

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Laboratoire: CEMHTI

THÈSE présentée par :
Abdelkrim NAAS

soutenue le : **10 décembre 2010**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline : Physique des matériaux

**ÉTUDE DE L'OXYDE DE SILICIUM IMPLANTÉ
KRYPTON OU XÉNON : ÉVOLUTION DE LA
CONSTANTE DIÉLECTRIQUE**

THÈSE dirigée par :

Esidor NTSOENZOK Professeur, Université d'Orléans
Abdelkader BELAIDI Professeur, Université Oran (Algérie)

RAPPORTEURS :

Daniel ALQUIER Professeur, Université de Tours
Abdelkader SAIDANE Professeur ENSET Oran (Algérie)

JURY

Eric MILLON Professeur, Université Orléans, Président du jury
Esidor NTSOENZOK Professeur, Université d'Orléans
Daniel ALQUIER Professeur, Université de Tours
Domingos DE SOUSA MENESSE Maître de conférence, Université 'Orléans

A la mémoire de mon cher père EL Hadj Mohamed

A ma chère mère Mubarka

A ma Chère Femme Khadija Kamla

A mes Chers enfants Mohamed, Kaouthar et Yousra

A mes frères et sœurs Zobia, Hissa, Sabrina, Abbas et Zohra

A toutes les familles Naas, Khaldi, Ouanoûki et Cherrak

Je dédie ce travail

Remerciements

Je tiens à remercier Mme Marie France Barthe responsable du Laboratoire CEMHTI, site Cyclotron du CNRS d'Orléans et Monsieur Gilbert Blandiaux ex-directeur du site Cyclotron de m'avoir accueilli chaleureusement au sein du laboratoire.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mes remerciements les plus sincères et les plus particuliers à Monsieur Esidor Ntsoenzok mon directeur de thèse qui m'a invité à travailler avec lui sans qu'il ne me connaisse. Je le remercie sincèrement pour ses qualités scientifiques et humaines, sa disponibilité et ses conseils qui n'ont cessé d'être présents le long de cette thèse. Enfin, je lui suis reconnaissant pour tout le bagage scientifique que j'ai pu acquérir en travaillant avec lui. C'est un grand plaisir de travailler avec une telle personnalité.

Je tiens également à remercier Mr Abdelkader Belaidi mon co-directeur de cette thèse pour son soutien et ses encouragements ainsi que pour ses conseils.

Je remercie vivement Mrs Abdelkader Saidane et Daniel Alquier d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit ainsi que Mr Domingos De Sousa Meneses, Eric Million, Saïde Hïadis et Stambouli Amine Boudghen pour avoir accepté de faire partie de mon jury. A chacun, j'exprime mes plus vifs remerciements pour les remarques constructives et les conseils qu'ils m'ont apportés.

Un grand merci à Mr Domingos De Sousa Meneses, Mr Ahmed Gueddim, Mme Gabriel Regula, Mr Bram Hakim, Mme F. Beaufort, Mme Elisa Lioné pour leur amabilité, leur grande disponibilité et leur collaborations toujours très fructueuses.

Je ne saurais oublier le personnel du laboratoire qui, tout au long de mon séjour qui a duré presque deux années, m'a soutenu aussi bien d'un point de vue scientifique, technique, ou humain. Un merci particulier aux deux agréables et gentilles dames, Marie-Noëlle et Martine.

Enfin, je ne peux terminer mes remerciements sans exprimer toute ma reconnaissance et ma gratitude à une personne très chère à moi, ma femme Khadidja pour son soutien, son encouragement, sa patience et son sacrifice à prendre soin de mes petits enfants Mohamed, Kaouthar et la ketkouta Yousra pendant ces deux années que j'ai passées loin d'eux. Un merci sans limite à ma chère mère qui sans ses prières je ne serais arrivé à ce niveau d'étude. Sans oublier "daouate el kheir" de mon cher père rahimahou ALLAH

Index ou abréviation utilisées

BCA: Binary Collision Approximation

C-V : Capacité-Tension

CMOS: Complementary Metal Oxide Semiconductor

IR: Spectroscopie infrarouge

MOS: Metal-Oxide –Semiconductor

MET : Microscopie Electronique en Transmission

NBOHC : Non Brinding Oxygen Hole Center

ODC : Oxygen Deficient Center

PKA : Primary Knock-on Atom

PAS : Spectroscopie d'Annihilation de Positons (Positron Annihilation Spectroscopy)

PL: Photoluminescence

PR: Centre Peroxyde

PVD : Dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapor Deposition)

PECVD : Dépôt chimique en phase vapeur (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)

RCS: Replacement Collision Sequence

RBS : Spectrométrie de Rétrodiffusion de Rutherford (Rutherford Backscaterring Spectrometry).

RPE : Résonance Paramagnétique Electronique

R_p : « Projected Range » parcours projeté calculé par TRIM

SIMS: Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires

SIMOX : Separation by Implantation of Oxygen

TRIM: TRansport of Ion Matter

Sommaire

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

Chapitre 1

La technologie low-k

I. Intérêt technologique	5
I.1 Le circuit Intégré	5
I.2 Les interconnexions	7
I.3 L'évolution des interconnexions avec la miniaturisation: low-k	8
I.4 Remplacement de l'Al par le Cu	11
II. Matériaux à faible constante diélectrique.....	12
II.1 Comment diminuer la constante diélectrique ?	12
II.1.1 Réduction de la polarisabilité des matériaux	13
II.1.2 Introduction de la porosité dans le matériau	14
III. Présentation des nouveaux matériaux diélectriques	15
III.1 Les low-k à base d'oxyde de silicium.....	16
III.2 Les low- k « organo-silicieux »	18
III.3 Les low-k purement organiques.....	19
III.4 Les low-k nanoporeux et le « vide ».....	20
III.5 Les low-k obtenues par implantation de gaz rares.....	22
IV. Bibliographie du chapitre 1	23

Chapitre 2

Etat de l'art

I. Introduction	26
II. Principe de l'implantation ionique	26
III. Implantation ionique dans l'oxyde de silicium.....	28
III.1 La structure du SiO ₂ amorphe.....	28

III.2 Les défauts créés dans le SiO ₂ après implantation.....	29
III.2.1 Les lacunes et les auto-interstitiels	30
III.2.2 Les centres déficients en oxygène (ODC)	31
III.2.3 Le centre E'	32
III.2.4 Le NBOHC	32
III.2.5 Le centre peroxyde (PR)	33
III.3 Bulles/cavités dans le SiO ₂	33
III.3.1 Comportement des gaz rares dans la matrice SiO ₂	34
III.3.2 Bulles/cavités dans le SiO ₂ implanté gaz rares	37
IV. Etat de l'art des principaux travaux réalisés au CEMHTI.....	37
IV.1 Caractérisation structurale	37
V. Conclusion	43
VI. Bibliographie du Chapitre 2.....	44

Chapitre 3

Procédures expérimentales et outils de simulations

I. Préparation des échantillons	47
II. Implantations ionique des gaz rares Xe et Kr	48
III. Recuits thermiques.....	50
IV. Caractérisation nucléaire: La Retrodiffusion Rutherford (RBS)	50
V. Caractérisation par photoluminescence PL.....	52
VI. Caractérisation optique: la spectroscopie infrarouge (IR).....	55
VI.1 Présentation de la spectroscopie IR	55
VI.2 Le spectroscope utilisé (Le Bruker IFS 113v).....	56
VII. Caractérisation électriques mesures C(V)	57
VII.1 Préparation d'une structure MOS	57
VII.2 Mesures capacitives du SiO ₂ implanté	59
VIII. Outils de simulations.....	61
VIII.1 Les simulations TRIM	61
VIII.2 Les simulations SIMNRA.....	62
VIII.3 Les simulations infrarouge (IR)	63
IX. Bibliographies du chapitre 3.....	67

Chapitre 4

Caractérisation nucléaire et photoluminescence du SiO₂ implanté gaz rares

I. Introduction	69
II. Etude de l'évolution du Kr et du Xe dans l'échantillon par RBS	69
II.1 Cas du SiO ₂ implanté Krypton	69
II.2 Implantation de Xénon dans le SiO ₂	75
III. Etude des défauts induits par l'implantation du Xe.....	84
III.1 Synthèse des résultats PAS dans le cas du Xe	84
III.1.1 Rappel sur l'analyse positon Aperçu	84
III.1.2 Analyse et discussion sur les résultats obtenus.....	85
III.2 Etude des défauts par photoluminescence (PL)	87
IV. Résumé	91
V. Discussion	92
V.1 Effet de l'interface SiO ₂ /Si dans l'implantation Kr et Xe	92
V.2 Photoluminescence et Annihilation positons	93
VI. Conclusion du chapitre	96
VII. Bibliographie du chapitre 4	99

Chapitre 5

Caractérisation optique et électrique du SiO₂ implanté gaz rares

I. Introduction	101
II. Caractérisation optique par Spectroscopie IR du SiO ₂	101
II.1 Effet de l'implantation sur la structure (SiO ₂ /Si).....	102
II.2 Effet de l'implantation sur le substrat (Si).....	103
II.3 Modélisation du spectre du substrat.....	104
II.4 Fonction diélectrique de l'oxyde de silicium implanté Krypton	105
II.5 Fonction diélectrique de l'oxyde de silicium implanté Xénon	110
II.6 Résumé	114
III. Caractérisation électrique du SiO ₂ implanté Kr et Xe	114
III.1 Cas du Krypton:	115
III.2 Cas du Xénon:.....	116
IV. Résumé	118
V. Analyse et discussion	119
V.1 Analyse des spectres expérimentaux.....	119
V.2 Paramètres influents la variation de k	120
V.2.1 Contribution de la polarisabilité.....	121
V.2.2 Contribution de la porosité.....	125
VI. Conclusion du chapitre	127
VII. Bibliographie du chapitre 5	129
Conclusion générale.....	131

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

L'industrie de la microélectronique actuelle s'oriente de plus en plus vers la miniaturisation de ces circuits intégrés par la fabrication de puces contenant plusieurs milliers de transistors. Ce progrès de miniaturisation est accompagné par la réduction de la taille des transistors élémentaires. Cependant, alors que la miniaturisation du transistor en améliore le comportement, elle conduit en général à une augmentation des délais de propagation dans les interconnexions.

Pour diminuer ce temps de propagation de l'information dans les interconnexions, plusieurs solutions sont possibles parmi lesquelles: l'utilisation d'un **diélectrique interligne à faible constante diélectrique**.

La réduction de la constante diélectrique des matériaux permettant d'isoler les pistes métalliques permet de réduire la capacité linéique des interconnexions et donc de réduire les temps de propagation. A travers cette approche, la recherche de nouveaux matériaux à faible constante diélectriques (low- k) reste la solution primordiale.

Dans la technologie low- k , les perspectives dictées par l'association de l'industrie semiconducteur (Semiconductor Industry Association, International Technology Roadmap for Semiconductors, 2004), propose une constante diélectrique d'un ordre de 2.1 à 1.9 vers les années 2010 et 2013.

Dans ce cadre, la recherche de matériaux à faible constante diélectrique (low- k) ces dernières années a montré qu'en dehors des oxydes dopés ($k > 3,0$) et des polymères purement organiques ($k \sim 2,5$), les matériaux poreux sont des candidats potentiels pour remplacer l'oxyde de silicium pur dans les interconnexions. Mais ces matériaux posent des problèmes lors de leur intégration à cause de leur fragilité mécanique (taux de porosité très important ou présence de pores interconnectés) et leur tendance à absorber l'humidité (présence de pores ouverts à la surface) d'où l'intérêt de créer une porosité enterrée dans le matériau.

La création de la porosité enterrée dans le matériau et particulièrement dans l'oxyde de silicium par implantation d'un gaz rare a été réalisée pour la première fois au laboratoire

CEMHTI-CNRS à Orléans par l'équipe du professeur Ntsoenzok. Cette étude montre que l'implantation du Kr ou le Xe, contribue à la formation de la nanoporosité dans l'oxyde de silicium.

Le présent travail de thèse s'inscrit dans le contexte de compléter cette étude et se fixe pour objectif de répondre aux nombreuses questions rencontrées: une caractérisation structurale plus complète des échantillons implantés, détermination de la constante diélectrique et de son évolution thermique, et d'étudier la contribution de la nanoporosité sur la valeur de k .

Ce travail est divisé en cinq chapitres. Le premier chapitre a pour but de présenter les composantes d'un circuit intégré et plus particulièrement les interconnexions. Cette présentation est suivie par la présentation de l'état de l'art sur les matériaux diélectriques à faible permittivité (faible constante diélectrique) utilisés comme isolants dans les interconnexions.

Dans le second chapitre, un état de l'art sur l'implantation ionique dans l'oxyde de silicium est présenté et notamment la formation des bulles/cavités. Ce chapitre se termine d'ailleurs par la présentation des principaux résultats obtenus dans ce cadre (travaux réalisés au CEMHTI).

Le troisième chapitre détaille les procédures expérimentales suivies d'une part pour l'étude des défauts et des bulles/cavités induites par implantation de gaz rares dans l'oxyde de silicium, et d'autre part pour l'étude de l'évolution de la constante diélectrique du SiO_2 après implantation. Ce chapitre présente un bref descriptif des différentes méthodes de caractérisations utilisées telles que la rétrodiffusion Rutherford (RBS), la photoluminescence (PL), la spectroscopie infrarouge (IR) et la méthode capacité-tension ($C(V)$). Une présentation des différents outils de modélisation et du modèle de la fonction diélectrique utilisé termine ce chapitre.

Le quatrième et le cinquième chapitre présentent l'essentiel des résultats obtenus après implantation du Kr et du Xe dans l'oxyde de silicium.

Le quatrième chapitre présente et analyse l'évolution des atomes implantés (Kr et Xe) dans l'oxyde par la spectroscopie RBS ainsi que l'étude des défauts engendrés par la photoluminescence.

Le cinquième chapitre étudier la nouvelle constante diélectrique et son évolution thermique obtenue après implantation du Kr ou du Xe dans le SiO_2 par l'utilisation des méthodes optique (IR) et électrique C(V).

Ces deux chapitres se terminent par une discussion sur les différents paramètres influents sur les modifications structurales et diélectrique de l'oxyde de silicium.

Chapitre 1

La technologie low-k

Sommaire du chapitre

I. Intérêt technologique	5
I.1 Le circuit Intégré	5
I.2 Les interconnexions	7
I.3 L'évolution des interconnexions avec la miniaturisation: low-k	8
I.4 Remplacement de l'Al par le Cu	11
II. Matériaux à faible constante diélectrique.....	12
II.1 Comment diminuer la constante diélectrique ?	12
II.1.1 Réduction de la polarisabilité des matériaux	13
II.1.2 Introduction de la porosité dans le matériau	14
III. Présentation des nouveaux matériaux diélectriques	15
III.1 Les low-k à base d'oxyde de silicium.....	16
III.2 Les low- k « organo-silicieux »	18
III.3 Les low-k purement organiques.....	19
III.4 Les low-k nanoporeux et le « vide »	20
III.5 Les low-k obtenues par implantation de gaz rares.....	22
IV. Bibliographie du chapitre 1	23

Ce chapitre a tout d'abord pour but de présenter les composantes d'un circuit intégré et plus particulièrement les interconnexions. Un état de l'art des matériaux diélectriques à faible permittivité (faible constante diélectrique) utilisés comme isolants dans les interconnexions est ensuite effectué.

I. Intérêt technologique

La technologie de la microélectronique s'oriente de plus en plus vers la miniaturisation des dispositifs électroniques en particulier les puces à microprocesseurs qui sont composées essentiellement de circuits intégrés. Cette miniaturisation entraîne une augmentation considérable du nombre de composants qui les composent (transistors, portes logiques, niveaux d'interconnexions, etc).

