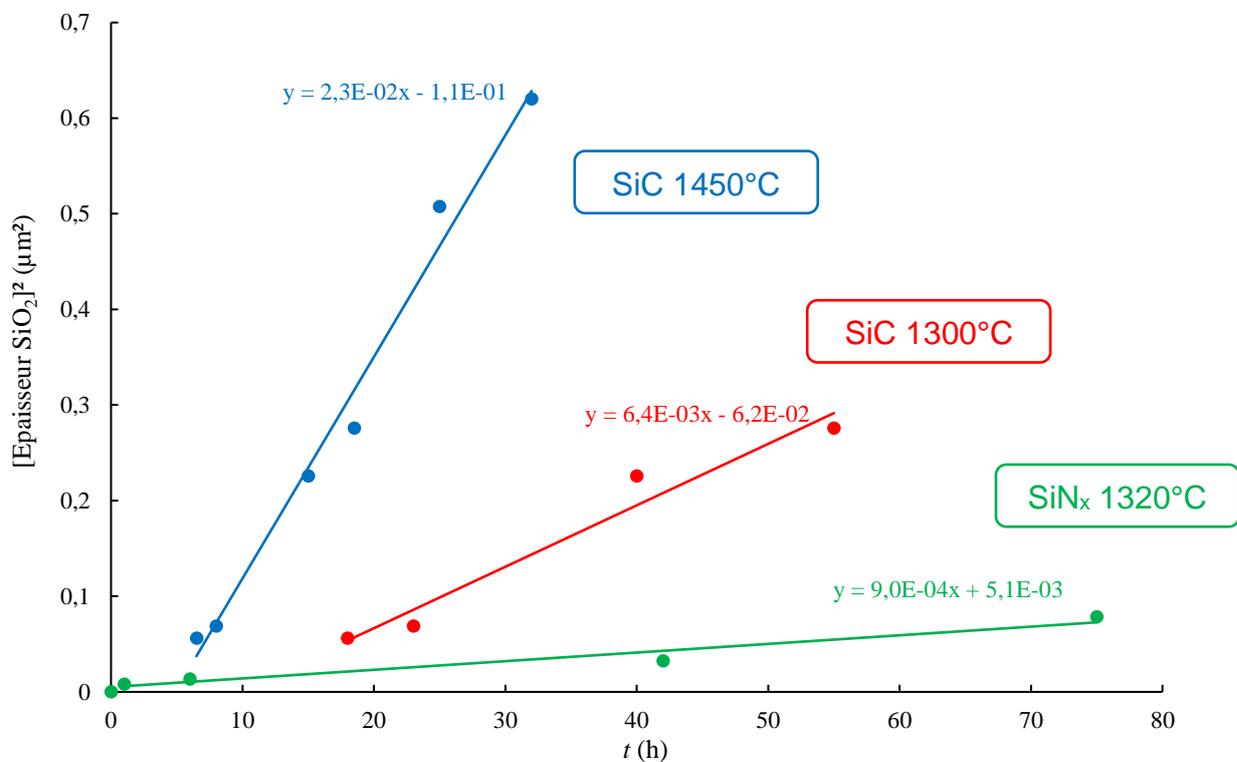


Figure 115 : Données de la figure 114 tracées avec le carré de l'épaisseur pour remonter aux constantes paraboliques.

Les ordres de grandeur des constantes obtenues sont comparables à ceux d'autres travaux menés sous oxygène [200]. A 1300°C, la valeur obtenue pour SiC est de $6,4 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2/\text{h}$ ($3,8 \cdot 10^{-2}$ dans [200]) et de $2,3 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}^2/\text{h}$ à 1450°C (entre $6 \cdot 10^{-2}$ et $9 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}^2/\text{h}$ dans [200]). Pour Si₃N₄ à 1320°C la constante parabolique est de $9,0 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^2/\text{h}$ ($5,3 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2/\text{h}$ pour [200]). La méthode originale employée au cours de la thèse

aboutit donc à des résultats assez proches de ceux reportés dans la littérature. Les cinétiques enregistrées sont toutefois globalement plus faibles du fait que l'atmosphère des tests ne contenait que 20% de O₂ contre 100% dans [200]).

Conclusion partielle :

A l'issue des tests de résistance des dépôts à l'étape de MI, trois solutions ont été proposées : le dépôt d'un nitrure de silicium amorphe (type G-1000-a) suivi d'un post-traitement de cristallisation visant à le stabiliser thermiquement, le dépôt d'un oxynitrure de silicium amorphe élaboré à haute température (type G-1200-c) et le dépôt d'un nitrure de silicium cristallisé (type G-1300).

La première solution (le dépôt type G-1000-a) est la plus favorable à l'infiltration à cœur d'une préforme fibreuse. Sa résistance à l'oxydation est conforme à ce qui est attendu pour le nitrure de silicium, elle constituerait un avantage par rapport à celle de SiC, du moins sous air sec. Il reste toutefois à identifier un traitement thermique de cristallisation qui ne dégrade pas le dépôt.

L'oxynitrure de silicium (dépôt type G-1200-c) possède une aptitude à l'infiltration comparable à celle des dépôts de SiC utilisés actuellement pour la fabrication des composites. C'est donc une solution qui reste envisageable pour l'application. Son intérêt pour limiter l'oxydation est à vérifier, mais des éléments de la littérature mentionnent sa résistance supérieure à celle de SiC.

Enfin, le nitrure de silicium cristallisé (type G-1300) risque d'être pénalisant en termes d'aptitude à l'infiltration, en raison de conditions de dépôt défavorables. Sa résistance à l'oxydation doit être, quant à elle, également améliorée par rapport à SiC.

Conclusion

Les systèmes de protection actuellement utilisés pour préserver la préforme fibreuse lors d'une étape de Melt Infiltration se limitent à une couche épaisse de SiC déposé par CVI. Ce revêtement peut dans certains cas se révéler inefficace. Le choix et les conditions d'élaboration d'un nouveau système de protection sont principalement guidés par les interactions entre le silicium liquide et le matériau directement à son contact. Le nitrure ou l'oxynitrure de silicium (Si_3N_4 , SiN_xO_y) pourraient être de bons candidats, même sous forme d'une couche fine, pour jouer ce rôle. Cette thèse avait pour premier objectif d'étudier la faisabilité d'un procédé de CVD/CVI de Si_3N_4 ou SiN_xO_y , dans des conditions propres à une utilisation industrielle. La seconde partie a consisté à mettre au point des tests pour vérifier le bon fonctionnement de ces revêtements, à la fois au cours de l'élaboration de la matrice de SiC par MI et en usage à haute température sous atmosphère oxydante.

Des dépôts de nitrure de silicium ont été synthétisés à partir d'ammoniac et de trichlorosilane -un précurseur de silicium peu étudié jusqu'à présent- dans une large gamme de débits, températures et pressions. Des revêtements d'oxynitrure de silicium ont par la suite été élaborés à partir du même mélange gazeux additionné de protoxyde d'azote. Les analyses de la phase gazeuse et de la cinétique de croissance mettent en évidence différents régimes de dépôt. Les conditions de pression basse ($P \leq 0,3$ kPa), de haute température ($T \geq 1000^\circ\text{C}$) et de dilution élevée ($RD \geq 8$) favorisent les réactions chimiques hétérogènes. Cette voie de dépôt fait intervenir des précurseurs effectifs de faible taille moléculaire, qui piègent peu d'hydrogène lors de leur adsorption sur la surface. Les dépôts sont alors généralement amorphes, denses, purs, non contraints et lisses. Lorsque la température d'élaboration dépasse $1200\text{-}1300^\circ\text{C}$, les dépôts de nitrure de silicium sont alors cristallisés, ce qui s'accompagne d'une importante augmentation de la rugosité de surface. Dans le cas de l'oxynitrure de silicium, la forme cristallisée (sinoïte, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$), n'a jamais été observée. Au contraire lorsque la température est basse, la pression élevée ou la dilution réduite, des réactions en phase homogène sont favorisées. Celles-ci créent des intermédiaires réactionnels, contenant des liaisons Si-N (et éventuellement Si-O en présence de N_2O), qui sont susceptibles de piéger plus d'hétéroéléments tels que l'hydrogène dans le dépôt, après leur adsorption sur la surface. Lors de leur réorganisation pour former

les liaisons Si-N et Si-O, la densification du film provoque l'apparition de contraintes de tension au sein du dépôt.