I.1 Le circuit Intégré

Les différents composants d'un circuit intégré sont réalisés simultanément au sein ou à la surface d'une plaquette de silicium (substrat). Sur ce substrat, des centaines voire des milliers de circuits intégrés peuvent être réalisés simultanément. Chacun de ses composants est créé localement au cours d'une succession d'opérations effectuées de façon sélective à la surface du substrat et peut être schématisé par un empilement de matériaux en couches minces.

Le substrat est un disque de silicium monocristallin orienté suivant le plan cristallographique {100}. Pour réduire les coûts de fabrication, son diamètre a augmenté et atteint aujourd'hui 300 mm dans les chaînes de production les plus récentes.

Dans un circuit, on distingue deux parties (figure 1.1) :

- la zone active au contact du silicium, constituée de transistors MOS, c'est-à-dire Métal Oxyde Semiconducteur, de résistances, de diodes et de condensateurs, c'est l'étape de réalisation « Front-End »,
- les couches plus externes, constituées de plusieurs niveaux superposés de conducteurs, isolés entre eux par des **diélectriques**, qui assurent la connexion entre les différents composants actifs et qui constituent les **interconnexions**, c'est l'étape finale « Back-End ».

Le dernier niveau conducteur des interconnexions est formé de plots métalliques qui permettent de réaliser la connexion entre la puce et son boîtier. La dernière couche de cette structure est composée d'un ou de deux films diélectriques de passivation qui protègent le circuit de toutes formes d'agressions extérieures, notamment de l'humidité de l'environnement et de la contamination ionique.

Les "vias" sont les plots métalliques qui sont purement dédiés à la liaison entre deux lignes appartenant à deux niveaux métalliques voisins dans les interconnexions (voir figure 1.2).

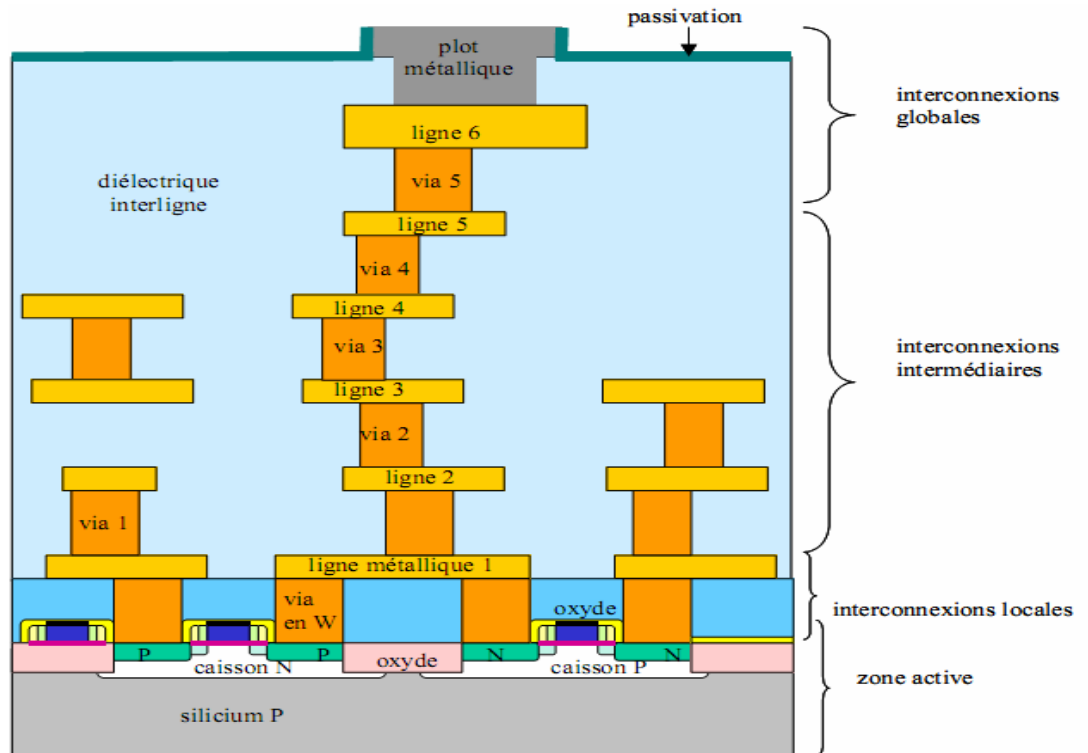


Figure 1. 1 Schéma d'une puce en coupe transversale

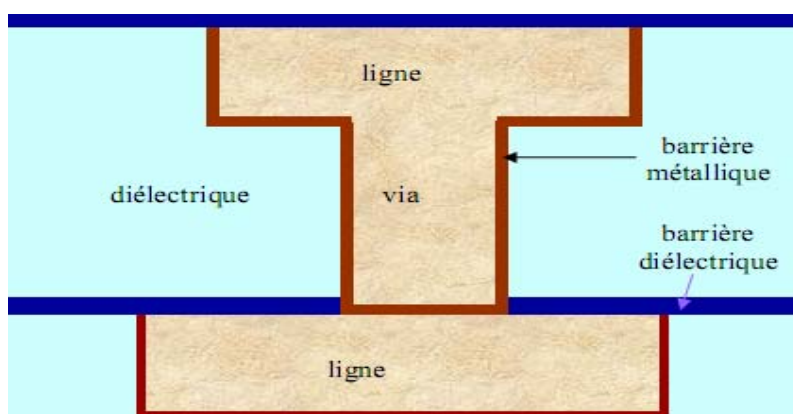


Figure 1.2 Schéma d'un Via en coupe transversale

1.2 Les interconnexions

Les interconnexions sont constituées d'un réseau de lignes métalliques dont le rôle est la distribution des signaux électriques et la connexion des différents composants actifs. Ces lignes métalliques s'organisent sur plusieurs niveaux séparés par des couches de diélectriques. Les connexions entre les lignes de deux niveaux différents sont assurées par des ponts métalliques appelés vias (figures 1.1, 1.3 et 1.4).

On distingue différents types d'interconnexions [1] :

- les premiers niveaux permettent de prendre les contacts par l'intermédiaire de vias en tungstène sur les zones actives et sur la grille du transistor. Ils concernent les connexions entre transistors adjacents : ce sont les interconnexions locales,
- les niveaux supérieurs établissent les liaisons dans un bloc fonctionnel, ils assurent aussi la connexion avec les lignes du premier niveau de métallisation : ce sont les interconnexions intermédiaires,
- les derniers niveaux peuvent traverser l'ensemble de la puce : ce sont les interconnexions globales.

Les interconnexions peuvent ainsi, par exemple, contenir jusqu'à 10 niveaux de métal pour la technologie 90 nm (cette distance, appelée nœud technologique, fait référence au pas minimal de métal, soit à la moitié de la plus petite distance séparant deux lignes ou deux plots métalliques, obtenue généralement au niveau des cellules DRAM, de l'acronyme «dynamic Random Access Memory » [1]).

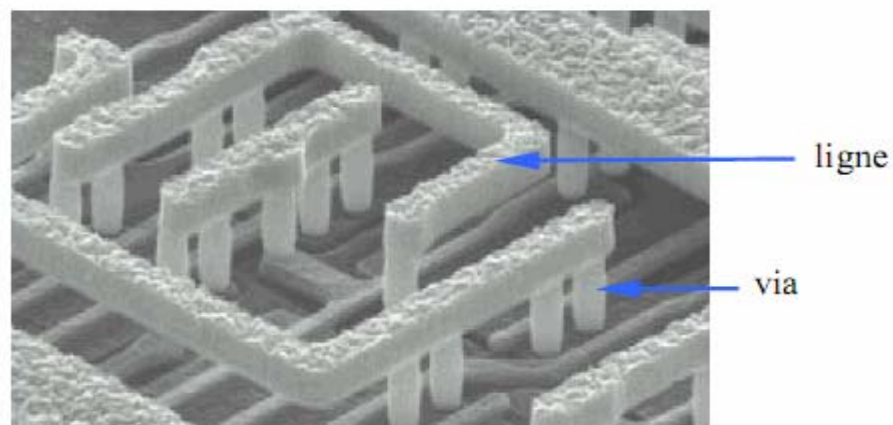


Figure 1. 3 Image d'interconnection montrant un niveau de lignes et de vias métalliques après retrait du diélectrique d'isolation (réalisée par microscopie électronique à balayage [STMicronelectronics])

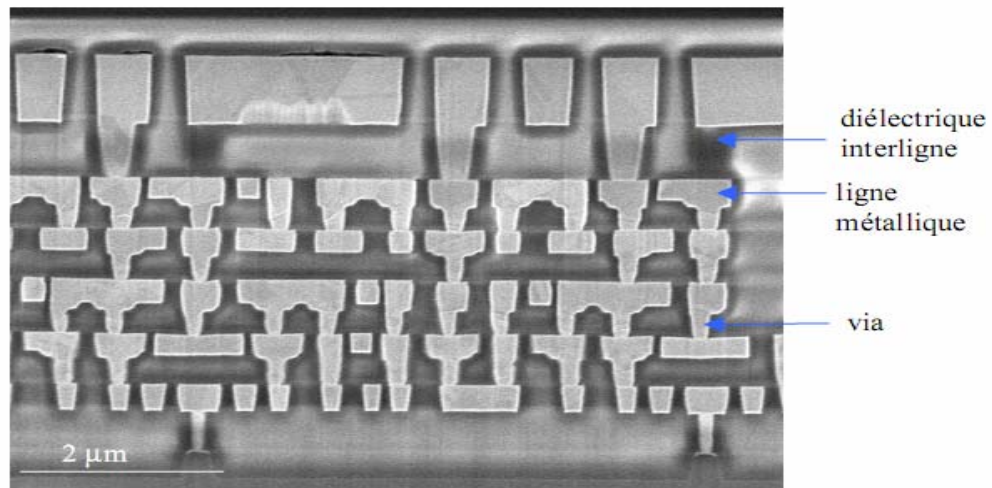


Figure 1. 4 Coupe transversale d'un circuit à 6 niveaux de métal fabriqué avec un diélectrique low-k, selon les règles de dessin de la technologie 90nm (Image réalisée par TEM) [STMicroelectronics]

1.3 L'évolution des interconnexions avec la miniaturisation: low-k

Dans les années 70, les interconnexions étaient constituées de lignes conductrices en aluminium, isolées par de l'oxyde de silicium, sur un seul niveau. Afin d'augmenter les performances des circuits intégrés, l'industrie microélectronique augmente sans cesse la densité d'intégration de transistors par puce. Selon la loi empirique définie par Moore en 1965 [2], le nombre de transistors par puce est multiplié en moyenne par quatre tous les trois ans (ou par 2 tous les 18 mois). Cette augmentation nécessite la réduction de la taille des transistors, mais entraîne également des modifications pour les interconnexions : la largeur des lignes diminue, l'espace interligne diminue également, le nombre de niveaux augmente.

Le temps de propagation de l'information dans le circuit correspond à la somme du temps lié à la communication des transistors et du temps nécessaire à la transmission du signal par les interconnexions. Avec la réduction des dimensions des transistors, le temps de réponse des transistors diminue. Cependant, la complexité croissante des interconnexions entraîne une forte augmentation du temps de propagation du signal. Le délai lié aux interconnexions devient prépondérant et limite la vitesse du circuit [3].

Le temps de propagation de l'information, τ , dans les lignes ou les vias des interconnexions est proportionnel, en première approximation, au produit RC, où R est la résistance de la ligne et C la capacité équivalente du diélectrique d'isolation interligne :

Cette capacité parasite est composée de la capacité entre les lignes de deux niveaux successifs, C_V , mais aussi de la capacité entre les lignes d'un même niveau, C_L (figure 1.5).

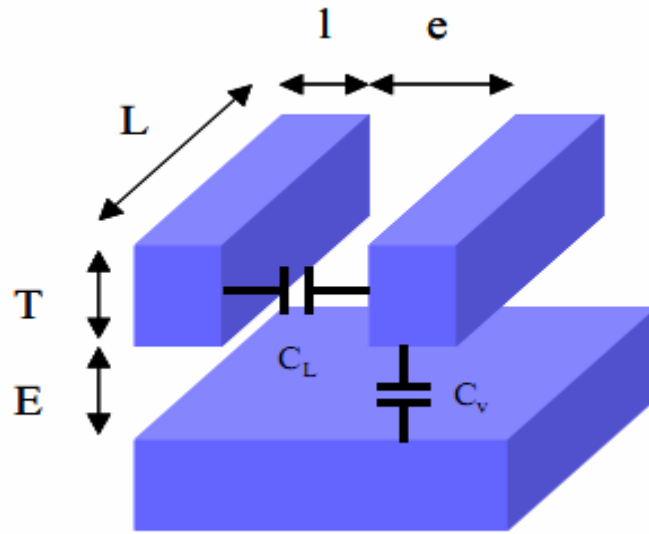


Figure 1.5 Schéma de deux niveaux d'interconnexions où e est la distance entre deux lignes d'un niveau, E est la distance entre deux niveaux, T , L et l sont respectivement la hauteur, la longueur et largeur de la ligne

$$\tau \propto RxC \quad (1.1)$$

Sachant que $C = \epsilon_0 k \frac{s}{e}$ et $R = \rho \frac{L}{s}$

C_V et C_L sont définies par:

$$C_V = \frac{\epsilon_0 \cdot k \cdot L \cdot l}{E} \quad (1.2)$$

$$C_L = \frac{\epsilon_0 \cdot k \cdot L \cdot T}{e} \quad (1.3)$$

où k et ϵ_0 respectivement la constante diélectrique du diélectrique et la permittivité du vide.

- La résistance R est définie par :

$$R = \frac{\rho \cdot L}{T \cdot l} \quad (1.4)$$

avec ρ la résistivité du métal.

Diminution du temps de réponse de l'interconnexion

Pour diminuer le temps de propagation de l'information dans les interconnexions, plusieurs solutions sont possibles [3]:

- augmenter le rapport hauteur sur largeur des lignes métalliques,
- augmenter le nombre de niveaux de métal,
- utiliser un métal à faible résistivité pour les lignes et les vias,
- utiliser un diélectrique à faible constante diélectrique

Mais les deux premières solutions atteignent leurs limites assez rapidement, en quelques générations technologiques. De nouveaux matériaux d'interconnexions ont alors été développés et utilisés.

L'utilisation du métal à faible résistivité (cuivre) et des matériaux diélectriques « low-k » permet de diminuer le temps de propagation de l'information dans les interconnexions. La figure 1.6 permet de comparer le temps de propagation de l'information dans les interconnexions et le temps d'accès dans la puce, dans le cas d'interconnexions formées d'aluminium et d'oxyde de silicium et dans le cas d'interconnexions formées de cuivre et d'un diélectrique de permittivité relative égale à 2.0 [4, 5].

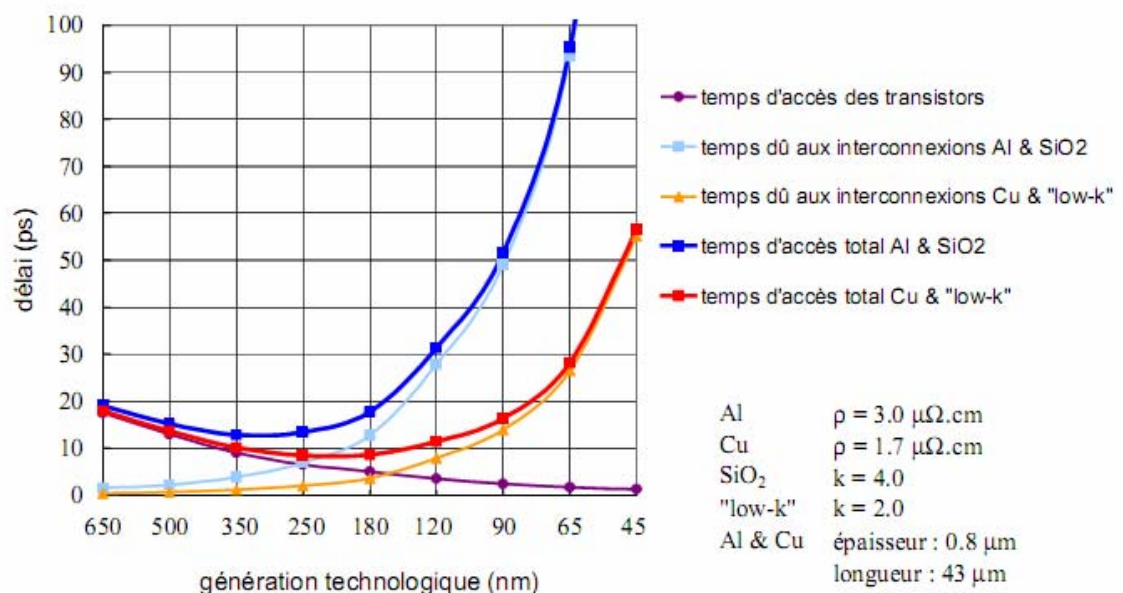


Figure 1.6 Evolution des différents temps d'accès dans une puce en fonction de la technologie

La diminution du temps de propagation de l'information dans les interconnexions permet également de réduire la diaphonie (ou « cross-talk »), le bruit et la dissipation de puissance dans le circuit [5]. La diaphonie est un couplage de type capacitif entre une ligne et son entourage métallique. Elle est la conséquence du rapprochement des lignes métalliques. Elle correspond à l'apparition de signaux parasites sur une ligne au repos perturbée par une ou plusieurs lignes actives, et peut donc compromettre le fonctionnement du circuit.

L'utilisation de cuivre et de diélectriques à faible permittivité permet aussi notamment [6] :

- d'améliorer la conductivité thermique,
- de réduire la dilatation thermique de la structure,
- de faciliter la conception des puces, le cuivre supportant de plus fortes densités de courant que l'aluminium.

1.4 Remplacement de l'Al par le Cu

Les métaux couramment utilisés jusqu'à maintenant sont l'aluminium ($\rho_{Al}=2,7 \mu\Omega.cm$), le tungstène ($\rho_W = 6 \mu\Omega.cm$) et le molybdène ($\rho_{Mo}\sim 10 \mu\Omega.cm$). Des métaux, comme le Cuivre (Cu), l'argent (Ag) et l'or (Au), sont par nature de meilleurs conducteurs électriques. Leurs résistivités sont respectivement égales à : $\rho_{Cu}=1,67 \mu\Omega.cm$, $\rho_{Ag}=1,59 \mu\Omega.cm$ et $\rho_{Au}=2,35 \mu\Omega.cm$. Ces matériaux sont donc plus intéressants en tant que conducteurs dans les interconnexions. L'argent ne peut cependant pas être utilisé à cause de son instabilité sous champ électrique. L'or est quant à lui rarement utilisé car sa gravure sèche (photolithographie) est quasiment impossible. Le cuivre est donc clairement apparu comme le meilleur candidat de remplacement de l'aluminium. Il pose cependant de sévères contraintes d'intégration, avec la nécessité de dépôt de barrières TiN ou Ti dans les structures gravées afin de bloquer sa diffusion dans le diélectrique. La gravure du cuivre demeure aussi très difficile à réaliser.

Au final malgré les contraintes, le choix du cuivre comme matériau conducteur est nettement identifié pour les futures générations de circuits intégrés [7,8]. Son intégration permet de diminuer le temps de retard de l'interconnexion de 35%.

Pour les diélectriques, la liste est au contraire nettement plus étendue et les études d'intégration concernent donc des matériaux aux constantes diélectriques variables.

II. Matériaux à faible constante diélectrique

Le SiO₂ était le diélectrique de base utilisé dans les interconnexions de circuits intégrés. Sa constante diélectrique est égale à 4. Pour les générations 0,25 µm et au delà, le SiO₂ classique ne répond plus aux exigences de l'industrie électronique actuelle, il doit être substitué par de nouveaux matériaux à faibles constantes diélectriques appelés aussi : « low-*k* ».

Le tableau 1.1 présente les valeurs des constantes diélectriques des matériaux employés ou envisagés dans les technologies actuelles et futures.

ANNEE	2004	2007	2010	2013	2016
Technologie (nm)	90	65	45	32	22
Constante diélectrique effective	3.1-3.6	2.7-3.0	2.3-2.6	2.0-2.4	<2.0
Constante diélectrique du matériau	<2.7	<2.4	<2.1	<1.9	<1.7

Tableau 1.1 Valeurs des constantes diélectriques employées ou envisagées pour les technologies actuelles et futures [9]

Il faut noter que la constante diélectrique effective correspond à la constante diélectrique totale après intégration des matériaux, calculée en tenant compte non seulement des caractéristiques du diélectrique interligne mais aussi de celles des barrières diélectriques.

II.1 Comment diminuer la constante diélectrique ?

Pour trouver des matériaux dont la constante diélectrique est plus faible que celle de l'oxyde de silicium, les recherches se sont basées sur l'équation de Clausius-Mosotti [10]:

$$\frac{\rho_m}{3\epsilon_0} = \left(\sum_{i=1}^n N_i \alpha_i \right) = \frac{k-1}{k+2} \quad (1.5)$$

Avec ρ_m la densité du matériau, α_i la polarisabilité des atomes et N_i la densité atomique.

Selon cette équation, deux leviers sont possibles pour avoir un nouveau matériau à faible k , il faut que :

- (1) La polarisabilité (α_i des atomes) du matériau soit faible [11],
- (2) ou la densité atomique ρ_m du matériau soit faible [12].
- (3) ou (1) et (2) satisfaits.

Les matériaux choisis devront présenter, l'une et/ ou l'autre de ces deux caractéristiques de la manière la plus marquée possible, tout en restant compatibles avec les spécifications requises.

II.1.1 Réduction de la polarisabilité des matériaux

Au niveau microscopique, la constante diélectrique k d'un matériau peut être définie comme une mesure physique de la polarisabilité électrique de ce matériau. La polarisabilité électrique est la capacité d'un matériau à se déformer sous l'action d'un champ électrique appliqué et donc former des dipôles électriques (charges positives et charges négatives séparées). Cette constante diélectrique peut être donnée par l'équation suivante :

$$k = 1 + \chi_e \quad (1.6)$$

Où k est la constante diélectrique du matériau et χ_e est la susceptibilité électrique du diélectrique. χ_e est une constante de proportionnalité sans unité reliant le moment dipolaire induit par unité de volume de diélectrique $\vec{p}$, au champ électrique appliqué $\vec{E}$.

Dans le vide (où il n'y a pas d'atomes à polariser), $\chi_e = 0$ et donc $k=1$. Au contraire, dans un solide, il existe trois mécanismes de polarisation : électronique, atomique et dipolaire. La polarisation électronique se produit dans le cas des atomes neutres quand un champ électrique déplace le noyau. La polarisation atomique se produit quand deux ions positif et négatif ont tendance à s'écarter sous l'effet d'un champ électrique appliqué. Quant à la polarisation dipolaire ou orientationnelle, elle se produit quand deux dipôles permanents dans une molécule asymétrique répondent à un champ électrique appliqué. Chacun de ces mécanismes a un temps de réponse associé et il ne peut contribuer à la constante diélectrique k que pour certaines fréquences de champ électrique. Ces trois mécanismes répondent à des fréquences allant de kHz au rayonnement UV dans le circuit intégré (figure 1.7).

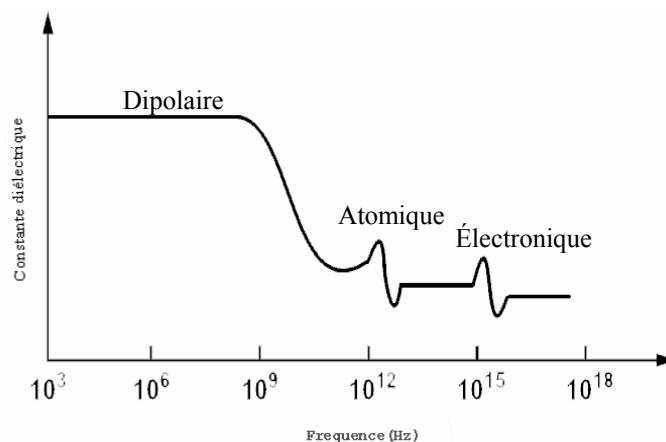


Figure 1.7 : Localisation en fréquence des mécanismes de réponse du diélectrique

Un diélectrique est un matériau isolant qui produit une polarisation quand un champ électrique externe est appliqué. Pour avoir un matériau à faible k , il est préférable de choisir :

- *un système diélectrique non polarisable* (à très faible polarisabilité) tels que les matériaux ayant peu de groupes chimiques polaires (par exemple pour diminuer la polarisabilité de SiO_2 , on remplace les liaisons polaires Si-O-Si par des liaisons moins polaires Si-O-F ou Si-O-C) [13] ou bien par modification de la stoechiométrie locale dans le SiO_2 [14]. Ceci se fait par introduction de F ou C dans la matrice SiO_2
- *un système ayant une symétrie moléculaire* pour éviter la formation de dipôles entre les différents atomes tels que les polymères organiques (parylène, polybenzoxazole) [15].

II.1.2 Introduction de la porosité dans le matériau

La deuxième méthode pour diminuer la constante diélectrique selon la loi de Clausius-Mosotti consiste à diminuer la densité du matériau (introduire de la porosité). Il est possible de diminuer la densité d'un matériau en diminuant sa masse m , ce qui est possible en introduisant à volume constant du « vide » dans ce matériau. L'effet de la présence de pores sur la constante diélectrique du matériau a été étudié par Clarke[16]. Il a montré que dans le cas où la constante diélectrique de pore (k_p) est inférieure à celle du matériau (k_M), le modèle de Maxwell-Garnett [17] peut être utilisé comme écrit dans cette équation :

$$\frac{k_e - k_M}{k_e + 2k_M} = f \frac{k_p - k_M}{k_p + 2k_M} \quad (1.7)$$

Dans ce modèle p et k_p représentent un pore et sa constante diélectrique,

M et k_M est le matériau et sa constante diélectrique,

k_e est la constante diélectrique effective du matériau poreux,

f le taux de porosité introduite.

On pose : $A = f \frac{k_p - k_M}{k_p + 2k_M}$ on aura

$$k_e = k_M \left(\frac{1 + 2A}{1 - A} \right) \quad (1.8)$$

de cette équation, nous pouvons calculer la porosité nécessaire à introduire dans un matériau pour diminuer sa constante diélectrique. Pour un matériau où $k_M = 4$ tel que le SiO_2 , 79% de porosité est nécessaire pour diminuer sa constante diélectrique à 1,5.

La figure 1.8 illustre la diminution de la constante diélectrique en fonction de porosité introduite de certains matériaux comme reportée dans le travail de Golden et al [18].

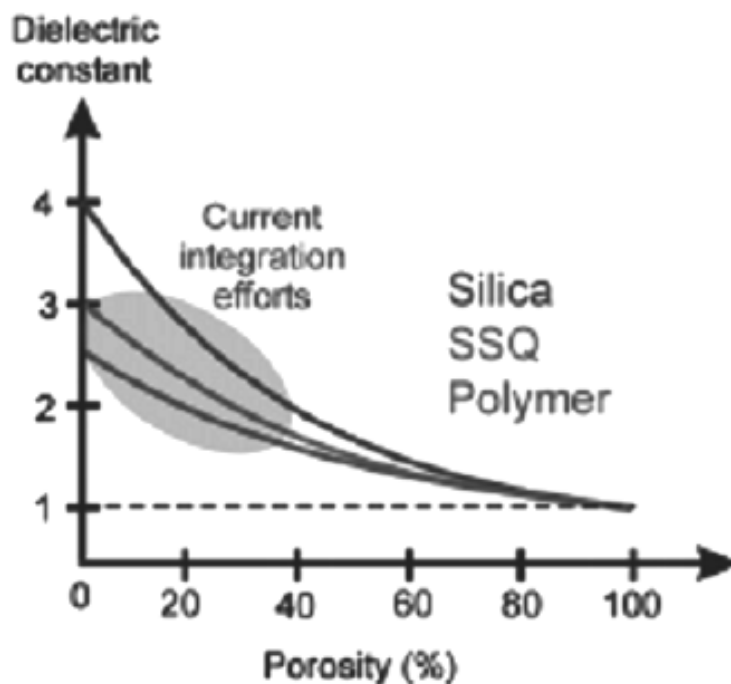


Figure 1.8 Evolution de la constante diélectrique du matériau en fonction de la porosité introduite

III. Présentation des nouveaux matériaux diélectriques

L'intégration de nouveaux diélectriques low- k nécessite la maîtrise de nombreux paramètres : leurs propriétés mécaniques, thermiques et électriques doivent être comparables ou bien meilleures que celles du SiO_2 (diélectrique de base). Ces propriétés sont résumées dans le tableau ci-dessous (tableau 1.2).

PROPRIETES	ELECTRIQUE S	CHIMIQUES	MECANIQUES	THERMIQUE ES
Principales (les plus critiques)	- faible constante diélectrique - faible courant de fuite	- faible absorption d'humidité - faible solubilité dans l'eau - non corrosif entre les lignes	- bonne adhésion - faible tension d'interface - faible dilatation thermique	- grande température de transition $T_g > 400^\circ\text{C}$ - forte stabilité thermique (300°C)
Secondaires	- pas de biréfringence - fiabilité	- sélectivité de gravure - bonne résistance chimique - pureté - longue durée de vie - inoffensif pour la planète (environnement)	- dureté - uniformité d'épaisseur - faible dilatation - fort module d'Young	- faible perte en masse - forte conductivité thermique - évacuation de la chaleur

Tableau 1.2 Différents propriétés demandées pour les nouveaux candidats low-*k*

Comme le montre ce tableau, en plus d'avoir une faible constante diélectrique, les nouveaux diélectriques doivent répondre aux exigences de l'industrie électronique. Cela rend la recherche dans ce domaine assez compliquée.

Les différents diélectriques low-*k* utilisés jusqu'à maintenant dans les interconnexions sont présentés dans les paragraphes suivants.

*III.1 Les low-*k* à base d'oxyde de silicium*

Dans un premier temps, pour des contraintes de transferts technologiques rapides vers la production industrielle, la recherche s'est d'abord portée sur des low-*k* dont la gravure est très proche de celle de l'oxyde de silicium pur. Les oxydes dopés au fluor (le dopage se fait par implantation ou par diffusion de fluor dans la matrice de SiO_2 principalement déposée par (CVD et PECVD) [19,20], sont apparus comme les meilleurs candidats. Le fluor agit à deux niveaux :

1. Il réduit d'une part les polarisabilités ionique (avec une liaison O-F plus covalente) et électronique (avec une plus faible masse atomique) de l'entité SiOF ; l'oxyde dopé F devient moins polarisable et sa constante diélectrique est diminuée d'autant.

2. Il modifie d'autre part la configuration atomique dans la matrice du matériau, avec une diminution conséquente de la liaison Si-F et un allongement des liaisons Si-O du fait que les électrons des orbitales moléculaires sont plus attirés vers O-Si-F à cause de la forte électronégativité de F. Les oxydes dopés F présentent en conséquence des densités plus importantes que les oxydes « traditionnels » ; ce qui va dans le sens d'une augmentation de leurs constantes diélectriques.

Le cumul de ces deux éléments contradictoires aboutit malgré tout à la diminution de la constante diélectrique de l'oxyde dopé lorsque la concentration de fluor augmente, avec une diminution de la polarisabilité (diminution de k) prépondérante sur l'augmentation de la densité (augmentation de k); cette constante diélectrique diminue quasi linéairement de 4 à 3 avec une concentration atomique de fluor croissante de 1 à 10% incorporé dans l'oxyde [21].