Ces contraintes sont mesurables indirectement par spectroscopie Raman lorsque le substrat est un wafer de silicium, celui-ci étant inversement contraint en compression. Une méthode permettant de déterminer le niveau de contrainte dans le film a été développée, fondée sur le décalage du pic du silicium sous l'effet de la distorsion du réseau. Lorsque les contraintes de tension deviennent trop importantes, celles-ci peuvent entraîner la fissuration du dépôt, ce qui est préjudiciable pour l'application visée. Les conditions permettant d'obtenir des dépôts denses, lisses et non-contraints ont été sélectionnées pour les tests en conditions proches de celles de l'application.

Lors du traitement thermique à 1450°C sous argon, les solides initialement amorphes cristallisent et se dégradent, alors que les solides cristallisés subissent une simple densification. Les dépôts d'(oxy)nitrure de silicium, thermodynamiquement instables dans les conditions du test, résistent mieux au silicium lorsqu'ils sont élaborés à plus haute température. Une température d'élaboration trop élevée n'est toutefois pas favorable à l'infiltration. De plus, dans le cas de l'oxynitrure de silicium, elle provoque un phénomène d'attaque du solide, avec élimination de $\text{SiO}_{(g)}$, qui entre en compétition avec la réaction de dépôt.

Les effets du traitement thermique sous atmosphère inerte sont exacerbés au contact du silicium liquide. Les dépôts, très dégradés par le traitement thermique, sont alors entièrement détruits. Dans le cas de l'oxynitrure de silicium, la présence d'oxygène à l'interface provoque même une dégradation supplémentaire du substrat de SiC. Pour les dépôts élaborés à plus haute température, les couches semblent préserver le substrat de façon sacrificielle. Seul Si_3N_4 élaboré à 1300°C et cristallisé α subsiste sous forme de couche continue après le test. Pour combiner la bonne aptitude à l'infiltration et la facilité d'élaboration des dépôts amorphes, avec la résistance au silicium liquide des dépôts cristallisés, une méthode consistant à appliquer un traitement de cristallisation post-élaboration peut être envisagée.

Une perspective à ce travail pourrait être de déterminer les conditions de ce traitement. Une atmosphère riche en azote permettrait d'éviter la dégradation du solide, les paramètres du traitement (T , t) intervenant alors sur la cinétique de cristallisation et donc l'état final du dépôt.

Références

- [1] Engines | Clean Sky, (n.d.). <http://www.cleansky.eu/httpdocs/engines> (accessed February 7, 2018).
- [2] PurePower PW1000G ENGINE, (n.d.). http://www.pw.utc.com/PurePowerPW1000G_Engine (accessed February 7, 2018).
- [3] LEAP Engines – CFM International Jet Engines, CFM Int. (n.d.). <https://www.cfmaeroengines.com/engines/leap/> (accessed February 7, 2018).
- [4] G.S. Corman, K.L. Luthra, 5.13 Development History of GE's Prepreg Melt Infiltrated Ceramic Matrix Composite Material and Applications, in: Compr. Compos. Mater. II, Elsevier, Oxford, 2018: pp. 325–338. doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.10001-3.
- [5] H.K.D.H. Bhadeshia, Nickel Based Superalloys, (n.d.). <http://www.phase-trans.msm.cam.ac.uk/2003/Superalloys/superalloys.html> (accessed February 7, 2018).
- [6] F.J. Weinberg, Combustion Temperatures: The Future?, *Nature*. 233 (1971) 239–241. doi:10.1038/233239a0.
- [7] H. Taniguchi, K. Mouri, T. Nakahara, N. Arai, Exergy analysis on combustion and energy conversion processes, *Energy*. 30 (2005) 111–117. doi:10.1016/j.energy.2004.04.014.
- [8] É. Larousse, Encyclopédie Larousse en ligne - matériau composite ou composite, (n.d.). http://www.larousse.fr/encyclopedie/divers/matériau_composite/35744 (accessed February 8, 2018).
- [9] K.K. Chawla, *Ceramic Matrix Composites*, Springer Science & Business Media, 1993.
- [10] S. Wu, Approach to evaluation of the overall strengthening and toughening effect of continuous fiber-reinforced ceramic matrix composites, *Int. J. Mater. Res. Former. Z. Fuer Met.* 105 (2014) 365–368. doi:10.3139/146.111028.
- [11] F. Rebillat, A. Guette, L. Espitalier, C. Debievre, R. Naslain, Oxidation resistance of SiC/SiC micro and minicomposites with a highly crystallised BN interphase, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 1809–1819. doi:10.1016/S0955-2219(98)00120-4.
- [12] R. Naslain, Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview, *Compos. Sci. Technol.* 64 (2004) 155–170. doi:10.1016/S0266-3538(03)00230-6.
- [13] J.B. Wachtman, High performance silicon carbide fiber Hi-Nicalon for ceramic matrix composites, in: 19th Annu. Conf. Compos. Adv. Ceram. Mater. Struct. - A, John Wiley & Sons, 2009: pp. 37–44.
- [14] P. Carminati, *Composites SiC/SiC à interphase de type BN de compositions variables et réactivité optimisée*, Université de Bordeaux, 2016. <http://www.theses.fr/2016BORD0248>.
- [15] F. Christin, R. Naslain, C. Bernard, A thermodynamic and experimental approach of silicon carbide-CVD application to the CVD-infiltration of porous carbon-carbon composites, *Ind. Lab. USSR Engl. Transl. Zavod. Lab.* (1979).
- [16] A. Marchais, *Etude des mécanismes de montée capillaire du silicium liquide au sein d'une préforme en carbure de silicium*, Université de Bordeaux, 2016. <http://www.theses.fr/2016BORD0025>.
- [17] J. Schmidt, Potential Applications for Liquid Silicon Melt Infiltrated (LSI) Composites to the High-Temperature Sulfur-Iodine (S-I) Process, Report.