Le principal désavantage de ce procédé provient du fait que la diminution de la constante diélectrique reste faible ($k > 3$). Il peut alors être tentant d'augmenter la concentration atomique de fluor incorporé dans l'oxyde afin de diminuer sa constante diélectrique. Or, il a été démontré que l'absorption de l'humidité par le matériau augmente exponentiellement avec la concentration de fluor lorsque plus de 4% de fluor est incorporé à l'oxyde ($k = 3,3$), ce qui constitue un problème à double titre :

- ✓ La constante diélectrique augmente en effet dès que l'oxyde dopé est mis en contact avec l'humidité de l'atmosphère ambiante au-delà de cette concentration. Ceci aboutit à une augmentation de la constante diélectrique globale, car l'eau est extrêmement polarisable et possède une forte constante diélectrique ($k = 83$).

- ✓ De plus, cette humidité absorbée génère des acides (HF), en réagissant avec le fluor au cours des recuits d'intégration, et aboutit à la corrosion des lignes métalliques [22].

D'autres oxydes dopés, dénommés « Silisesquioxane » (SQ), ont aussi été développés (figure 1.9), afin de contourner les problèmes de corrosion et d'affinité aqueuse liés à la présence du fluor. Il s'agit d'oxydes à faible permittivité diélectrique dopés avec des groupements hydrogène (« HSQ ») ou méthyle (« MSQ »). Cette classe de matériaux est déposée plutôt en solution à la tournette. Leur élaboration est basée sur la création de volumes libres à partir de la cassure des liaisons Si-O-Si et la greffe de 2H ou 2CH₃. Contrairement aux oxydes dopés F, le but est ici de diminuer la constante diélectrique en diminuant la densité (vides libérés avec $k=1$) au lieu de diminuer la polarisabilité de l'oxyde. Les matériaux industrialisables

présentent des permittivités diélectriques autour de 3,4. Ils présentent de très bonnes stabilités thermiques ($> 500^{\circ}\text{C}$) [23], mais leur principal inconvénient demeure le fait que leur constante diélectrique reste encore trop élevée pour une intégration industrielle vraiment intéressante.

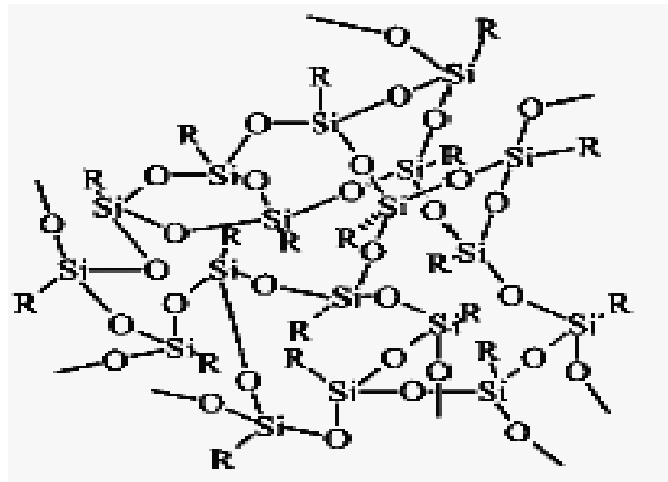


Figure 1.9 Représentation schématique d'un Silsesquioxane (SQ). Si R est un H : (HSQ) ou si R est un CH_3 : (MSQ)

III.2 Les low- k « organo-silicieux »

Une autre voie pour diminuer la constante diélectrique de l'oxyde de silicium, consiste à introduire des éléments carbonés par implantation ou diffusion dans celui-ci, ce qui nous permet de former des liaisons Si-O-C-H qui ont une polarisabilité atomique, électronique et dipolaire plus faibles que les liaisons Si-O-Si. Cette solution est à l'origine de toute une nouvelle classe de low- k dénommés « Si-O-C-H » ou aussi « organo-silicieux » [24]. Ils sont généralement déposés par PECVD, ne possèdent pas les problèmes de corrosion et présentent des constantes diélectriques comprises entre 2,4 et 3,2, plus faibles que les oxydes dopés F ou H. Ces low- k « organo-silicieux » ont fait l'objet, en vue de leur facilité d'intégration, de recherches toutes aussi intensives que les low- k purement organiques, grâce notamment à leur facilité de dépôt PECVD et aux modifications aisées de leurs propriétés avec les paramètres plasma du procédé de dépôt.

III.3 Les low-*k* purement organiques

Le choix de matériaux purement organiques permet de diminuer encore plus la polarisabilité du matériau, et donc la constante diélectrique de celui-ci. Il s'agit de la classe de low- *k* qui a fait l'objet du plus intense développement jusqu'à présent. En conséquence, de nombreux candidats sont possibles :

- ✓ Les low-*k* organiques présentant les plus faibles constantes diélectriques sont les polymères fluorés, déposés par CVD ou PECVD. Pour cette catégorie, les plus connus sont les polystyrènes (avec une stabilité thermique faible ~170°C), les C:F_x [25], les polynaphtalènes dopés F et les téflons (qui possèdent de très bonnes stabilités thermiques) [26]. Ils se distinguent tous par de très faibles constantes diélectriques, comprises entre 1,9 et 2,5 [27]. Leur adhésion est cependant faible et un promoteur d'adhérence (de plus forte constante diélectrique) est nécessaire au cours de leur intégration, ce qui réduit une partie de leurs avantages liés à leur faible constante diélectrique. Ils possèdent une assez forte tendance à absorber de l'humidité en cours de procédé, susceptible, comme dans le cas des oxydes de silicium dopés F, de réagir avec le fluor de leur matrice et d'engendrer la corrosion du métal déposé au cours des étapes technologiques ultérieures [28].
- ✓ L'alternative des polymères organiques ne comprenant pas d'éléments halogénés permet à la fois de s'affranchir des problèmes de corrosion et d'améliorer leur adhésion. Ces low-*k* présentent cependant des constantes diélectriques plus importantes, comme dans les cas des parylènes (*k* = 2,6), des polyimides (*k* = 3,3) ou des polynaphtalènes (*k* = 2,4). Ces polymères, représentés en figure 1.10 constituent les éléments les plus courants de cette classe de low-*k*.

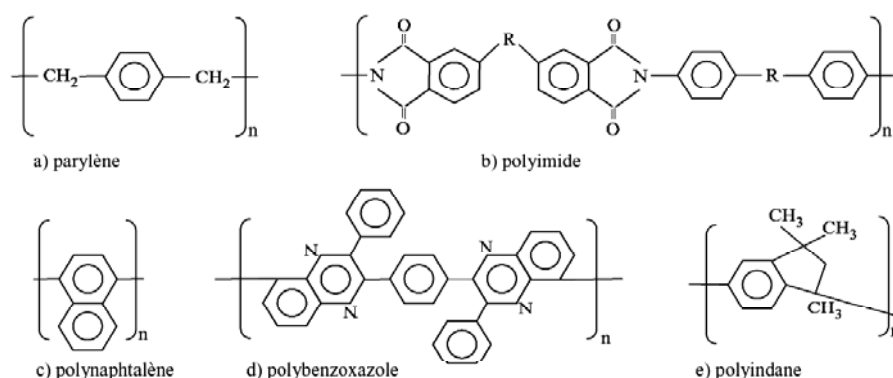


Figure 1.10 Structures de quelques polymères organiques à faible constante diélectrique

- Pour le parylène, figure 1.10, la présence de simples liaisons C-C dans la chaîne carbonée lui confère une trop faible stabilité thermique, avec une rupture des liaisons dès 390°C [29].
- A l'opposé, si les simples liaisons C-C sont évitées, des polymères tels que le polynaphtalène, représenté figure 1.10-c, présentent une très forte stabilité thermique (dégradation au dessus de 570°C sous N₂), mais ne sont solubles dans aucun solvant, d'où leur difficulté d'intégration directement par CVD sur tranche silicium.
- Entre ces deux candidats, le polyimide ($T_g=350^\circ\text{C}$, stable jusqu'à environ 500°C sous N₂) représente un compromis et possède l'avantage de pouvoir être déposé à la tournette. Cependant, même si les polarisabilités ionique (liaisons covalentes) et électronique (C,H) du polyimide restent très faibles, le polymère est polaire à cause de la dissymétrie du monomère, comme il est possible de le voir figure 1.10-b. Ceci explique la forte tendance de ce polymère à absorber l'humidité ambiante, ce qui dégrade sa constante diélectrique finale. Le polyimide se caractérise enfin par des propriétés d'anisotropie critiques du fait de la tendance à l'orientation de la chaîne polymère dans un plan parallèle à la tranche de silicium au cours du dépôt en couche mince. Ce sont les liaisons covalentes dans ce plan et les liaisons de van der Waals perpendiculairement à ce plan qui sont à l'origine des anisotropies diélectriques et de l'expansion thermique [30].

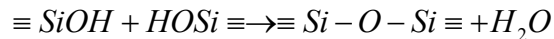
Un bon moyen de réduire la constante diélectrique des polymères organiques est donc d'introduire une symétrie polaire et de favoriser des matériaux isotropes, tout en choisissant des polymères ne présentant pas de simples liaisons C-C et pouvant être étalés à la tournette. Les deux classes qui répondent à ces critères sont les polymères hétéroaromatiques (comme le polybenzoxazole représenté figure 1.10-d) et les polymères purement hydrocarbures (comme le polyindane représenté figure 1.10-e). Leurs constantes diélectriques sont voisines de 2,6, leurs stabilités thermiques très bonnes ($T_g=450^\circ\text{C}$), et leurs structures non polaires leur permettent d'être très peu sensibles à l'absorption d'humidité [31].

III.4 Les low-k nanoporeux et le « vide »

Pour l'obtention des constantes diélectriques les plus faibles, la mise au point de matériaux « nanoporeux » à base de silice constitue la voie ultime... ou presque, avec la solution « Air bridge », où le low-k est remplacé par de l'air. Mais les conditions de réalisation technologiques sont encore loin d'être atteintes pour cette dernière possibilité, avec des

problèmes de retrait du matériau entre les lignes d'interconnexions et de tenue mécanique du circuit intégré notamment.

Les nanoporeux peuvent être classés en deux groupes : les « Xérogels » et les « Aérogels » [32]. Les premiers diffèrent des seconds par leur taux de porosité (respectivement 50 à 90% et de 95 à 99%) et par leur mode de fabrication finale [33]. Les gels pour « Xérogels » sont déposés par voie sol-gel, suivi d'une évaporation des solvants. La gélification est permise par le reste du solvant avec des réactions de type :



Ces réactions assurent la création des liaisons mécaniques de la structure du nanoporeux [34]. L'étape finale consiste alors à évaporer l'humidité et les solvants restants.

Pour la fabrication des « aérogels », la gélification est menée avant l'évaporation des solvants. Cette évaporation est effectuée sous haute pression, en phase supercritique, ce qui évite l'effondrement de la structure au cours de l'évaporation et permet d'obtenir des taux de porosité supérieurs à 99% [35].

Ces low- k représentent sans doute l'une des meilleures solutions d'intégration, combinant à la fois les plus faibles constantes diélectriques possibles et la meilleure stabilité thermique. Les problèmes de ces low- k sont leur faible résistance mécanique [36], leur difficulté d'intégration [37], les possibilités de diffusion d'humidité ou de produits de gravure avec dépôt dans le réseau poreux de la matrice du nanoporeux (due à la présence de pores ouverts à la surface ou de pores interconnectés) [38]. Pour éviter le problème d'humidité, la surface interne du nanoporeux peut être rendue hydrophobe avec le remplacement des sites hydroxyles par des groupes méthyles [39]. La métallisation nécessiterait enfin certainement l'emploi de couches barrières particulières à la diffusion (TiN ou Ti), ou bien la mise au point de dépôt de nanoporeux avec des surfaces exemptes de pores ouverts.

Nous pouvons aussi préciser ici qu'il existe quelques polymères poreux de type Si-O-C-H ou organiques [40]. Le désavantage de ces matériaux est qu'ils cumulent à la fois les inconvénients propres aux nanoporeux, avec la diffusion de produits de réactions dans le réseau de pores, et l'inconvénient d'un seuil de gravure ionique réactive plus faible que leurs homologues non poreux, sans pour autant afficher des constantes diélectriques améliorées, puisque leur taux de porosité ne peuvent pas dépasser 50%.

La figure 1.11 résume l'ensemble des diélectriques low- k que nous avons abordés dans ce paragraphe de ce chapitre.

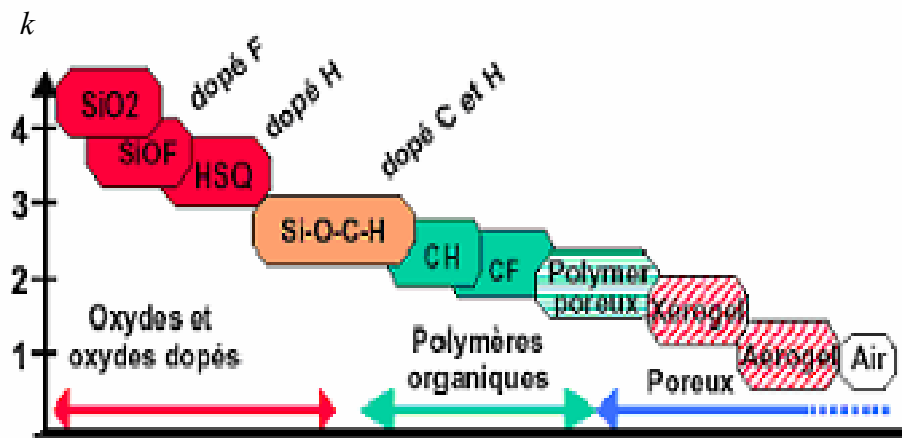


Figure 1.11 Différents diélectriques low- k utilisés dans les interconnexions

III.5 Les low- k obtenues par implantation de gaz rares

Nous remarquons que les matériaux nanoporeux sont les candidats potentiels pour remplacer l'oxyde de silicium pur dans les interconnexions. Ils présentent la plus faible valeur de la constante diélectrique. Mais ces matériaux présentent beaucoup d'inconvénients lors de leur intégration due à la présence des pores ouverts à la surface ou des pores interconnectés. Ceci leur confère une faible résistance mécanique, des problèmes de corrosion et d'humidité. Pour résoudre ces problèmes, la solution peut être la formation d'un nouveau matériau poreux mais avec des pores enterrés dans la matrice. Des études préliminaires sont réalisées dans ce volet par l'équipe du professeur E. Ntsoenzok du CEMHTI du CNRS d'Orléans et qui ont pu apporter une réponse à la question de pouvoir former de la nanoporosité enterrée dans du SiO_2 amorphe et de la possibilité de diminuer sa constante diélectrique. Les principaux résultats montrent que l'implantation des gaz rares tel que le Kr et le Xe contribuent fortement à la création de cette nanoporosité dans la matrice [41,42,43,44,45].

IV. Bibliographie du chapitre 1

- [1] Semiconductor Industry Association, International Technology Roadmap for Semiconductors, 2003
- [2] G.E. Moore, "Cramming more components onto integrated circuits", *Electronics* 38 (1965) 114.
- [3] M.T. Bohr, International Electron Devices Meeting Digest, 241 - 243, 1995
- [4] Semiconductor Industry Association, International Technology Roadmap for Semiconductors, 1999
- [5] J.L. Plansky, W.N. Gill, A. Jain, S. Rogojevic, Nanoporous dielectric films: fundamental property relations and microelectronics applications, *Interlayer Dielectrics for Semiconductor Technologies*, Elsevier, Academic Press, 261 - 325, 2003.
- [6] R. Zorich, Advanced Technology Report: Copper Interconnect and Low-k Dielectric Technologies, Integrated Circuit Engineering Corporation, 2001
- [7] W.W. Lee, P.S. Ho, *MRS Bulletin* 22 (1997) 19.
- [8] S.P. Murarka, *Sol. St. Techn.* (1996) 83.
- [9] Semiconductor Industry Association, International Technology Roadmap for Semiconductors, 2004
- [10] J. Y. Kim, M. S. Hwang, Y. K. Kim, H. J. Kim, Y. Lee *J of Applied Phy* 90 (2001) 2469
- [11] P. K. Chu, C. Chan, *Surf. and coat. Techn.* 136 (2001)151.
- [12] A. Jain, S. Rogojevic, S. Ponoth, N. Agarwal, I. Matthew, W. N. Gill, P. Persans, M. Tomozawa, J.L. Plawsky, E. Simonyi, *Thin solid Film* 398&399 (2001) 513.
- [13] K. Lin, C. Jin, M. Tsai, M. Daniels, A. Gonzalez, 4th International Interconnects Technology Conference, San Francisco, USA, IEEE (2001) 146.
- [14] H.R. Philipp, *J.Phys.Chem.Solids*, 32, (1997) 1935.
- [15] A. Grill, *Diamond and Related Materials* 10 (2001) 234.
- [16] E. Clarke, *Formerly the Microelectronics Division of Millipore Corporation*, www.mykrolis.com.
- [17] J. Y. Kim, M. S. Hwang, Y. K. Kim, H. J. Kim, Y. Lee *J of Applied Phy* 90 (2001) 2469
- [18] J.H. Golden, C.J. Hawker, P.S. Ho, *Semiconductor International*, 24 (2001) 79.
- [19] T. Homma, Y. Yamaguchi, Y. Murao, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 687.
- [20] T. Usami, K. Shimokawa, M. Yoshimaru, *J. Appl. Phys.* 33 (1994) 408.
- [21] T. Treichel, G. Ruhl, P. Ansmann, R. Würfl, M. Dieltmeier, *Microelectron. Eng.* 40 (1998) 1.
- [22] G. Passemard, P. Fugier, P. Noel, F. Pires, O. Demolliens, *Microelectron. Eng.* 33 (1997) 335.
- [23] N. P. Hacker, *MRS Bulletin* (1997) 33.
- [24] M.J. Loboda, J. A. Seifferly, F.C. Dall, *J. Vac. Sci. Technol. A* 12 (1994) 90.
- [25] K. Endo, T. Tatsumi, *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 1370.
- [26] T.M. Lu, J.A. Moore, *MRS Bulletin* (1997) 28.
- [27] T. Treichel, G. Ruhl, P. Ansmann, R. Würfl, M. Dieltmeier, *Microelectron. Eng.* 40 (1998) 10.
- [28] S. Mumby, *J. Electr. Mat.*, 18 (1989) 241.
- [29] C. Chiang, A.S. Mack, C. Pan, Y. L. Ling, D.B. Fraser, *Mat. Res. Soc. Symp.* 385 (1995) 123.
- [30] S. Ukishima, M. Iijima, M. Sato, Y. Takahashi, E. Fukada, *Thin Solid Films* 308&309 (1997) 475.
- [31] G. Maier, *Prog. Polym. Sci.* 26 (2001) 3.
- [32] C. Jin, J.D. Luttmer, D. M. Smith, T.A. Ramos, *MRS Bulletin* (1997) 39.
- [33] J. K. Hong, H. S. Yang, M. H. Jo, H. H. Park, S.Y. Choi, *Thin Solid Films* 308&309 (1997) 495.
- [34] M.W. Shafer, D.D. Awschalom, J. Warnock, G. Ruben, *J. Appl. Phys.* 61 (1987) 5438.
- [35] J. Fricke, T. Tillotson, *Thin Solid Films* 297 (1997) 212.
- [36] Y.H. Wang, M.R. Moitreyee, R. Kumar, S.Y. Wu, J.L. Xie, P. Yew, B. Subramanian, L. Shen, K.Y. Zeng, *Thin Solid Films* 462&463 (2004) 227.
- [37] K. Schulze, S.E. Schulz, S. Frühauf, H. Körner, U. Seide, D. Schneider, T. Gessner, *Microelectron. Eng.* 76 (2004) 38.
- [38] L. Y. Yang, D.H. Zhang, C.Y. Li, R. Liu, A.T.S. Wee, P.D. Foo, *Thin Solid Films* 462&463 (2004) 182.
- [39] S.P. Louh, C.H. Wong, M.H. Hon, *Thin Solid Films* 498 (2006) 235.

- [40] D.G. Shamiryan, M.R. Baklanov, S. Vanhaelmeers, K. Maex, *Electrochem. Sol. St. Lett.* 4 (2001) F3.
- [41] H. Assaf, E. Ntsoenzok, M.O. Ruault, O. Kaitasov, *Solid state phenom.* 108-109(2005) 291.
- [42] E. Ntsoenzok, H. Assaf, and M. Ruault, "Bubbles and cavities induced by rare gas implantation in silicon oxide," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 864, 2005.
- [43] E. Ntsoenzok, H. Assaf, M.O. Ruault, *MRS Spring Meeting*, 2005
- [44]] E. Ntsoenzok, H. Assaf, M.O. Ruault, *Semiconductor defect engineering-Materials, synthetic structures and devices*, MRS, San Francisco 2006.
- [45] H. Assaf, E. Ntsoenzok, E. Leoni, M. F. Barthe, M. O. Ruault, O. Kaitasov, S. Ashok, *Electrochem. Solid-State Lett.*, Volume 10, Issue 10 (2007) G72

Chapitre 2

Etat de l'art

Sommaire du chapitre

I. Introduction	26
II. Principe de l'implantation ionique	26
III. Implantation ionique dans l'oxyde de silicium.....	28
III.1 La structure du SiO ₂ amorphe.....	28
III.2 Les défauts créés dans le SiO ₂ après implantation.....	29
III.2.1 Les lacunes et les auto-interstitiels	30
III.2.2 Les centres déficients en oxygène (ODC)	31
III.2.3 Le centre E'	32
III.2.4 Le NBOHC	32
III.2.5 Le centre peroxyde (PR)	33
III.3 Bulles/cavités dans le SiO ₂	33
III.3.1 Comportement des gaz rares dans la matrice SiO ₂	34
III.3.2 Bulles/cavités dans le SiO ₂ implanté gaz rares	37
IV. Etat de l'art des principaux travaux réalisés au CEMHTI.....	37
IV.1 Caractérisation structurale	37
V. Conclusion	43
VI. Bibliographie du Chapitre 2.....	44

I. Introduction

L'implantation ionique est l'une des techniques les plus utilisées pour la modification de la structure des matériaux pour des applications technologiques bien définies. Elle est utilisée dans l'industrie électronique pour le dopage des semi-conducteurs, le piégeage des impuretés et dans le procédé dit de Smurt-Cut, SiMOX ainsi que dans d'autres applications.

Parmi les applications qui nous intéressent, l'implantation de gaz rares dans l'oxyde de silicium où peu de travaux sont rapportés dans la littérature. L'essentiel des ces travaux, ont été réalisés par l'équipe d' E. Ntsoenzok du groupe CEMHTI du CNRS d'Orléans qui ont pu étudier la formation des nano-bulles/cavités dans la matrice amorphe SiO_2 par implantation de gaz rares.

Dans ce chapitre, un état de l'art sera présenté sur l'implantation ionique de gaz rares pour la formation des bulles/cavités dans le SiO_2 . La première partie consiste à donner un aperçu général sur l'implantation ionique et en second lieu, une étude bibliographique sera faite sur les différents défauts induits par implantation ionique dans le l'oxyde de silicium amorphe. Cette partie se terminera par une présentation synthétique des bulles/cavités induits par implantation de gaz rares dans le SiO_2 .

II. Principe de l'implantation ionique

L'implantation ionique consiste à bombarder un matériau avec des ions de l'impureté désirée et à des énergies variant de quelques électronvolts à quelques mégavolts. Un ion pénétrant dans un substrat va perdre son énergie par chocs avec les atomes de la cible pour finir par se placer dans une position où il peut être actif électriquement, optiquement, mécaniquement ou chimiquement selon la qualité du substrat. Par ces chocs, l'ion peut déplacer des atomes de la cible et créer ainsi sur son parcours de nombreux défauts.

L'implantation ionique est caractérisée par :

- La distribution des ions dans le substrat,
- Les défauts créés par l'implantation dans le substrat,

L'implantation ionique trouve de nombreuses applications dans divers domaines de la science des matériaux : fabrication de guides de lumière, de mémoires à bulles, de circuits intégrés ou de pièces aux propriétés mécaniques spécifiques.

Le choix de cette technique est basé sur les différents avantages qu'elle offre :

- L'implantation se réalise à plus basse température que la diffusion,

- La possibilité de contrôle de la dose d'ions introduits par le choix de l'énergie du faisceau et de la dose,
- L'énergie des ions permet de pouvoir contrôler la profondeur d'implantation et de déterminer l'épaisseur du substrat modifié,
- La possibilité de traiter tous genres de matériaux (isolants, semi-conducteurs et conducteurs).
- La possibilité de ne traiter qu'une partie du matériau (en cachant l'autre par un masque),
- La possibilité d'effectuer un traitement de surface qui n'affecte pas les propriétés et la composition du matériau en volume.

La figure (2.1) montre schématiquement les divers interactions quand des ions incidents énergétiques viennent frapper de la matière

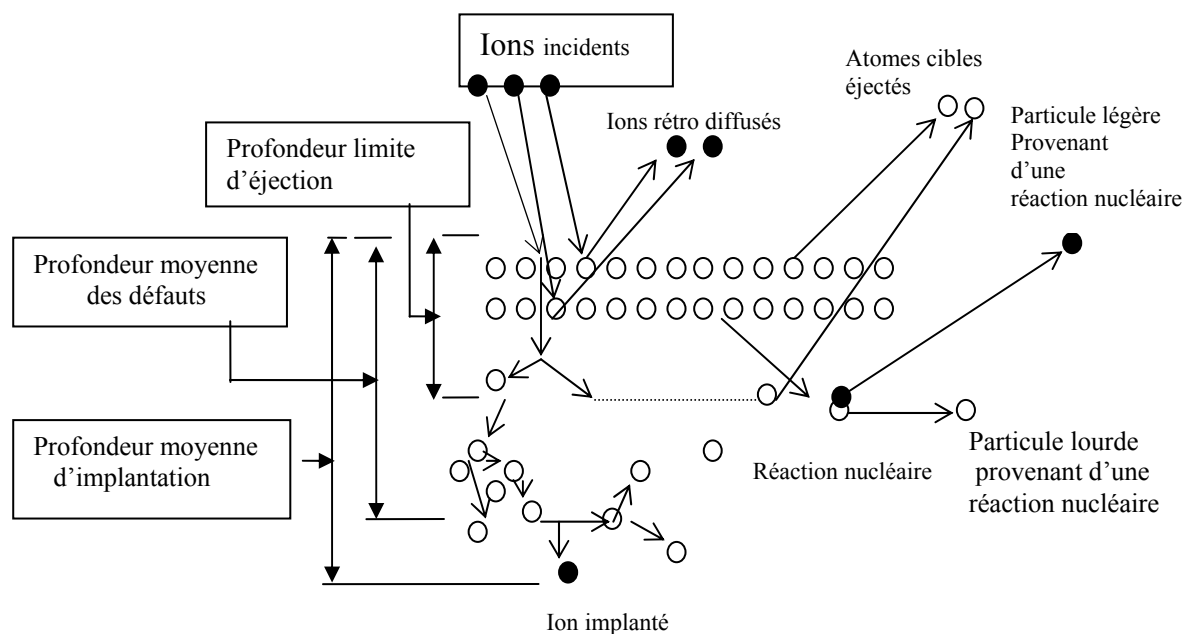


Figure 2.1 Différents phénomènes pouvant se produire au cours d'une implantation

L'implantation ionique est concernée par la gamme d'énergie d'ions incidents de quelques eV jusqu'aux MeV. En dehors de cette gamme, d'autres applications des interactions ion-matière sont possibles (figure 2.2) tel que dépôt de films, chimie des plasmas, érosion ionique, physique nucléaire [1].

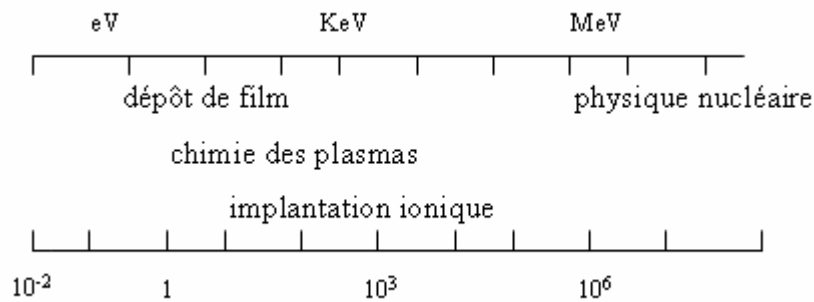


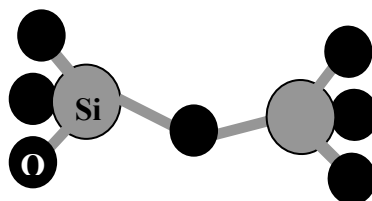
Figure 2.2 Applications des interactions ion-matière

Nous avons utilisé dans nos travaux d'implantation dans l'oxyde de silicium les gaz rares Xe et Kr à l'aide de l'implanteur ionique EATON NV3206 du laboratoire PHYMAT de Poitiers (France).

III. Implantation ionique dans l'oxyde de silicium

III.1 La structure du SiO_2 amorphe

L'oxyde de silicium peut exister sous une forme cristalline ou amorphe. Dans notre travail nous avons utilisé l'oxyde amorphe. Ce matériau ne présente qu'un ordre local contrairement aux matériaux cristallins qui possèdent un motif unique reproduit indéfiniment dans les trois directions de l'espace. Cette structure amorphe représentée schématiquement sur la figure 2.3 est constituée de tétraèdres SiO_4 reliés entre eux par des liaisons Si-O-Si où chaque atome de silicium est entouré d'un tétraèdre d'atomes d'oxygène, et chaque oxygène est lié à deux atomes de silicium. A cause d'une imperfection de la structure, le silicium peut se trouver parfois lié à 3 atomes d'oxygène au lieu de 4 atomes [2], ce qui peut conduire à une formation des centres déficients en oxygène (ODC). La liaison Si-O a une longueur de $1.6 \text{ \AA}$, l'angle de la liaison Si-O-Si varie entre 100° et 170° . Les tétraèdres SiO_4 enchaînent des réseaux désordonnés, caractérisés par une distribution des tailles de cycles fermés -Si-O-Si-O- contenant 3 à 8 atomes de Si [3]

Figure 2.3 Structure du SiO_2

III.2 Les défauts créés dans le SiO₂ après implantation

L'implantation d'un ion projectile sur une cible provoque par effet de chocs, des déplacements d'atomes de la cible et crée ainsi sur son parcours de nombreux défauts dont l'origine est la perte d'énergie nucléaire (déplacement atomique) ou/et électronique (collisions directes entre un électron libre ou lié du solide et l'ion incident).

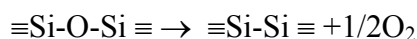
Pour l'oxyde de silicium amorphe de nombreuses études montrent différentes configurations de défauts qui peuvent être classées selon deux processus : soit par rupture de la liaison Si-O-Si ou par déplacement d'un atome avec formation d'une paire de Frenkel.

Pour le premier cas, il y'a formation conjointement d'un défaut de type ($\equiv\text{Si}^\circ$ ou $\equiv\text{Si}^+$) appelé centre E' et d'un défaut de type ($\equiv\text{Si-O}^\circ$ ou $\equiv\text{Si-O}^+$) appelé centre NBOHC (Non Bridging Oxygen Hole Center) [3].

Pour que ce processus soit majoritaire, on doit observer des concentrations en centres E' et NBOHC égales en fonction de la dose. Les études menées par C.H. Novion et al [3] montrent que ce processus conjoint des centres E' et NBOHC doit obligatoirement être suivi d'une migration de ces défauts à des distances supérieures à 30 Å l'un de l'autre afin de diminuer l'interaction dipôle-dipôle.