- UCBTH-06-004 (2006). http://fhr.nuc.berkeley.edu/wp-content/uploads/2014/10/06-004_LSI_SI_Schmidt_Rpt.pdf (accessed February 26, 2018).
- [18] R.N. Singh, A.R. Gaddipati, Composite containing coated fibrous material, US4981822 A, 1991. <http://www.google.fr/patents/US4981822> (accessed February 8, 2018).
- [19] B. Mainzer, K. Kelm, P. Watermeyer, M. Frieß, D. Koch, How to tame the aggressiveness of liquid silicon in the LSI process, *Key Eng. Mater.* 742 KEM (2017) 238–245. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.742.238.
- [20] J. Evers, P. Klüfers, R. Staudigl, P. Stallhofer, Czochralski's Creative Mistake: A Milestone on the Way to the Gigabit Era, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 5684–5698. doi:10.1002/anie.200300587.
- [21] M.H. Leipold, T.P. O'Donnell, M.A. Hagan, Materials of construction for silicon crystal growth, *J. Cryst. Growth.* 50 (1980) 366–377. doi:10.1016/0022-0248(80)90260-2.
- [22] W. Zulehner, Historical overview of silicon crystal pulling development, *Mater. Sci. Eng. B.* 73 (2000) 7–15. doi:10.1016/S0921-5107(99)00427-4.
- [23] S. Maeda, K. Takeuchi, M. Kato, K. Abe, H. Nakanishi, K. Hoshikawa, K. Terashima, Morphology variations on inner surface of silica crucibles depending on oxygen concentration in silicon melts, *J. Cryst. Growth.* 194 (1998) 70–75. doi:10.1016/S0022-0248(98)00530-2.
- [24] M.P. Bellmann, E.A. Meese, M. Syvertsen, A. Solheim, H. Sørheim, L. Arnberg, Silica versus silicon nitride crucible: Influence of thermophysical properties on the solidification of multi-crystalline silicon by Bridgman technique, *J. Cryst. Growth.* 318 (2011) 265–268. doi:10.1016/j.jcrysgro.2010.10.073.
- [25] B. Drevet, O. Pajani, N. Eustathopoulos, Wetting, infiltration and sticking phenomena in Si₃N₄ releasing coatings in the growth of photovoltaic silicon, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 94 (2010) 425–431. doi:10.1016/j.solmat.2009.10.020.
- [26] B. Gallien, T. Duffar, J.P. Garandet, On the detachment of Si ingots from SiO₂ crucibles, *J. Cryst. Growth.* 390 (2014) 125–128. doi:10.1016/j.jcrysgro.2013.05.044.
- [27] D. Camel, B. Drevet, V. Brizé, F. Disdier, E. Cierniak, N. Eustathopoulos, The crucible/silicon interface in directional solidification of photovoltaic silicon, *Acta Mater.* 129 (2017) 415–427. doi:10.1016/j.actamat.2017.02.072.
- [28] B. Drevet, A. Selzer, V. Brizé, R. Voytovych, D. Camel, N. Eustathopoulos, Chemical stability of silicon nitride coatings used in the crystallization of photovoltaic silicon ingots. Part II: Stability under argon flow, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 75–82. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2016.07.021.
- [29] H.R. Huff, U. Gösele, H. Tsuya, Proceedings of the Eighth International Symposium on silicon materials science and technology, The Electrochemical Society, 1998.
- [30] X. Liu, B. Gao, S. Nakano, K. Kakimoto, Reduction of carbon contamination during the melting process of Czochralski silicon crystal growth, *J. Cryst. Growth.* 474 (2017) 3–7. doi:10.1016/j.jcrysgro.2016.12.013.
- [31] A.V. Gusev, V.A. Gavva, E.A. Kozyrev, H. Riemann, N.V. Abrosimov, Crucibles for Czochralski Growth of Isotopically Enriched Silicon Single Crystals, *Inorg. Mater.* 49 (2013) 1167–1169. doi:10.1134/S0020168513120078.
- [32] B. Gao, S. Nakano, K. Kakimoto, Effect of crucible cover material on impurities of multicrystalline silicon in a unidirectional solidification furnace, *J. Cryst. Growth.* 318 (2011) 255–258. doi:10.1016/j.jcrysgro.2010.10.158.

- [33] V. Pupazan, R. Negrila, O. Bunoiu, I. Nicoara, D. Vizman, Effects of crucible coating on the quality of multicrystalline silicon grown by a Bridgman technique, *J. Cryst. Growth*. 401 (2014) 720–726. doi:10.1016/j.jcrysgr.2014.02.038.
- [34] N. Eustathopoulos, M.G. Nicholas, B. Drevet, *Wettability at High Temperatures*, Elsevier, 1999.
- [35] O. Dezellus, N. Eustathopoulos, Fundamental issues of reactive wetting by liquid metals, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 4256–4264. doi:10.1007/s10853-009-4128-x.
- [36] S.C. Hardy, The surface tension of liquid silicon, *J. Cryst. Growth*. 69 (1984) 456–460. doi:10.1016/0022-0248(84)90355-5.
- [37] T.J. Whalen, A.T. Anderson, Wetting of SiC, Si₃N₄, and Carbon by Si and Binary Si Alloys, *J. Am. Ceram. Soc.* 58 (1975) 396–399. doi:10.1111/j.1151-2916.1975.tb19006.x.
- [38] G.W. Liu, M.L. Muolo, F. Valenza, A. Passerone, Survey on wetting of SiC by molten metals, *Ceram. Int.* 36 (2010) 1177–1188. doi:10.1016/j.ceramint.2010.01.001.
- [39] D. Nesselov, S. Perevislov, Reaction Sintered Materials Based on Boron Carbide and Silicon Carbide (Review), *Glass Ceram.* 71 (2015) 1–7. doi:10.1007/s10717-015-9677-7.
- [40] V. Haase, G. Kirschstein, H. List, S. Ruprecht, R. Sangster, F. Schröder, W. Töpfer, H. Vanecek, W. Heit, J. Schlichting, H. Katscher, The Si-C Phase Diagram, in: *Si Silicon*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1985: pp. 1–5. doi:10.1007/978-3-662-06994-3_1.
- [41] J. Gröbner, H.L. Lukas, F. Aldinger, Thermodynamic calculation of the ternary system Al-Si-C, *Calphad.* 20 (1996) 247–254. doi:10.1016/S0364-5916(96)00027-2.
- [42] G.R. Sawyer, T.F. Page, Microstructural characterization of “REFEL” (reaction-bonded) silicon carbides, *J. Mater. Sci.* 13 (1978) 885–904. doi:10.1007/BF00570528.
- [43] J. Luo, A. Alateeqi, L. Liu, T. Sinno, Atomistic simulations of carbon diffusion and segregation in liquid silicon, *J. Appl. Phys.* 122 (2017) 225705. doi:10.1063/1.5006944.
- [44] J.A. Champion, B.J. Keene, S. Allen, Wetting of refractory materials by molten metallides, *J. Mater. Sci.* 8 (1973) 423–426. doi:10.1007/BF00550164.
- [45] B. Drevet, R. Voytovych, R. Israel, N. Eustathopoulos, Wetting and adhesion of Si on Si₃N₄ and BN substrates, *J. Eur. Ceram. Soc.* 11 (2009) 2363–2367. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2009.01.024.
- [46] J.-G. Li, Wetting of ceramic materials by liquid silicon, aluminium and metallic melts containing titanium and other reactive elements: A review, *Ceram. Int.* 20 (1994) 391–412. doi:10.1016/0272-8842(94)90027-2.
- [47] I. Brynjulfson, A. Bakken, M. Tangstad, L. Arnberg, Influence of oxidation on the wetting behavior of liquid silicon on Si₃N₄-coated substrates, *J. Cryst. Growth*. 312 (2010) 2404–2410. doi:10.1016/j.jcrysgr.2010.05.006.
- [48] X. Ma, C. Li, F. Wang, W. Zhang, Thermodynamic assessment of the Si–N system, *Calphad.* 27 (2003) 383–388. doi:10.1016/j.calphad.2003.12.005.
- [49] W. Kaiser, C.D. Thurmond, Nitrogen in Silicon, *J. Appl. Phys.* 30 (1959) 427–431. doi:10.1063/1.1735180.
- [50] J. Mukerji, S.K. Biswas, Effect of Iron, Titanium, and Hafnium on Second-Stage Nitriding of Silicon, *J. Am. Ceram. Soc.* 64 (1981) 549–552. doi:10.1111/j.1151-2916.1981.tb10323.x.