Pour le second processus, une énergie seuil de déplacement E_D rentre en considération pour la création des paires de Frenkel (lacunes et interstitiels). Ces défauts et leurs natures seront fonction de la valeur de l'énergie du projectile et de l'énergie de déplacement. Dans les modèles théoriques, on trouve des estimations pour les statistiques des ces paires ; comme pour le cas du modèle BCA (Binary Collision Approximation) qui utilise l'estimation Kinchin-pease [4]. La valeur de cette énergie est nécessaire afin de prédire la nature du défaut. Pour l'oxyde de silicium plusieurs auteurs ont déterminé cette énergie de déplacement, Mota et al [5] qui ont trouvé par dynamique moléculaire que E_D d'un atome d'oxygène est de l'ordre de 15-20 eV et de 40 eV pour un atome de silicium. Hasegawa et al [6] ont trouvé des énergies de l'ordre de 10 eV pour l'O et de 20 eV pour le Si. A partir de cette référence d'énergie entre l'oxygène et le silicium, on remarque qu'il est plus probable de déplacer un atome d'oxygène qu'un atome de silicium et à cet effet, on aura une grande probabilité de formation d'un centre déficient en oxygène appelé ODC (lacune d'oxygène).

Les différentes réactions de formation de ces défauts peuvent être décrites comme suit :



les défauts formés peuvent se décomposer par la suite sous l'effet des irradiations et des doses en formant des centres E' et des centres peroxydes PR ($\equiv\text{Si-O-O}^\circ$ ou $\equiv\text{Si-O-O}^+$) [3].

III.2.1 Les lacunes et les auto-interstitiels

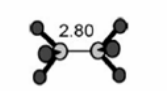
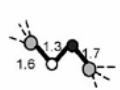
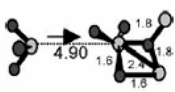
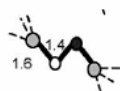
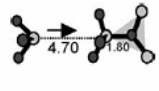
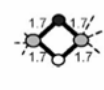
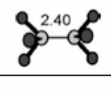
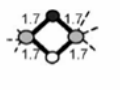
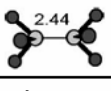
Lorsqu'un ion suffisamment énergétique bombarde une matrice de SiO_2 , il peut déplacer soit un atome d'O et former une paire de Frenkel d'oxygène (lacune et interstitiel d'O), soit un atome de Si et former une paire de Frenkel de silicium (lacune et interstitiel de Si).

Dans le SiO_2 amorphe, le déplacement d'atome de sa position crée des centres déficients en oxygène ou en silicium.

Un paramètre important rentre en considération dans l'étude des défauts: l'énergie de formation. Richard et al [7] à l'aide des simulation par dynamique moléculaire ont calculé ces énergies et les configurations des lacunes et des interstitiels d'oxygène selon leurs états de charge (+1, 0, -1, -2) avec la remarque que pour les lacunes et les interstitiels de silicium, la formation de défauts chargés est beaucoup plus compliquée et ont constaté que :

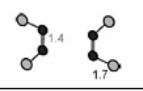
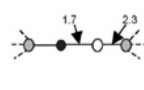
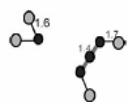
- L'énergie de formation d'une lacune d'oxygène varie entre 5.17 et 8.44 eV selon son état de charge,
- Pour le cas du silicium neutre, l'énergie de formation varie entre 3.6 et 43.6eV.
- L'énergie de formation d'un oxygène en position interstitielle (formant un pont peroxyde) est de l'ordre de 1.56eV, elle est beaucoup plus faible que celle d'un interstitiel de Si qui est de l'ordre de 14.07 eV,
- L'énergie de formation d'une paire de Frenkel mettant en jeu un oxygène qui varie entre 6.7 et 12.1 eV est beaucoup plus faible que l'énergie de formation d'une paire de Frenkel mettant en jeu un silicium qui varie entre 17 et 60 eV ; cela signifie qu'une paire de Frenkel est formée essentiellement d'une lacune d'oxygène (ODC) et d'un oxygène en interstitielle.

Les tableaux (2.1 et 2.2) résument les différentes configurations obtenues pour des lacunes et interstitiels d'oxygène et de silicium selon leurs états de charge, leurs énergies de formation et leur probabilité de formation [7].

charge	configuration	E_f (eV)	Abondance (%)	charge	configuration	E_f (eV)	Abondance (%)
+1		$8,05 \pm 0,29$	80,2	+1		$4,05 \pm 0,40$	100
		$7,60 \pm 0,35$	9,9	0		$1,56 \pm 0,37$	100
		$8,17 \pm 0,18$	9,9	-1		$1,60 \pm 0,23$	100
0		$5,17 \pm 0,30$	100	-2		$0,71 \pm 0,27$	100
-1		$8,44 \pm 0,29$	100				

Lacune d'oxygène Interstitiel d'oxygène

Tableau 2.1 Configuration, énergie de formation et abondance des lacunes et des interstitiels d'oxygène des états de charge positif, neutre et négatif

charge	configuration	E_f (eV)	Abondance (%)	charge	configuration	E_f (eV)	Abondance (%)
0		$3,60 \pm 0,68$	46,4	0		$13,30 \pm 0,7$	55,3
		$6,21 \pm 0,92$	46,4			$14,67 \pm 0,29$	10,6
		$43,6 \pm 2,21$	7,2			$17,39 \pm 4,49$	7,4

lacune de silicium Interstitiel de silicium

Tableau 2.2 Configuration, énergie de formation et abondance des lacunes et des interstitiels de silicium neutre

III.2.2 Les centres déficients en oxygène (ODC)

Pour les ODC (ou lacune d'oxygène), la probabilité de formation d'un centre déficient en oxygène dépend de la nature de l'atome cible déplacé lors du choc primaire (PKA), si c'est un atome d'oxygène ou un atome de silicium. Le transfert d'énergie nucléaire ou électronique est responsable de la création de ces centres.

Dans le cas d'implantation d'un gaz rare lourd tel que l'Ar, Kr ou Xe, Devine [8] a montré que c'est la composante nucléaire qui est responsable du déplacement d'un atome d'oxygène formant un centre ODC.

L'énergie d'activation de migration d'oxygène dans l'oxyde de silicium calculée par Mikkelsen et al [9] est de l'ordre de 4,7 eV. Richard et al [7] ont trouvé une valeur cohérente avec celle de Mikkelsen et al qui est égale à 4.65 eV en considérant que les défauts majoritaires sont des lacunes et des interstitiels d'oxygène neutres.

La caractérisation de ce type de défauts peut être obtenue par utilisation de l'absorption (bande d'absorption à 7.6eV) ou par photoluminescence à 3.1 eV [10].

III.2.3 Le centre E'

Le centre E' est un défaut ponctuel induit par une irradiation avec des rayonnements X, α , protons ou neutrons [11,12] ou par une implantation d'ions que le bore, le phosphore, le xénon,..... dans la silice amorphe [13,14,15]. Le centre E' peut exister sous forme d'un défaut paramagnétique ($\equiv\text{Si}^\circ$) avec un électron situé dans une orbitale sp^3 pendante de l'atome de silicium, ou bien il peut être chargé positivement ($\equiv\text{Si}^+$). Les études déjà faites sur les irradiations de la silice avec des protons, de l'hélium ou du Xe ont mis en évidence la création de ce centre du fait de la perte d'énergie électronique. Shaw et al [16] ont détecté la présence de ce centre E' lors de l'implantation de Xe de 4 MeV dans le SiO_2 . Ils ont trouvé que la concentration de centre E' la plus élevée se situe près de la surface, puis elle diminue progressivement jusqu'à la profondeur d'implantation R_p où elle atteint une valeur minimale stable. À l'arrière de R_p , ce centre E' disparaît. La concentration élevée de E' près de la surface provient de l'ionisation électronique de la matrice de SiO_2 . A la profondeur d'implantation R_p , la concentration E' diminue à cause de la recombinaison des défauts. Shaw et al ont montré que la distribution de E' ne suit pas celle des lacunes d'oxygène. la caractérisation de la nature et de l'environnement autour de ce centre peut être effectuée par EPR (Electron Paramagnetic Resonance) [17], technique d'absorption sur une bande de 5.85eV [18] et par photoluminescence (PL) à 4.42eV [19].

III.2.4 Le NBOHC

Le centre NBOHC (Non Bridging Oxygen Hole Center) est associé à la création d'un centre E' lors de la rupture intrinsèque de la liaison Si-O-Si ou bien à la présence de groupements Si-OH dans le SiO_2 implanté. Nishikawa et al [20] ont montré que le défaut NBOHC est formé

dans le SiO₂ après une irradiation avec de l'H ou de l'He ayant des énergies de 1 à 5 MeV selon une perte d'énergie électronique. Comme pour le centre E', ce défaut peut exister sous forme chargé ($\equiv\text{Si-O}^\cdot$) ce qui lui permet d'être caractérisé par la technique d'annihilation de positon PAS [21, 22], ou bien sous forme paramagnétique (piégeage d'un trou sur un oxygène non pontant: $\equiv\text{Si-O}^\circ$) caractérisé par EPR [23] et par PL à 1.9 eV [19, 24],

III.2.5 Le centre peroxyde (PR)

Ce centre existe aussi sous forme paramagnétique Si-O-O° ou sous forme chargé négativement Si-O-O⁻. Le défaut paramagnétique Si-O-O° a été caractérisé par spectroscopie EPR [25] et par PL à 2.6 eV [19].

Le tableau 2.3, résume les principaux défauts ponctuels dans le SiO₂ amorphe après implantation.

Nom	Symboles	Technique de caractérisation
Les centres déficitaires en oxygène (ODC) ou lacunes d'oxygène	$\equiv\text{Si-Si}\equiv$	Technique d'absorption, PL
Les peroxydes	$\equiv\text{Si-O-O-Si}\equiv$	EPR, PL
L'oxygène dissous	$\text{O}_2^\cdot$	
Les Centres E'	$\equiv\text{Si}^+$ ou $\equiv\text{Si}^\circ$	EPR, ou Technique d'absorption, PL
Les centres NBOHC	$\equiv\text{Si-O}^\circ$ ou $\equiv\text{Si-O}^\cdot$	EPR, PAS, PL, EL
Les centres peroxyde (PR)	$\equiv\text{Si-O-O}^\circ$ ou $\equiv\text{Si-O-O}^\cdot$	EPR ou PAS
Les impuretés	$\equiv\text{Si-O-H}$ ou $\equiv\text{Si-H}$	

Tableau 2.3 Différents défauts ponctuels créés après implantation du SiO₂

III.3 Bulles/cavités dans le SiO₂

La terminologie généralement utilisée dans la littérature désigne les bulles comme des entités remplies de gaz tant dis que les cavités sont supposées vides. Dans des cas où la distinction entre bulle et cavité n'est pas possible, le terme «bulle/cavité» sera employé.

L'implantation ionique s'avère une technique très puissante dans le dopage des semi-conducteurs et aussi utilisable pour la création de bulles/cavités dans les métaux, les diélectriques et les semi-conducteurs. Elle trouve une grande place dans le cas du silicium où

les cavités créées par implantation sont de plus en plus utilisées dans le cas de piégeage des impuretés métalliques (gettering) cavités d'He [26] et la fabrication de structures SOI (Silicon On Insulator) par l'intermédiaire du procédé Smart-Cut [27]. Pour le cas du SiO₂, l'importante application de l'implantation ionique c'est l'introduction de nano porosité dans la matrice afin de réduire la constante diélectrique.

Dans cette partie, on se limite sur l'étude de l'effet du gaz rare implanté dans le SiO₂ amorphe. Avant de faire une synthèse bibliographique sur la formation des bulles/cavités par implantation ionique, il est intéressant de comprendre le comportement de ce gaz dans cette matrice à savoir : la diffusion, la solubilité. Une étude comparative de ces paramètres pour les différents gaz rares sera reportée dans cette partie.

III.3.1 Comportement des gaz rares dans la matrice SiO₂

Les principaux paramètres qui caractérisent le comportement du gaz dans la matrice sont : la diffusion et la solubilité.

III.3.1.1 La diffusion des gaz rares dans le SiO₂

La diffusion d'un gaz rare dans l'oxyde de silicium suit la loi d'Arrhenius donnée par :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{KT}\right) \quad (2.1)$$

avec D_0 est le facteur pré-exponentiel (cm²/s), E_a est l'énergie d'activation ou de migration en eV, K constante de Boltzmann (en eV/K) et T la température de diffusion en Kelvin.

Dans le cas où D_0 n'est pas constant comme pour le cas de la diffusion de l'He dans le SiO₂, plusieurs auteurs [28, 29] ont montré que D_0 varie avec la température selon la loi suivante:

$$D = D_0^* . T^n \exp\left(\frac{-E_a}{KT}\right) \quad (2.2)$$

avec n une constante égale 0, 0.5 ou 1.

Jung [30] a montré que le coefficient de diffusion de l'hélium dans le SiO₂ est plus important que celui dans le silicium (10⁴ fois plus grand à 300°C)

La figure 2.4 donne une comparaison entre les coefficients de diffusion de l'He, Ne et de l'Ar dans le SiO₂ [31].

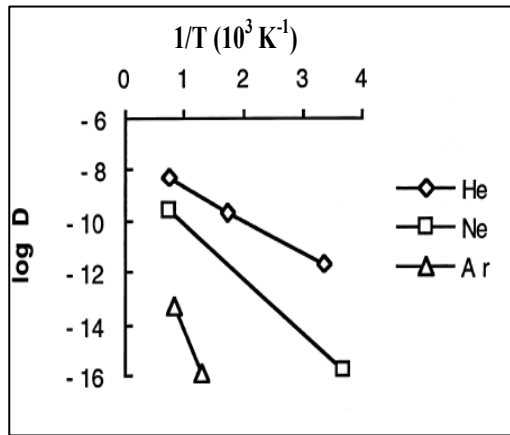


Figure 2.4 Evolution des coefficients de diffusion de l'He, du Ne et de Ar en fonction de la température de recuit

Selon ces courbes, le coefficient de diffusion d'un gaz rare augmente à la fois lorsque le diamètre atomique du gaz rare diminue et la température appliquée augmente. Sur la même étude, les énergies de migration ont pour valeurs :

$$E_a(\text{He}) = 0.21\text{eV} < E_a(\text{Ne}) = 0.45\text{eV} < E_a(\text{Ar}) = 1\text{eV}$$

III.3.1.2 La solubilité des gaz rares dans le SiO₂

La solubilité est définie à une température et une pression donnée (à l'équilibre thermodynamique) comme la concentration maximale pour laquelle le gaz rare peut exister en tant qu'espèce dissoute dans la matrice.

Guillot et al [32] ont calculé par une simulation numérique de la loi d'absorption d'Ostwald, un paramètre de solubilité γ de gaz rare dans le SiO₂. La solubilité peut alors être écrite selon cette équation :

$$S = \frac{N_A \gamma}{RT} \quad (2.3)$$

Avec S est la solubilité en atomes/cm³, N_A est le nombre d'Avogadro, R est la constante des gaz parfaits et T est la température en K.

Dans leur travail, Guillot et al ont montré que contrairement à ce qui était connu dans la littérature (diminution de la solubilité d'un gaz dans une matrice quand le diamètre du gaz augmente) la solubilité de gaz rares dans l'oxyde de silicium augmente quand son diamètre atomique augmente. Ils ont attribué cette augmentation de solubilité à l'augmentation du paramètre de polarisabilité (α) du gaz quand son diamètre atomique augmente. Cette augmentation de la solubilité du gaz avec sa taille a été aussi mise en évidence par Shackelford et al [31]. Il a montré, par une étude expérimentale sur l'absorption de gaz rares (He, Ne et Ar) dans le SiO₂, que pour une température donnée et à l'équilibre

thermodynamique la solubilité du gaz rare augmente avec son diamètre. Cependant, les valeurs de solubilité calculées sont moins importantes que celles estimées dans le travail de Guillot et al. Dans leur étude, Shackelford et al ont supposé que les atomes de gaz se mettent dans des sites interstitiels dans le SiO_2 .

L'évolution thermique de la solubilité de différents gaz rares dans le SiO_2 (de densité égale à $2,35\text{g/cm}^3$) reportée par Guillot et al et Shackelford et al est présentée sur la figure 2.5 a-b.

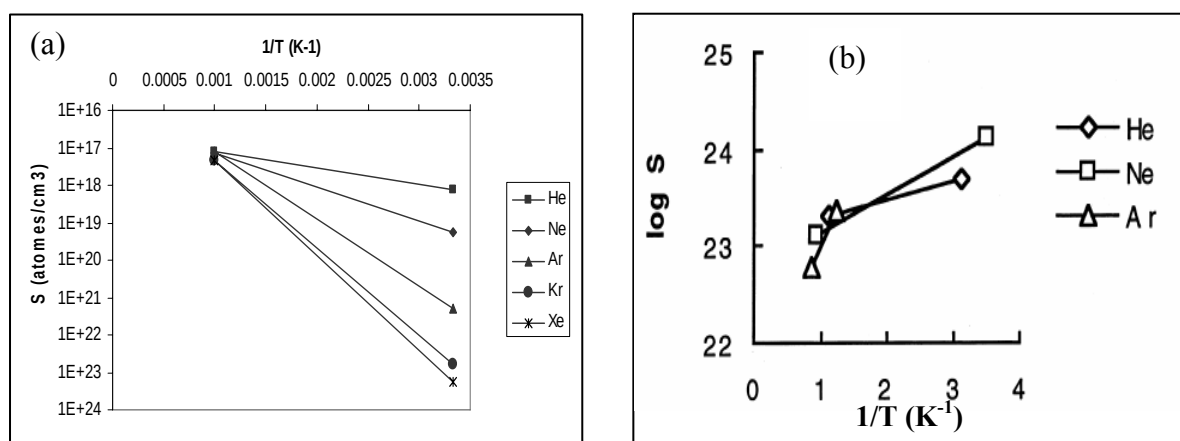


Figure 2.5 Evolution thermique de la solubilité des gaz rares comme reportée dans le travail de Guillot et al (a) et Shackelford et al (b)

Le tableau ci-dessous résume les différents paramètres de diffusion et de solubilité des gaz rares dans l'oxyde de silicium selon les références [31 32 33 34]

Gaz rares	Diamètre atomique (Å)	E_a de diffusion (eV)	α : paramètre de polarisabilité ($\text{\AA}^3$)	γ : paramètre de solubilité	Solubilité: $S_{300\text{K}}$ (atomes/cm³) reportée par : * Shackelford et al ** Guillot et al
He	2,28	0,24-0,3	0,2	0,055	$5,01 \times 10^{17} *$ - $1,32 \times 10^{18} **$
Ne	2,62	0,45-0,5	0,4	0,75	$2 \times 10^{18} *$ - $1,8 \times 10^{19} **$
Ar	3,48	1	1,64	81	$2,51 \times 10^{20} *$ - $1,9 \times 10^{21} **$
Kr	3,78	1,16	2,49	2500	$6,03 \times 10^{22} **$
Xe	4,18	1,45	4,04	7700	$1,8 \times 10^{23} **$

Tableau 2. 4 : Paramètres de diffusion et de solubilité des gaz rares dans l'oxyde de silicium.

III.3.2 Bulles/cavités dans le SiO₂ implanté gaz rares

A l'exception d'une étude faite sur les implantations de gaz rares dans la silice par Arnold et al [35] qui ont supposé que de bulles/cavités peuvent être présentes dans le SiO₂ après implantation de Xe à une énergie de 300 keV sans les montrer. Assaf et al [36,37] ont pu montrer par microscopie TEM la présence de bulles/cavités dans le SiO₂ thermique et amorphe par implantation de Kr et de Xe. Un état de l'art sur l'ensemble de ces travaux sera présenté dans le paragraphe qui suit.

IV. Etat de l'art des principaux travaux réalisés au CEMHTI

Comme il a été indiqué dans l'introduction de ce chapitre, notre travail est une continuité d'une étude préliminaire faite au CEMHTI du CNRS d'Orléans par l'équipe du professeur Ntsoenzok Esidor, sur les nano-bulles induites par implantation de gaz rares dans l'oxyde de silicium pour des applications à la technologie low-*k* (diminution de la constante diélectrique).

Des implantations d'He, de Kr et de Xe ont été réalisées dans des échantillons d'oxyde de silicium amorphe obtenu par croissance thermique de plaquettes de silicium dont les épaisseurs d'oxyde varient entre 220nm et 2.3µm.

IV.1 Caractérisation structurale

Cette caractérisation consiste à l'étude de la formation et la croissance des bulles/cavités, et des défauts engendrés par l'implantation ionique de gaz rares tel que l'He, le Kr et le Xe.

Cas de L'hélium

- Les bulles/cavités

L'étude de l'implantation de l'He⁺³ dans une couche d'oxyde de 2.3µm à une énergie de 50KeV et une dose de l'ordre de 10¹⁷He/cm² à température ambiante a montré l'impossibilité de former des bulles/cavités. Cela est justifié par la forte mobilité de l'He qui l'amène à diffuser rapidement de la matrice, donc pas de temps pour la formation des précurseurs des bulles/cavités. Afin de diminuer le coefficient de diffusion de ce gaz, des implantations ont été faites à basse température (77K), mais le même résultat a été obtenu (figure 2.6 a b).

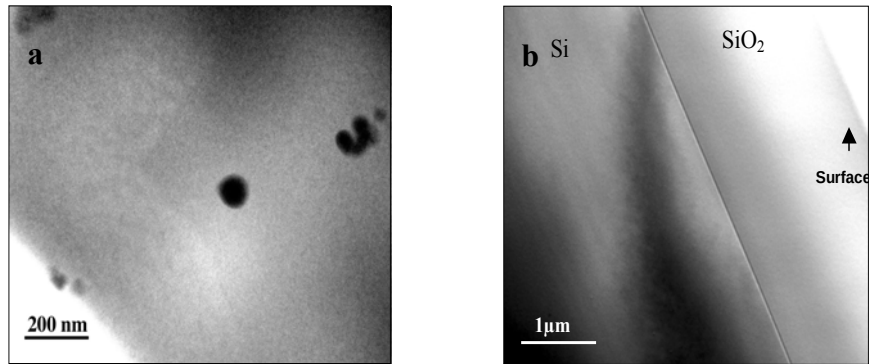


Figure 2.6 Images MET montrant l'absence de bulles dans le SiO₂ implanté He à 50KeV et 10¹⁷at/cm² -a- 300 K, -b- 77 K

D'autres tentatives pour la formation des bulles/cavités ont été réalisées, où l'implantation de l'He est faite sur des structures Si₃N₄/SiO₂ (la couche de nitrure sert à bloquer l'exo-diffusion de l'He) à des températures ambiante (300K) et basse (77K) ainsi que d'autres implantations sur une structure d'oxyde de silicium enterrée entre deux couches de Si (SiO₂ d'un SIMOX). Les résultats obtenus pour ces deux tentatives, ont montré aussi l'impossibilité de former des bulles/cavités. La figure 2.7, montre les images MET des différents échantillons implanté He.

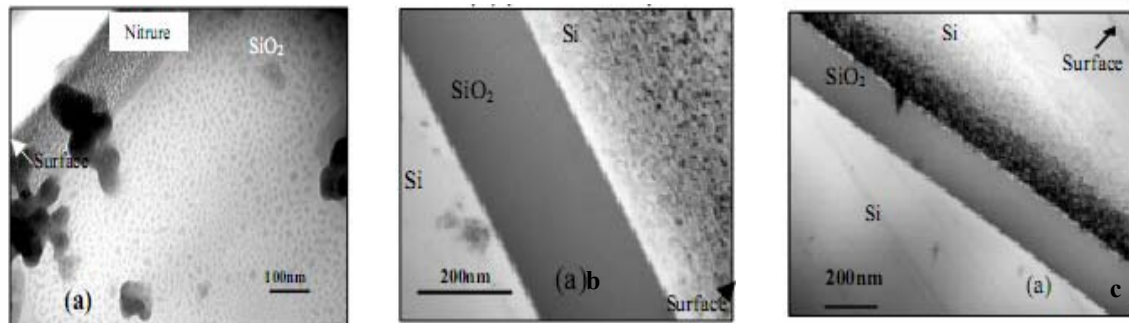


Figure 2.7 Images MET (a) échantillon SiO₂/Si₃N₄ implanté hélium à 50KeV, (b) échantillon SIMOX implanté hélium à 550KeV et (c) échantillon SIMOX implanté hélium à 600KeV et 1x10¹⁷/cm²

- Les défauts

Pour l'étude des défauts créés par l'implantation, des caractérisations par spectroscopie d'annihilation de positon (PAS) montrent que l'implantation d'He à 50KeV et 10¹⁷He/cm² dans le SiO₂ de 2.3μm d'épaisseur, induit des défauts lacunaires (probablement des lacunes d'O) et des défauts négatifs dans la zone située avant R_p(He). A R_p(He), des défauts négatifs (Si-O⁻, Si-O-O⁻ et O₂⁻) sont formés. Ces défauts sont formés uniquement dans la zone de pénétration des ions d'He (zone implantée). La même étude par PAS montre que ces défauts disparaissent après un recuit à 750°C.

- Résumé

Le tableau 2.5 résume les principaux résultats obtenus par microscopie électronique en transmission (MET) et par Spectroscopie PAS dans le cadre d'une implantation He.

Echantillon	Caractéristiques d'implantation		
		MET	PAS
SiO ₂ /Si	He à 50 keV et avec $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ à T=298 K et 77 K	Absence de bulles/cavités dans le SiO ₂	- Détection de défauts négatifs dans toute la O ₂ ⁻ NBOHC, PR et O zone implantée. - Détection de défauts lacunaires dans la zone située avant R _p He
Si ₃ N ₄ /SiO ₂ /Si	He à 50 keV et avec $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ à T=298 K et 77 K	Absence de bulles/cavités dans le SiO ₂	
SIMOX : Si/SiO ₂ /Si	He à 550 keV et avec $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ à T _a =298K	Formation de bulles dans la 1 ^{ière} couche de Si mais pas dans le SiO ₂	
SIMOX : Si/SiO ₂ /Si	He à 600 keV et avec $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ à T _a =298	Formation de bulles dans les 1 ^{ière} et 2 ^{ième} couches de Si mais pas dans le SiO ₂	

Tableau 2.5 Résultats obtenus par MET et PAS des différentes structures d'échantillons implantées He

✓ Cas de Krypton

- Les bulles/cavités

L'implantation du Kr à 220KeV à une fluence de $5.10^{16}\text{Kr}/\text{cm}^2$ dans l'oxyde de silicium de 0.22μm et 2.3μm d'épaisseur, contribue à la formation des bulles/cavité dans cette matrice. La microscopie MET, montre que la distribution de ces bulles/cavités est homogène (forme plateau) dans toute la zone implantée (figure 2.8 a). Les statistiques de mesure montrent que la largeur de la bande des bulles/cavités est de $170 \pm 10\text{nm}$, le diamètre moyen de bulles/cavités est de $13 \pm 1\text{nm}$ et leur densité est de l'ordre de $3-4 \pm 1 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$.

Cette étude a montrée aussi, qu'à partir d'un recuit à 400°C, une disparition totale de l'ensemble des bulles/cavités est observée (figure 2.8 b).

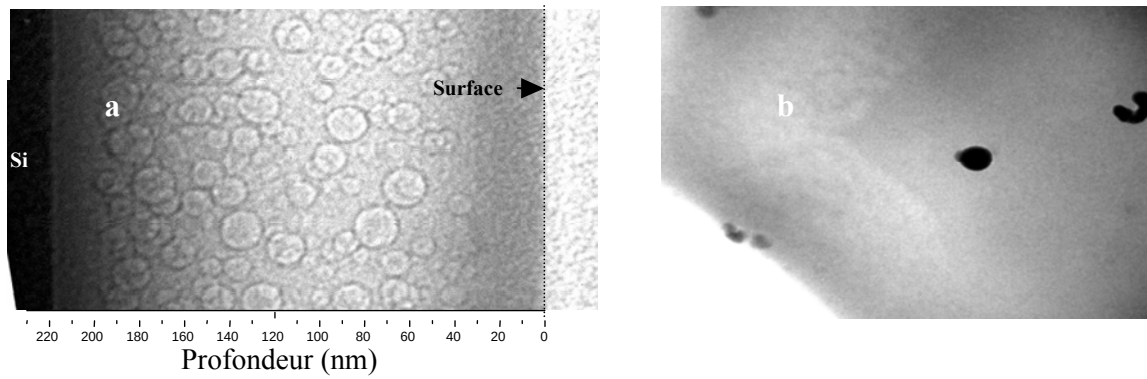


Figure 2.8 Images MET d'une couche 220nm de SiO₂ implantée Kr à une fluence de 5.10^{16} at/cm² avec une énergie de 220KeV, (a) échantillon implanté non recuit et (b) échantillon implanté recuit à 400°C

- Les défauts

De même que pour le cas de l'He, la caractérisation par PAS pour le cas implanté non recuit, détecte des défauts lacunaires et des défauts négatifs (NBOHC, PR et O₂) dans la zone implantée. A 400°C, cette étude note une diminution de la concentration des défauts lacunaire et des défauts négatifs et après un recuit à 750°C, ces défauts disparaissent.

- Résumé

Le tableau 2.6 résume les principaux résultats obtenus par microscopie électronique en transmission (MET) et par spectroscopie PAS :

Echantillon	Technique de caractérisation	
	MET	PAS
Non recuit	- Observation de bulles avec une distribution presque homogène (diamètre ~13nm) -largeur de la bande des bulles = 170 nm	-Détection de défauts lacunaires et de défauts négatifs dans la zone implantée, -Détection de défauts négatifs dans la zone située entre 212 et 380 nm.
Recuit 400°C	- Disparition des bulles.	-Diminution de la concentration des défauts lacunaires et des défauts négatifs.
Recuit 750°C		-Disparition des défauts lacunaires et des défauts négatifs

Tableau 2.6 Résumé des différents résultats obtenus par MET et PAS pour le cas du SiO₂ implanté Kr à 220KeV et 5.10^{16} Kr/cm² avant et après traitement thermiques

✓ Cas de Xénon

- Les bulles/cavités

Après avoir montré que des bulles peuvent être créées dans le SiO₂ amorphe par une implantation d'un ion lourd tel que le Kr, cette étude a été poursuivie par implantation du xénon. Dans cette étude deux paramètres sont considérés:

- l'effet de la fluence sur la formation des bulles/cavités et sur la formation des défauts,
- l'effet du recuit thermique sur la stabilité et la croissance de ces bulles/cavités ainsi que les défauts.

Les implantations sont faites dans l'oxyde de silicium de 2.3μm d'épaisseur avec une énergie de 300KeV.

✚ Pour le cas de l'effet de la fluence sur la formation des bulles/cavités ainsi que les défauts; deux catégories de fluences sont utilisées: des faibles fluences (**0.5×10^{16} Xe/cm²** et **1.10^{16} Xe/cm²**) et des fortes fluences (**3.5×10^{16} Xe/cm²** et **5×10^{16} Xe/cm²**).

Pour les faibles fluences, la microscopie MET montre la formation de nano-précipités de 5nm de diamètre à une profondeur médiane de 115nm. A cette dose aucune formation de bulles n'est observée. La spectroscopie PAS montre qu'il y a formation des défauts lacunaires et des défauts négatifs dans la zone implantée.

Pour les fortes fluences, il y a formation des bulles et des nano-précipités (zone de bulles entourée par deux zones de nano-précipités (figure 2.9)), le milieu de la bande de bulles est à 90-100nm, le diamètre des bulles est de l'ordre de 18-20nm et une distribution gaussienne des bulles est aussi observée.