- [51] M.T. Duffy, S. Berkman, G.W. Cullen, R.V. D’Aiello, H.I. Moss, Development and evaluation of refractory CVD coatings as contact materials for molten silicon, *J. Cryst. Growth.* 50 (1980) 347–365. doi:10.1016/0022-0248(80)90259-6.
- [52] A.H. Heuer, V.L.K. Lou, Volatility Diagrams for Silica, Silicon Nitride, and Silicon Carbide and Their Application to High-Temperature Decomposition and Oxidation, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 2789–2803. doi:10.1111/j.1151-2916.1990.tb06677.x.
- [53] H.D. Batha, E.D. Whitney, Kinetics and Mechanism of the Thermal Decomposition of Si_3N_4 , *J. Am. Ceram. Soc.* 56 (1973) 365–369. doi:10.1111/j.1151-2916.1973.tb12687.x.
- [54] S.M. Schnurre, J. Gröbner, R. Schmid-Fetzer, Thermodynamics and Phase Stability in the Si–O System, *J. Non-Cryst. Solids.* 352 (2004). doi:10.1016/j.jnoncrysol.2003.12.057.
- [55] L.D. Alpei, R. Grotjahn, C. Dobbe, M. Douvidzon, R. Janhsen, T. Gebensleben, T. Alznauer, V. Becker, J.A. Becker, Relating wetting and reduction processes in the Si-liquid/ SiO_2 -solid interface, *J. Cryst. Growth.* 419 (2015) 165–171. doi:10.1016/j.jcrysgro.2015.03.003.
- [56] T. Narushima, K. Matsuzawa, Y. Mukai, Y. Iguchi, Oxygen Solubility in Liquid Silicon, *Mater. Trans. JIM.* 35 (1994) 522–528. doi:10.2320/matertrans1989.35.522.
- [57] D. Wachsmuth, T. Gebensleben, D. Weiß, V. Becker, L.D. Alpei, J.A. Becker, SiO gas emission and triple line dynamics of small silicon droplets on quartz, *J. Cryst. Growth.* 355 (2012) 122–128. doi:10.1016/j.jcrysgro.2012.06.044.
- [58] G.S. Corman, M.K. Ferber, Silicon melt infiltrated ceramic composites – Processing and properties, in: D.W. Richerson (Ed.), *Ceram. Gas Turbine Compon. Dev. Charact. Prog. Ceram. Gas Turbine Dev.*, ASME Press, New York, 2003. https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2F0-387-23986-3_5.pdf (accessed February 8, 2018).
- [59] L.D. Madsen, E.B. Svedberg, eds., *Materials Research for Manufacturing: An Industrial Perspective of Turning Materials into New Products*, Springer International Publishing, 2016. [//www.springer.com/la/book/9783319234182](http://www.springer.com/la/book/9783319234182) (accessed February 8, 2018).
- [60] B. Mainzer, R. Jemmali, P. Watermeyer, K. Kelm, M. Frieß, D. Koch, Development of damage-tolerant ceramic matrix composites (SiC/SiC) using Si-BN/ SiC/pyC fiber coatings and LSI processing, *J. Ceram. Sci. Technol.* 8 (2017) 113–120. doi:10.4416/JCST2016-00095.
- [61] D. Brewer, HSR/EPM combustor materials development program, *Mater. Sci. Eng. A.* 261 (1999) 284–291. doi:10.1016/S0921-5093(98)01079-X.
- [62] S.P. Lee, Y. Katoh, J.S. Park, S. Dong, A. Kohyama, S. Suyama, H.K. Yoon, Microstructural and mechanical characteristics of SiC/SiC composites with modified-RS process, *J. Nucl. Mater.* 289 (2001) 30–36. doi:10.1016/S0022-3115(00)00679-6.
- [63] J.A. DiCarlo, H.-M. Yun, G.N. Morscher, R.T. Bhatt, SiC/SiC Composites for 1200°C and Above, in: *Handb. Ceram. Compos.*, Bansal N. P., Springer, Boston, MA, 2005: pp. 77–98. doi:10.1007/0-387-23986-3_4.
- [64] I. Berdoyes, Etude et modulation des interactions chimiques Si/ SiC , C pour l’élaboration d’un composite à matrices SiC par voie MI et RMI, Université de Bordeaux, 2018. <http://www.theses.fr/s139751>.

- [65] K.L. Luthra, M.K. Brun, G.S. Corman, Protective coating with reactive interlayer on reinforcement in silicon carbide composite, 1992. <https://patents.google.com/patent/US5294489A/en> (accessed February 9, 2018).
- [66] D. Sangeeta, S. Prochazka, K.L. Luthra, Method of making a ceramic composite by infiltration of a ceramic preform, 1994. <https://patents.google.com/patent/US5628938A/en> (accessed February 9, 2018).
- [67] B. Mainzer, K. Roder, L. Wöckel, M. Frieß, D. Koch, D. Nestler, D. Wett, H. Podlesak, G. Wagner, T. Ebert, S. Spange, Development of wound SiCBN_x/SiN_x/SiC with near stoichiometric SiC matrix via LSI process, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 1571–1580. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2015.12.015.
- [68] K. Roder, D. Nestler, D. Wett, B. Mainzer, M. Frieß, L. Wöckel, T. Ebert, G. Wagner, D. Koch, S. Spange, Development of a SiN_x-Based Barrier Coating for SiC Fibres, *Mater. Sci. Forum.* 825–826 (2015) 256–263. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.825-826.256.
- [69] A. Kramida, Y. Ralchenko, J. Reader, NIST ASD Team, NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.5.2), (2018). <https://physics.nist.gov/asd> (accessed January 24, 2018).
- [70] W.C. O'Mara, R.B. Herring, L.P. Hunt, Handbook of Semiconductor Silicon Technology - 1st Edition, Park Ridge, N.J, Noyes Publications, 1990.
- [71] D.M. Dobkin, M.K. Zuraw, CVD Films, in: *Princ. Chem. Vap. Depos.*, Springer, Dordrecht, 2003: pp. 195–245. doi:10.1007/978-94-017-0369-7_7.
- [72] A. Zerr, G. Miehe, G. Serghiou, M. Schwarz, E. Kroke, R. Riedel, H. Fueß, P. Kroll, R. Boehler, Synthesis of cubic silicon nitride, *Nature.* 400 (1999) 340. doi:10.1038/22493.
- [73] V.A. Gritsenko, S. S. Nekrashevich, A. V. Shaposhnikov, Electronic structure of silicon nitride, *Phys.-Usp.* 55 (2012) 498–507. doi:10.3367/UFNe.0182.201205d.0531.
- [74] C.-M. Wang, X. Pan, M. Rühle, F.L. Riley, M. Mitomo, Silicon nitride crystal structure and observations of lattice defects, *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 5281–5298. doi:10.1007/BF01159294.
- [75] V.A. Gritsenko, Atomic structure of the amorphous nonstoichiometric silicon oxides and nitrides, *Phys.-Usp.* 51 (2008) 699–708. doi:10.1070/PU2008v051n07ABEH006592.
- [76] K. Niihara, T. Hirai, Chemical vapour-deposited silicon nitride Part 3: Structural features, *J. Mater. Sci.* 12 (1977) 1233–1242. doi:10.1007/BF02426863.
- [77] R.D. Carson, S.E. Schnatterly, Valence-band electronic structure of silicon nitride studied with the use of soft-x-ray emission, *Phys. Rev. B.* 33 (1986) 2432. doi:10.1103/PhysRevB.33.2432.
- [78] A.F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, M. Eagleson, W.D. Brewer, B.J. Aylett, *Inorganic chemistry*, De Gruyter ; Academic Press, 2001.
- [79] C. Brosset, I. Ingvar, Crystal Structure of Silicon Oxynitride, Si₂N₂O, *Nature.* 201 (1964) 1211. doi:10.1038/2011211a0.
- [80] S.C. Bayliss, S.J. Gurman, Silicon oxynitride as a tunable optical material, *J. Phys. Condens. Matter.* 6 (1994) 4961. doi:10.1088/0953-8984/6/26/018.
- [81] K. Plucinski, I. v. Kityk, M. Makowska-Janusik, Molecular Dynamics Geometry Simulations of the SiN_xO_y/Si<111> Interfaces, *Cryst. Res. Technol.* 35 (2000) 1305–1314. doi:10.1002/1521-4079(200011)35:11/12<1305::AID-CRAT1305>3.0.CO;2-T.
- [82] H.S.-C. Deville, F. Wöhler, On the direct compound Silicon Nitride, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 110 (1859) 248–250. doi:10.1002/jlac.18591100219.

- [83] L. Weiss, T. Engelhardt, On Nitrogen Compounds of Silicon Nitride, *Z. Für Anorg. Chem.* 65 (1910) 38–104. doi:10.1002/zaac.19090650107.
- [84] B. Vassiliou, F.G. Wilde, A Hexagonal Form of Silicon Nitride, *Nature*. 179 (1957) 435. doi:10.1038/179435b0.
- [85] H. Lange, G. Wötting, G. Winter, Silicon Nitride—From Powder Synthesis to Ceramic Materials, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 1579–1597. doi:10.1002/anie.199115791.
- [86] B.S. Bal, M. Rahaman, The rationale for silicon nitride bearings in orthopaedic applications, *IntechOpen*. (2011). doi:10.5772/19381.
- [87] D. Hardie, K.H. Jack, Crystal Structures of Silicon Nitride, *Nature*. 180 (1957) 332. doi:10.1038/180332a0.
- [88] D.J. Godfrey, E.R.W. May, The resistance of silicon nitride ceramics to thermal shock and other hostile environments, *Ceram. Sev. Environ.* (1971). doi:10.1007/978-1-4684-3141-4_11.
- [89] M.D. Naeem, C. Parks, K. Wangemann, H. Glawischnig, Evaluation of barriers for B and P diffusion into As-doped polysilicon, *Thin Solid Films*. 290–291 (1996) 485–492. doi:10.1016/S0040-6090(96)08973-0.
- [90] J.F. Braza, H.S. Cheng, M.E. Fine, Silicon Nitride Wear Mechanisms: Rolling and Sliding Contact, *Tribol. Trans.* 32 (1989) 439–446. doi:10.1080/10402008908981911.
- [91] W. Liu, E.E. Klaus, J.L. Duda, Wear behaviour of steel-on-Si₃N₄ and Si₃N₄-on-Si₃N₄ systems with vapor phase lubrication of oleic acid and TCP, *Wear*. 214 (1998) 207–211. doi:10.1016/S0043-1648(97)00253-6.
- [92] J. Xu, K. Kato, Formation of tribochemical layer of ceramics sliding in water and its role for low friction, *Wear*. 245 (2000) 61–75. doi:10.1016/S0043-1648(00)00466-X.
- [93] A. Selzer, V. Brizé, R. Voytovych, B. Drevet, D. Camel, N. Eustathopoulos, Chemical stability of silicon nitride coatings used in the crystallization of photovoltaic silicon ingots. Part I: Stability in vacuum, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 69–74. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2016.07.019.
- [94] A. Neumann, K. Jahnke, H.R. Maier, C. Ragoss, Biocompatibility of silicon nitride ceramic in vitro. A comparative fluorescence-microscopic and scanning electron-microscopic study, *Laryngorhinootologie*. 83 (2004) 845–851. doi:10.1055/s-2004-825739.
- [95] H. Du, R.E. Tressler, K.E. Spear, C.G. Pantano, Oxidation Studies of Crystalline CVD Silicon Nitride, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 1527–1536. doi:10.1149/1.2096955.
- [96] H. Du, C.A. Houser, R.E. Tressler, K.E. Spear, C.G. Pantano, Isotopic Studies of Oxidation of Si₃N₄ and Si using SIMS, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 741–742. doi:10.1149/1.2086543.
- [97] L.U.J.T. Ogbuji, Role of Si₂N₂O in the Passive Oxidation of Chemically-Vapor-Deposited Si₃N₄, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 2995–3000. doi:10.1111/j.1151-2916.1992.tb04377.x.
- [98] Ogbuji Linus U. J. T., Bryan Scott R., The SiO₂-Si₃N₄ Interface, Part I: Nature of the Interphase, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (2005) 1272–1278. doi:10.1111/j.1151-2916.1995.tb08481.x.
- [99] H.M. Jennings, S.C. Danforth, M.H. Richman, Microstructural analysis of reaction-bonded silicon nitride, *Metallography*. 9 (1976) 427–446. doi:10.1016/0026-0800(76)90005-7.

- [100] S.C. Danforth, H.M. Jennings, M.H. Richman, The influence of microstructure on the strength of reaction bonded silicon nitride (RBSN), *Acta Metall.* 27 (1979) 123–130. doi:10.1016/0001-6160(79)90063-4.
- [101] J.F. Collins, R.W. Gerby, New Refractory Uses For Silicon Nitride Reported, *JOM.* 7 (1955) 612–615. doi:10.1007/BF03377548.
- [102] J.A. Mangels, Sintering of Reaction Bonded Silicon Nitride, in: *Prog. Nitrogen Ceram.*, Springer, Dordrecht, 1983: pp. 231–236. doi:10.1007/978-94-009-6851-6_19.
- [103] X. Zhu, Y. Zhou, K. Hirao, Post-densification behavior of reaction-bonded silicon nitride (RBSN): Effect of various characteristics of RBSN, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 5785–5797. doi:10.1023/B:JMISC.0000040090.33370.66.
- [104] Y. Matsuo, Development of Gas Pressure Sintered Silicon Nitride Ceramics, in: *Hot Isostatic Press. Theory Appl.*, Springer, Dordrecht, 1992: pp. 49–54. doi:10.1007/978-94-011-2900-8_8.
- [105] G.G. DEELEY, J.M. HERBERT, N.C. MOORE, Dense Silicon Nitride, *Powder Metall.* 4 (1961) 145–151. doi:10.1179/pom.1961.4.8.011.
- [106] T. Ekström, M. Nygren, SiAlON Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 259–276. doi:10.1111/j.1151-2916.1992.tb08175.x.
- [107] F.L. Riley, Silicon Nitride and Related Materials, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 245–265. doi:10.1111/j.1151-2916.2000.tb01182.x.
- [108] D.S. Fox, N.S. Jacobson, Molten-Salt Corrosion of Silicon Nitride: I, Sodium Carbonate, *J. Am. Ceram. Soc.* 71 (1988) 128–138. doi:10.1111/j.1151-2916.1988.tb05828.x.
- [109] H.O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapor Deposition: principles, technology and applications*, William Andrew, 1999. <http://www.chematscientific.com/UploadFiles/2016/11/Handbook-of-Chemical-Vapor-Deposition.pdf> (accessed January 30, 2018).
- [110] L.G. Meiners, H.H. Wieder, Semiconductor surface passivation, *Mater. Sci. Rep.* 3 (1988) 139–216. doi:10.1016/S0920-2307(88)80008-2.
- [111] M. Billy, P. Boch, C. Dumazeau, J.C. Glandus, P. Goursat, Preparation and properties of new silicon oxynitride based ceramics, *Ceram. Int.* 7 (1981) 13–18. doi:10.1016/0272-8842(81)90033-X.
- [112] Z.K. Huang, P. Greil, G. Petzow, Formation of silicon oxynitride from Si_3N_4 and SiO_2 in the presence of Al_2O_3 , *Ceram. Int.* 10 (1984) 14–17. doi:10.1016/0272-8842(84)90017-8.
- [113] S.R. Srinivasa, L. Cartz, J.D. Jorgensen, T.G. Worlton, R.A. Beyerlein, M. Billy, High-pressure neutron diffraction study of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, *J. Appl. Crystallogr.* 10 (1977) 167–171. doi:10.1107/S002188987701317X.
- [114] J. Sjöberg, G. Helgesson, I. Idrestedt, Refinement of the structure of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, *Acta Crystallogr. C.* 47 (1991) 2438–2441. doi:10.1107/S0108270191006236.
- [115] J.P. Benedict, D.M. Dobuzinsky, P. Lee Flaitz, E.N. Hammerl, H. Ho, J.F. Moseman, H. Palm, S. Yoshida, H. Takato, Shallow trench isolation with oxide-nitride/oxynitride liner, US5763315A, 1997. <https://patents.google.com/patent/US5763315A/en> (accessed January 30, 2018).
- [116] K. Wörhoff, L.T.H. Hilderink, A. Driessen, P.V. Lambeck, Silicon Oxynitride A Versatile Material for Integrated Optics Applications, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) F85–F91. doi:10.1149/1.1486240.
- [117] F.V. Richard, F.S. Hickernell, F.Y. Cho, Optical waveguide including superstrate of niobium or silicon oxynitride and method of making same, US4701008 A, 1987. <http://www.google.fr/patents/US4701008> (accessed January 30, 2018).

- [118] L. Jacobowitz, C.M. DeCusatis, Silicon oxynitride optical waveguide switch with wavelength locked feedback control, US6643424 B2, 2003. <http://www.google.fr/patents/US6643424> (accessed January 30, 2018).
- [119] J.-O. Carlsson, P.M. Martin, Chapter 7 - Chemical Vapor Deposition, in: *Handb. Depos. Technol. Films Coat. Third Ed.*, William Andrew Publishing, Boston, 2010: pp. 314–363. doi:10.1016/B978-0-8155-2031-3.00007-7.
- [120] T.M. Besmann, D.P. Stinton, R.A. Lowden, W.Y. Lee, Chemical Vapor Deposition (CVD) and Infiltration (CVI), in: *Carbide Nitride Boride Mater. Synth. Process.*, Springer, Dordrecht, 1997: pp. 547–577. doi:10.1007/978-94-009-0071-4_22.
- [121] J. Yota, J. Hander, A.A. Saleh, A comparative study on inductively-coupled plasma high-density plasma, plasma-enhanced, and low pressure chemical vapor deposition silicon nitride films, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films.* 18 (2000) 372–376. doi:10.1116/1.582195.
- [122] D.G. Court, The formation of silicon nitride from trisilylamine and ammonia, masters, Université du Middlesex, 1999. <http://eprints.mdx.ac.uk/9780/> (accessed February 5, 2018).
- [123] N. Tamaoki, Y. Sato, C. Dussarat, J.M. Girard, T. Kimura, Low temperature solution for silicon nitride LPCVD using Cl-free inorganic trisilylamine, *Electrochem. Soc. Proc. Ser.* (2003) 693–700.
- [124] C. Dussarat, J.M. Girard, T. Kimura, N. Tamaoki, Y. Sato, Methods for producing silicon nitride films and silicon oxynitride films by thermal chemical vapor deposition, 2003. <https://patents.google.com/patent/US7192626B2/en> (accessed February 5, 2018).
- [125] N. Roels, T. Lecointe, R. Guinebretiere, J. Desmaison, KINETICS OF THE CHEMICAL VAPOR DEPOSITION OF SILICON NITRIDE-FROM $\text{Si}(\text{CH}_3)_4/\text{NH}_3/\text{H}_2$ GAS MIXTURES, *J. Phys. Colloq.* 50 (1989) C5-435-C5-444. doi:10.1051/jphyscol:1989555.
- [126] J.A. Aboaf, Some Properties of Vapor Deposited Silicon Nitride Films Obtained by the Reaction of SiBr_4 and NH_3 , *J. Electrochem. Soc.* 116 (1969) 1736–1740. doi:10.1149/1.2411687.
- [127] S. Motojima, N. Iwamori, T. Hattori, Chemical vapour deposition of Si_3N_4 from a gas mixture of Si_2Cl_6 , NH_3 and H_2 , *J. Mater. Sci.* 21 (1986) 3836–3842. doi:10.1007/BF02431619.
- [128] M.J. Grieko, F.L. Worthing, B. Schwartz, Silicon Nitride Thin Films from SiCl_4 Plus NH_3 : Preparation and Properties, *J. Electrochem. Soc.* (1968). doi:10.1149/1.2411310.
- [129] S.-L. Zhang, J.-T. Wang, W. Kaplan, M. Östling, Silicon nitride films deposited from SiH_2Cl_2 - NH_3 by low pressure chemical vapor deposition: kinetics, thermodynamics, composition and structure, *Thin Solid Films.* 213 (1992) 182–191. doi:10.1016/0040-6090(92)90281-F.
- [130] X.-J. Liu, Z. Huang, X. Pu, L.-P. Huang, Characterization of SiN_x Film Based on SiH_4 - NH_3 - N_2 System Prepared by LPCVD, *Compon. Mater.* (2003).
- [131] F.C. Eversteyn, Chemical-reaction engineering in the semiconductor industry, *Philips Res. Rep.* 29 (1974) 45–66.
- [132] L.L. Yusup, J.-M. Park, T.R. Mayangsari, Y.-K. Kwon, W.-J. Lee, Surface reaction of silicon chlorides during atomic layer deposition of silicon nitride, *Appl. Surf. Sci.* 432 (2018) 127–131. doi:10.1016/j.apsusc.2017.06.060.

- [133] J. Bühler, E. Fitzer, D. Kehr, Chemical vapor deposition of silicon nitride, in: Proc. 6th Int. Conf. CVD, L. F. Donaghey, P. Rai-Choudhury, and R. N. Tauber, Electrochemical Society, Inc., Princeton, NJ, 1977: pp. 493–496.
- [134] X.-J. Liu, J.-J. Zhang, X.-W. Sun, Y.-B. Pan, L.-P. Huang, C.-Y. Jin, Growth and properties of silicon nitride films prepared by low pressure chemical vapor deposition using trichlorosilane and ammonia, *Thin Solid Films*. 460 (2004) 72–77. doi:10.1016/j.tsf.2004.01.104.
- [135] D. Davazoglou, Optical absorption threshold of low pressure chemically vapor deposited silicon oxynitride films from SiCl_2H_2 - NH_3 - N_2O mixtures, *Thin Solid Films*. 437 (2003) 266–271. doi:10.1016/S0040-6090(03)00683-7.
- [136] R.K. Pandey, L.S. Patil, J.P. Bange, D.R. Patil, A.M. Mahajan, D.S. Patil, D.K. Gautam, Growth and characterization of SiON thin films by using thermal-CVD machine, *Opt. Mater.* 25 (2004) 1–7. doi:10.1016/j.optmat.2003.07.003.
- [137] J.L. de la Peña, M.I. Pech-Canul, Microstructure and kinetics of formation of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ and Si_3N_4 into Si porous preforms by chemical vapor infiltration (CVI), *Ceram. Int.* 33 (2007) 1349–1356. doi:10.1016/j.ceramint.2006.05.006.
- [138] J.C. Flores-García, M.I. Pech-Canul, A.L. Leal-Cruz, J.C. Rendón-Angeles, Synthesis of (α - and β -) $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ into silicon particulate porous preforms by hybrid system CVI and direct nitridation, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 175–184. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.08.006.
- [139] H. Watanabe, N. Yamada, M. Okaji, Linear Thermal Expansion Coefficient of Silicon from 293 to 1000 K, *Int. J. Thermophys.* 25 (2004) 221–236. doi:10.1023/B:IJOT.0000022336.83719.43.
- [140] T.F. Retajczyk, A.K. Sinha, Elastic stiffness and thermal expansion coefficients of various refractory silicides and silicon nitride films, *Thin Solid Films*. 70 (1980) 241–247. doi:10.1016/0040-6090(80)90364-8.
- [141] R. Minikayev, W. Paszkowicz, P. Piszora, M. Knapp, C. Baetz, Thermal Expansion of α and β Silicon Nitride, 7th Pol. Meet. Synchrotron Radiat. Users KSUPS-7 Poznan Pol. (2007). http://hasyweb.desy.de/science/annual_reports/2007_report/part1/contrib/42/21438.pdf.
- [142] P. Temple-Boyer, C. Rossi, E. Saint-Etienne, E. Scheid, Residual stress in low pressure chemical vapor deposition SiN_x films deposited from silane and ammonia, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*. 16 (1998) 2003–2007. doi:10.1116/1.581302.
- [143] E.A. Irene, Residual stress in silicon nitride films, *J. Electron. Mater.* 5 (1976) 287–298. doi:10.1007/BF02663273.
- [144] A.G. Noskov, E.B. Gorokhov, G.A. Sokolova, E.M. Trukhanov, S.I. Stenin, Correlation between stress and structure in chemically vapour deposited silicon nitride films, *Thin Solid Films*. 162 (1988) 129–143. doi:10.1016/0040-6090(88)90201-5.
- [145] M. Sekimoto, H. Yoshihara, T. Ohkubo, Silicon nitride single-layer x-ray mask, *J. Vac. Sci. Technol.* 21 (1982) 1017–1021. doi:10.1116/1.571854.
- [146] S.C. Witzak, M. Gaitan, J.S. Suehle, M.C. Peckerar, D.I. Ma, The interaction of stoichiometry, mechanical stress, and interface trap density in LPCVD Si-rich SiN_x Si structures, *Solid-State Electron.* 37 (1994) 1695–1704. doi:10.1016/0038-1101(94)90216-X.
- [147] P.J. French, P.M. Sarro, R. Mallée, E.J.M. Fakkeldij, R.F. Wolffenbuttel, Optimization of a low-stress silicon nitride process for surface-micromachining

- applications, *Sens. Actuators Phys.* 58 (1997) 149–157. doi:10.1016/S0924-4247(96)01397-0.
- [148] Y. Toivola, J. Thurn, R.F. Cook, G. Cibuzar, K. Roberts, Influence of deposition conditions on mechanical properties of low-pressure chemical vapor deposited low-stress silicon nitride films, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 6915–6922. doi:10.1063/1.1622776.
- [149] J.G.E. Gardeniers, H. a. C. Tilmans, C.C.G. Visser, LPCVD silicon-rich silicon nitride films for applications in micromechanics, studied with statistical experimental design*, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films.* 14 (1996) 2879–2892. doi:10.1116/1.580239.
- [150] Celes, Générateur aperiodique à triode, (1996).
- [151] Y. Chinone, S. Ezaki, F. Fujita, K. Matsumoto, Applications of High Purity SiC Prepared by Chemical Vapor Deposition, in: *Amorph. Cryst. Silicon Carbide II*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1989: pp. 198–206. doi:10.1007/978-3-642-75048-9_40.
- [152] M. Brisebourg, Corrosion active/passive de matériaux en présence de mélanges réactifs à très haute température, Université de Bordeaux, 2012. <http://www.theses.fr/2012BOR14325>.
- [153] Y. Wu, H. Zhong, J. Romero, C. Tabery, C. Cheung, B. MacDonald, J. Bhakta, A. Halliyal, F. Cheung, R. Ogle, Optical analyses (SE and ATR) and other properties of LPCVD Si₃N₄ thin films, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) G785. doi:10.1149/1.1624842.
- [154] M. Halamka, S. Kavecky, B. Dočekal, J. Madejova, P. Šajgalík, Synthesis of high purity Si₃N₄ and SiC powders by CVD method, *Ceram. - Silik.* 47 (2003) 88–93.
- [155] V.M. Bermudez, F.K. Perkins, Preparation and properties of clean Si₃N₄ surfaces, *Appl. Surf. Sci.* 235 (2004) 406–419. doi:10.1016/j.apsusc.2004.02.065.
- [156] S.W. King, Plasma enhanced atomic layer deposition of SiN_x:H and SiO₂, *J. Vac. Sci. Technol. A.* 29 (2011) 041501. doi:10.1116/1.3584790.
- [157] S.W. King, J. Bielefeld, G. Xu, W.A. Lanford, Y. Matsuda, R.H. Dauskardt, N. Kim, D. Hondongwa, L. Olasov, B. Daly, G. Stan, M. Liu, D. Dutta, D. Gidley, Influence of network bond percolation on the thermal, mechanical, electrical and optical properties of high and low-k a-SiC:H thin films, *J. Non-Cryst. Solids.* 379 (2013) 67–79. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2013.07.028.
- [158] W.A. Lanford, M. Parenti, B.J. Nordell, M.M. Paquette, A.N. Caruso, M. Mäntymäki, J. Hämäläinen, M. Ritala, K.B. Klepper, V. Miikkulainen, O. Nilsen, W. Tenhaeff, N. Dudney, D. Koh, S.K. Banerjee, E. Mays, J. Bielefeld, S.W. King, Nuclear reaction analysis for H, Li, Be, B, C, N, O and F with an RBS check, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* 371 (2016) 211–215. doi:10.1016/j.nimb.2015.10.052.
- [159] Y. Lin, Y. Xiang, T.Y. Tsui, J.J. Vlassak, PECVD low-permittivity organosilicate glass coatings: Adhesion, fracture and mechanical properties, *Acta Mater.* 56 (2008) 4932–4943. doi:10.1016/j.actamat.2008.06.007.
- [160] Nierite - RRUFF Database: Raman, X-ray, Infrared, and Chemistry, (n.d.). <http://rruff.info/nierite/display=default/> (accessed February 16, 2018).
- [161] Sinoite - RRUFF Database: Raman, X-ray, Infrared, and Chemistry, (n.d.). <http://rruff.info/sinoite/display=default/> (accessed February 16, 2018).
- [162] Si₃N₄ - RRUFF Database: Raman, X-ray, Infrared, and Chemistry, (n.d.). <http://rruff.info/si3n4/display=default/> (accessed February 16, 2018).

- [163] P.A. Flinn, Thin Films: Stress Measurement Techniques, in: K.H.J. Buschow, R.W. Cahn, M.C. Flemings, B. Ilshner, E.J. Kramer, S. Mahajan, P. Veysseyre (Eds.), *Encycl. Mater. Sci. Technol. Second Ed.*, Elsevier, Oxford, 2001: pp. 9274–9279. doi:10.1016/B0-08-043152-6/01671-5.
- [164] R.W. Hoffman, Mechanical Properties of Non-Metallic Thin Films, in: *Phys. Nonmet. Thin Films*, Springer, Boston, MA, 1976: pp. 273–353. doi:10.1007/978-1-4684-0847-8_12.
- [165] I. De Wolf, G. Pozzati, K. Pinaridi, D.J. Howard, M. Ignat, S.C. Jain, H.E. Maes, Experimental validation of mechanical stress models by micro-Raman spectroscopy, *Microelectron. Reliab.* 36 (1996) 1751–1754. doi:10.1016/0026-2714(96)00190-4.
- [166] E. Latu-Romain, M. Mermoux, A. Crisci, D. Delille, L.F.T. Kwakman, Local strain measurements in shallow trench insulator structures using near-ultraviolet Raman spectroscopy: Simulation and experiment, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 103506. doi:10.1063/1.2811947.
- [167] E. Anastassakis, A. Cantarero, M. Cardona, Piezo-Raman measurements and anharmonic parameters in silicon and diamond, *Phys. Rev. B.* 41 (1990) 7529–7535. doi:10.1103/PhysRevB.41.7529.
- [168] I. De Wolf, Raman spectroscopy: About chips and stress, *Spectrosc. Eur.* 15 (2003).
- [169] S. Timoshenko, S. Woinowsky-Krieger, Knovel (Firm), *Theory of plates and shells*, 2nd ed, New York: McGraw-Hill, 1959. <http://trove.nla.gov.au/version/11366905> (accessed September 21, 2017).
- [170] E. Romain-Latu, *Mesures de contraintes par spectroscopie et imagerie Raman dans des dispositifs micro-électroniques*, Grenoble INPG, 2006. <http://www.theses.fr/2006INPG0194> (accessed September 21, 2017).
- [171] P.H. Townsend, D.M. Barnett, T.A. Brunner, Elastic relationships in layered composite media with approximation for the case of thin films on a thick substrate, *J. Appl. Phys.* 62 (1987) 4438–4444. doi:10.1063/1.339082.
- [172] G. Laduye, *CVD du carbure de silicium à partir du système $\text{SiH}_x\text{Cl}_{4-x}/\text{C}_y\text{H}_z/\text{H}_2$ étude expérimentale et modélisation*, Université de Bordeaux, 2016. <http://www.theses.fr/2016BORD0116>.
- [173] P. Dupel, *CVD/CVI pulsée du pyrocarbone: application aux matériaux composites thermostructuraux*, thesis, 1993. <https://babordplus.u-bordeaux.fr/notice.php?q=id:38815> (accessed February 15, 2018).
- [174] M.Q. Brisebourg, F. Rebillat, F. Teyssandier, A New Experimental Apparatus for In-Situ Characterization of Silica Growth During Passive Corrosion of SiC at Very High Temperatures, *Oxid. Met.* 80 (2013) 289–298. doi:10.1007/s11085-013-9386-y.
- [175] P. Pigeat, D. Rouxel, B. Weber, Calculation of thermal emissivity for thin films by a direct method, *Phys. Rev. B.* 57 (1998) 9293–9300. doi:10.1103/PhysRevB.57.9293.
- [176] S. Ravasio, M. Masi, C. Cavallotti, Analysis of the Gas Phase Reactivity of Chlorosilanes, *J. Phys. Chem. A.* 117 (2013) 5221–5231. doi:10.1021/jp403529x.
- [177] G.W. Castellan, *Physical Chemistry*, Gilbert W. Castellan, 3rd Edition, Addison-Wesley Publishing Company, Bukupedia, 1983.
- [178] X.J. Liu, Z.Y. Huang, L.P. Huang, Silicon Nitride Films Deposited by Low Pressure Chemical Vapor Deposition from $\text{SiH}_4\text{-NH}_3\text{-N}_2$ System, *Key Eng. Mater.* 264–268 (2004) 643–648. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.264-268.643.

- [179] G. Peev, L. Zambov, Y. Yanakiev, Kinetics of the chemical reaction between dichlorosilane and ammonia during silicon nitride film deposition, *Thin Solid Films*. 189 (1990) 275–282. doi:10.1016/0040-6090(90)90456-N.
- [180] A.A. Bagatur'yants, K.P. Novoselov, A.A. Safonov, J. Vernon Cole, M. Stoker, A.A. Korkin, Silicon nitride chemical vapor deposition from dichlorosilane and ammonia: theoretical study of surface structures and reaction mechanism, *Surf. Sci.* 486 (2001) 213–225. doi:10.1016/S0039-6028(01)01050-0.
- [181] A.A. Korkin, J.V. Cole, D. Sengupta, J.B. Adams, On the Mechanism of Silicon Nitride Chemical Vapor Deposition from Dichlorosilane and Ammonia, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 4203–4212. doi:10.1149/1.1392615.
- [182] A.A. Bagatur'yants, K.P. Novoselov, A.A. Safonov, L.L. Savchenko, J.V. Cole, A.A. Korkin, Atomistic modeling of chemical vapor deposition: silicon nitride CVD from dichlorosilane and ammonia, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 3 (2000) 23–29. doi:10.1016/S1369-8001(00)00006-8.
- [183] S.-S. Lin, Mass Spectrometric Detection of Intermediates in Chemical Vapor Deposition of Si₃N₄ from SiCl₄ and NH₃, *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978) 1877–1879. doi:10.1149/1.2131315.
- [184] T. Makino, Composition and Structure Control by Source Gas Ratio in LPCVD Si_xN_y, *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 450–455. doi:10.1149/1.2119729.
- [185] P. Mandracci, F. Frascella, R. Rizzo, A. Virga, P. Rivolo, E. Descrovi, F. Giorgis, Optical and structural properties of amorphous silicon-nitrides and silicon-oxycarbides: Application of multilayer structures for the coupling of Bloch Surface Waves, *J. Non-Cryst. Solids*. 453 (2016) 113–117. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2016.10.002.
- [186] W.M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 92nd Edition, 92nd ed., 2011. <https://www.crcpress.com/CRC-Handbook-of-Chemistry-and-Physics-92nd-Edition/Haynes/p/book/9781439855126> (accessed October 16, 2017).
- [187] K.A. Ellis, R.A. Buhrman, Nitrous Oxide (N₂O) Processing for Silicon Oxynitride Gate Dielectrics, *IBM J Res Dev.* 43 (1999) 287–300. doi:10.1147/rd.433.0287.
- [188] A. Tavakoli, J.A. Golczewski, J. Bill, Decomposition and crystallization: thermal stability, *Polym. Deriv. Ceram. Nanostructure Appl.* (2009) 211–230.
- [189] K. Azuma, S. Ueno, Y. Konishi, K. Takahashi, Transparent silicon nitride films prepared by surface wave plasma chemical vapor deposition under low temperature conditions, *Thin Solid Films*. 580 (2015) 111–115. doi:10.1016/j.tsf.2014.09.068.
- [190] F. Ehré, C. Labbé, C. Dufour, W.M. Jadwisienczak, J. Weimmerskirch-Aubatin, X. PORTIER, J.-L. Doualan, J. Cardin, A.L. Richard, D.C. Ingram, C. Labrugère, F. Gourbilleau, Nitrogen concentration effect on Ce doped SiO_xN_y emission: towards optimized Ce³⁺ for DEL applications, *Nanoscale*. (2018). doi:10.1039/C7NR06139K.
- [191] G. Ferro, C. Jacquier, Growth by a vapour–liquid–solid mechanism: a new approach for silicon carbide epitaxy, *New J. Chem.* 28 (2004) 889–896. doi:10.1039/B316410C.
- [192] G. Chollon, U. Vogt, K. Berroth, Processing and characterization of an amorphous Si–N–(O) fibre, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 1529–1540. doi:10.1023/A:1017555518483.
- [193] K.J. Kubiak, M.C.T. Wilson, T.G. Mathia, P. Carval, Wettability versus roughness of engineering surfaces, *Wear*. 271 (2011) 523–528. doi:10.1016/j.wear.2010.03.029.

- [194] A. Desenfant-Massias, Dépôt de carbure de silicium par CVD à partir de précurseurs originaux, [Http://Www.Theses.Fr](http://www.Theses.Fr). (n.d.). <http://www.theses.fr/s151387> (accessed March 29, 2018).
- [195] Y.J. Chabal, *Fundamental Aspects of Silicon Oxidation*, Springer Science & Business Media, 2001.
- [196] D.J. Choi, D.B. Fischbach, W.D. Scott, Oxidation of Chemically-Vapor-Deposited Silicon Nitride and Single-Crystal Silicon, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (n.d.) 1118–1123. doi:10.1111/j.1151-2916.1989.tb09693.x.
- [197] L.U.J.T. Ogbuji, The SiO₂-Si₃N₄ Interface, Part II: O₂ Permeation and Oxidation Reaction, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (n.d.) 1279–1284. doi:10.1111/j.1151-2916.1995.tb08482.x.
- [198] G. Chollon, Oxidation behaviour of ceramic fibres from the Si–C–N–O system and related sub-systems, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 1959–1974. doi:10.1016/S0955-2219(00)00101-1.
- [199] Fox Dennis S., Opila Elizabeth J., Nguyen QuynhGiao N., Humphrey Donald L., Lewton Susan M., Paralineer Oxidation of Silicon Nitride in a Water-Vapor/Oxygen Environment, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2004) 1256–1261. doi:10.1111/j.1151-2916.2003.tb03461.x.
- [200] L. U. J. T. Ogbuji, A Comparison of the Oxidation Kinetics of SiC and Si₃N₄, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 925. doi:10.1149/1.2048559.