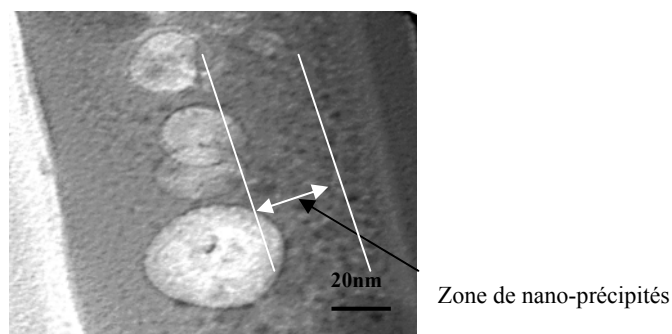


Figure 4.9 Image MET montrant la présence des bulles/cavités et des nano-précipités

Concernant les défauts, la spectroscopie PAS a détectée des défauts lacunaires et des défauts négatifs dans la zone implantée et à l'arrière de la zone implantée.

✚ Pour le cas de l'effet du recuit thermique sur la stabilité et la croissance de ces bulles/cavités ainsi que les défauts:

Pour les faibles fluences, la microscopie MET a montrée la disparition des nano- précipités à 400°C, la spectroscopie PAS a montrée la disparition des défauts négatifs à 750°C, les défauts lacunaires restent dans l'oxyde de silicium même après un recuit à 1100°C mais en faible concentration.

Pour les fortes fluences, la microscopie MET a montrée qu'il y a croissance des bulles jusqu'à 1100°C avec disparition des nano-précipités à 750°C. Pour les défauts, la spectroscopie PAS a notée la disparition des défauts négatifs par contre les défauts lacunaires restent même après un recuit à 1100°C.

Dans cette même étude, on trouve une optimisation de l'énergie d'implantation où des implantations à des énergies de 50, 150 et 300KeV sont réalisées pour le cas du Xe. Cette étude donne 300KeV comme énergie optimale.

De cette étude, nous résumons les principaux paramètres (ion, énergie et fluence) et les principaux résultats obtenus par cette étude (tableau 2.7) qui peuvent servir comme hypothèse pour notre travail de thèse

	Energie et fluence d'implantation optimale	Formation de bulles MET	Stabilité thermique	Défauts mesuré par PAS
He	SiO ₂ /Si, Si ₃ N ₄ /SiO ₂ /Si, SIMOX 1x10 ¹⁷ at/cm ²	Non		Lacunes + défauts négatifs
Kr	220KeV 5x10 ¹⁶ at/cm ²	Oui distribution homogène	Non (disparition à 400°C)	Lacunes + défauts négatifs
Xe	300KeV 5x10 ¹⁶ at/cm ²	Oui Distribution gaussienne	Oui (présent à 400°C	Lacunes + défauts négatifs

Tableau 2.7 Principaux résultats obtenus par implantation de gaz rares dans le SiO₂

V. Conclusion

L'implantation ionique dans l'oxyde de silicium amorphe crée plusieurs types de défauts ponctuels à savoir: les lacunes et les interstitiels, les centres déficients en oxygène (ODC), les centre E', les non Bridging Oxygen Hole Center (NBOHC) et les centres peroxyde (PR).

L'étude du comportement de gaz rares dans le SiO₂ montre que la solubilité et la diffusion du gaz rare dépend largement de la masse atomique de ce gaz.

Cette étude a montré qu'il est possible de créer de la nano porosité dans l'oxyde de silicium par implantation de Kr et de Xe. Des études ultérieures ont montré qu'on pouvait créer des bulles dans le cas d'une implantation Kr ou Xe. Avec des bulles induites par le Xe très stables thermiquement par rapport à celles créées par le Kr. Aucune explication fiable n'a pu être donnée pour expliquer ces différences. De même l'évolution des bulles induites par le Kr n'a trouvé pour le moment aucune explication crédible.

Il est donc important de continuer cette étude pour essayer d'apporter des solutions à toutes ces questions. Par ailleurs, il est important de mesurer la constante diélectrique de l'oxyde ainsi implanté avec des échantillons proprement dimensionnés.

VI. Bibliographie du Chapitre 2

- [1] Pierre –Noël Favennec « L'implantation ionique pour la micro-électronique et l'optique », éd. Masson (1993).
- [2] A. Kubota, M. J. Caturla, S. A. Payne, T. Diaz de la Rubia, J. F. Latkowski, J. Nucl. Mat. 891 (2002) 307-311.
- [3] C.H. Novion, A. Barbu, Ecole d'été « Matériaux sous irradiation » Giens (1991)
- [4] G.H. Kinchin, R.S. Pease, Rep. Prog. Phys. 18 5 (1955)
- [5] F. Mota, M.-J. Caturla, J.M. Perlado, E. Dominguez, A. Kubota, J. Nucl. Mat. 329-333 (2004) 1190.
- [6] M. Hasegawa, M. Saneyasu, M. Tabata, Z. Tang, Y. Nagai, T. Chiba, Y. Ito, Nucl. Instr. and Meth B 166-167 (2000) 431.
- [7] N. Richard, L. Martin-Samos, G. Roma, Y. Limoge, J.-P. Crocombette, J. Non-cryst. Solids. 351 (2005) 1825.
- [8] R.A.B. Devine, J. of Non-cryst. Solids 152 (1993) 50.
- [9] J.C. Mikkelsen, Appl. Phys. Lett. 45 (1984) 1187.
- [10] J. M. J. Lopes, F.C. Zawislak, P. F. P. Fichtner, M. Behar, L. Rebohle, W. Skorupa, Nucl. Instr. and Meth B 218 (2004) 438
- [11] T. Yoshida, T. Tanabe, H. Yoshida, T. Li, J. of Elect. Spec. and Rel. Phen. 119 (2001) 221.
- [12] K. Moritani, I. Takagi, H. Moriyama, J. Nucl. Mat. 312 (2003) 97
- [13] M. Fujinami, N.B. Chilton, Appl. Phys; Lett. 62 (1993) 1131.
- [14] Z. Zhu, Y. Jin, C. Changlin Li, Y. Sun, C. Zhang, Q. Meng, Nucl. Instr. and Meth B 146 (1998) 455.
- [15] T.E. Felter, L. Hrubesh, A. Kubota, L. Davila, M. Caturla, Nucl. Instr. and Meth B 207 (2003) 72.
- [16] K.G. Shaw, R.K. MacCrone, J. of Non-cryst. Solids 159 (1993) 253.
- [17] C.M. Nelson, R.A. Weeks, J. Am. Ceram. Soc. 43 (1960) 399
- [18] N. Fukuta, Y. Yamamoto, K. Murakami, M. Hase, M. Kitajima, Physica B 340&342 (1993) 986.
- [19] R. H. Magruder III, R. A. Weeks, R. A. Weller, J. of Non-cryst. Solids 322 (2003) 58
- [20] H. Nishikawa, R. Nakerama, R. Tohmon, Y. Ohki, Y. Sakurai, K. Nasagawa, Y. Hama, phys. Rev. B 41 (1990) 7828
- [21] M. Fujinami, N.B. Chilton, Appl. Phys, Lett. 62 (1993) 1131
- [22] H. Assaf, E. Ntsoenzok, M.F. Barthe, M.O. Ruault, T. Sauvage, S. Ashok, Phys Reseach B 253 (2006) 222
- [23] M. Stapelbroek, D.L. Griscom, E.J. Friebele, G.H. Sigel Jr, J. Non-Cryst. Solids 32 (1979) 313
- [24] A. Kh. Islamov, E. M. Ibragimova, I. Nuritdinov, J. Nuc Mat 362 (2007) 222
- [25] E.J. Friebele, D.L. Griscom, M. Stapelboek,, R.A. Weeks, Phys. Rev. Lett. 42 (1979) 1346
- [26] S. Godey, Thèse de l'université d'Orléans 1999.
- [27] M. Bruel, Elect. Lett. 31 (1995) 1201.
- [28] J. Shelby, S. C. Keeton, J. Am. Ceram. Soc., 57 (1974) 45.
- [29] W.G. Perkins, D. R. Begeal, J. Chem. Phys. 54 (1971) 1683.
- [30] P. Jung, Nucl. Instr. and Meth. B 91, (1994) 362.
- [31] J.F. Shackelford, J. of Non-cryst. Solids 253 (1999) 231.
- [32] B. Guillot, Y. Guissani, J. Chem. Phys. 105 (1996) 255.
- [33] Y. Zhang, Z. Xu, Am. Mineralogist, 80 (1995) 670.
- [34] K. Roselieb, W. Rammensee, H. Büttner, M. Rosenhauer, Chem. Geology 120 (1995) 1.
- [35] G.W. Arnold, B. Battaglin, G. Mattei, P. Mazzoldi, S. Zandolin, Nucl. Instr. and Meth B 166&167 (2000) 450.
- [36] E. Ntsoenzok, H. Assaf, M.O. Ruault, MRS, 2005.
- [37] H. Assaf, E. Ntsoenzok, M. F. Barthe, E. Leoni, M.O. Ruault, S. Ashok, MRS, 2006
- [38] H. Schroeder, P.F.P Fichtner, H. Trinkaus, "Fundamental Aspects of Inert Gases in Solids", plenum press, New York, 279 (1991) 289.
- [39] V.N. Chernikov, H. Trinkaus, H. Ullmaier, J. Nucl. Mat. 250 (1997) 103.
- [40] V. Raineri, M. Saggio, E. Rimini, J. Mater. Res. 15 (2000).

- [41] R. Delamare, E. Ntsoenzok, F. Labhom, A. Van Veen, J. Grisolia, A. Claverie, Nucl. Instr. and Meth B 186 (2002) 324.
- [42] H. Trinkaus, Radiation Effects 78 (1983) 189.
- [43] E.S. Marstein, A.E. Gunnæs, U. Serincan, S. Jørgensen, A. Olsen, R. Turan, T.G. Finstad, Nuc Inst and Meth in Phys Res B 207 (2003) 424
- [44] Y.Q. Wang, R. Smirani, G.G. Ross, Crystal Growth 294 (2006) 486

Chapitre 3

Procédures expérimentales et outils de simulations

Sommaire du chapitre

I. Préparation des échantillons	47
II. Implantations ionique des gaz rares Xe et Kr	48
III. Recuits thermiques.....	50
IV. Caractérisation nucléaire: La Retrodiffusion Rutherford (RBS).....	50
V. Caractérisation par photoluminescence PL.....	52
VI. Caractérisation optique: la spectroscopie infrarouge (IR).....	55
VI.1 Présentation de la spectroscopie IR	55
VI.2 Le spectroscope utilisé (Le Bruker IFS 113v).....	56
VII. Caractérisation électriques mesures C(V)	57
VII.1 Préparation d'une structure MOS	57
VII.2 Mesures capacitives du SiO ₂ implanté	59
VIII. Outils de simulations.....	61
VIII.1 Les simulations TRIM	61
VIII.2 Les simulations SIMNRA.....	62
VIII.3 Les simulations infrarouge (IR)	63
IX. Bibliographies du chapitre 3.....	67

Ce chapitre présente les procédures expérimentales ainsi que les outils de simulations utilisées dans cette étude, en partant de la préparation des échantillons jusqu'aux caractérisations. Les différentes étapes sont:

- Préparation des échantillons,
- Implantations ioniques de gaz rares Kr, et Xe,
- Recuits thermiques de 400°C à 1100°C,
- Caractérisation par une méthode nucléaire RBS,
- Caractérisation par photoluminescence PL
- Caractérisation optique, utilisant la spectroscopie infrarouge IR,
- Caractérisation électrique par mesures C(V) après réalisation d'une structure MOS.

I. Préparation des échantillons

Les échantillons utilisés dans cette étude sont des wafers de silicium type n, sur lesquels on a fait croître thermiquement une couche d'oxyde de silicium de 300nm d'épaisseur (figure 3.1). La croissance de l'oxyde est faite sous flux d'oxygène à une température de 900°C pendant plusieurs heures jusqu'à l'obtention de l'épaisseur voulue (300nm).

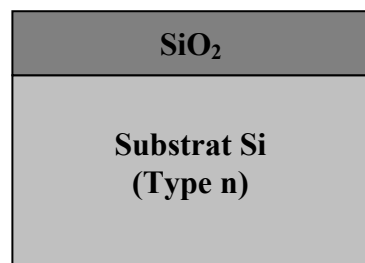


Figure 3.1 Structure de l'échantillon

Le choix du niveau de dopage du substrat (silicium) est très important surtout dans les caractérisations optiques et électriques:

- Pour les caractérisations optiques: il est très important de choisir un substrat intrinsèque pour éviter les contributions dues aux impuretés du substrat sur l'oxyde. Pour cela, on a utilisé des échantillons de silicium à très faible dopage de l'ordre de 10^{14}cm^{-3} sur lesquels est fait un polissage mécanique.

- Pour les caractérisations électriques et pour éviter les effets capacitifs parasites du substrat, le substrat de silicium doit être fortement dopé. Nous avons choisi d'utiliser un silicium dopé à 10^{19}cm^{-3} .

Pour l'obtention du substrat fortement dopé (10^{19}cm^{-3}), sur un wafer de silicium disponible à notre niveau, formé d'une structure multicouche (3 couches) et dont la dernière répond à notre critère, on a éliminé les deux premières couches par attaque chimique selon la réaction chimique suivante:



Le HF est utilisé pour éliminer l'oxyde de silicium natif. Le reste des composés chimique est pour l'attaque du silicium. L'épaisseur de Si éliminé est fonction des concentrations des trois solutions et du temps d'attaque. L'abaque ci-dessous illustre cette fonction

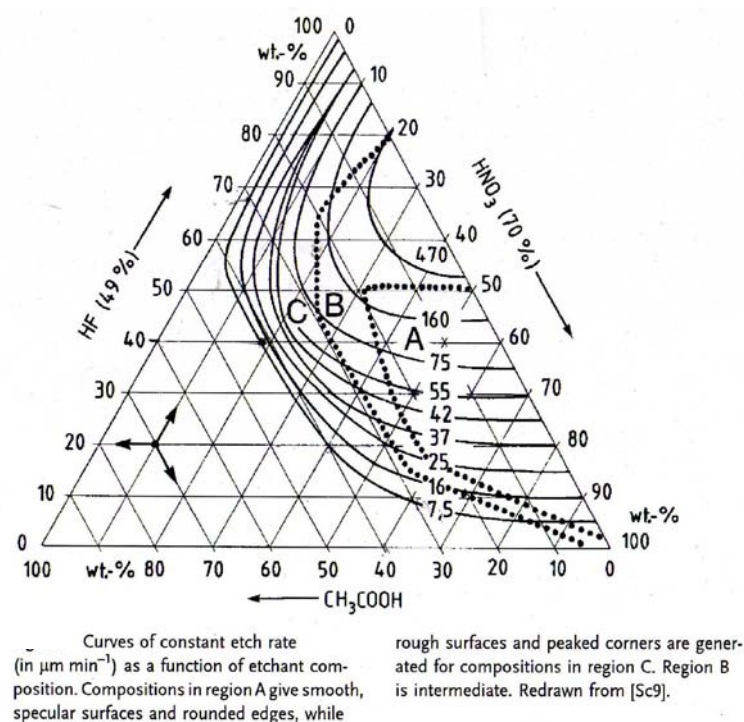


Figure 3.2 Abaque des concentrations pour l'attaque du silicium

II. Implantations ionique des gaz rares Xe et Kr

Les implantations de gaz rares (Xe, Kr) dans l'oxyde de silicium ont été réalisées à l'aide de l'implanteur ionique EATON NV3206 au laboratoire PHYMAT de Poitiers (France). Les

énergies d'implantations sont de 220KeV pour le cas krypton et de 300KeV pour le xénon. Le choix de ces énergies est fait à partir des simulations TRIM [1]. Les implantations sont faites à des doses de 5×10^{16} at/cm² pour les deux gaz.

Le principe de fonctionnement d'un implanteur ionique d'une façon généralisée est schématisé sur la figure 3.3.

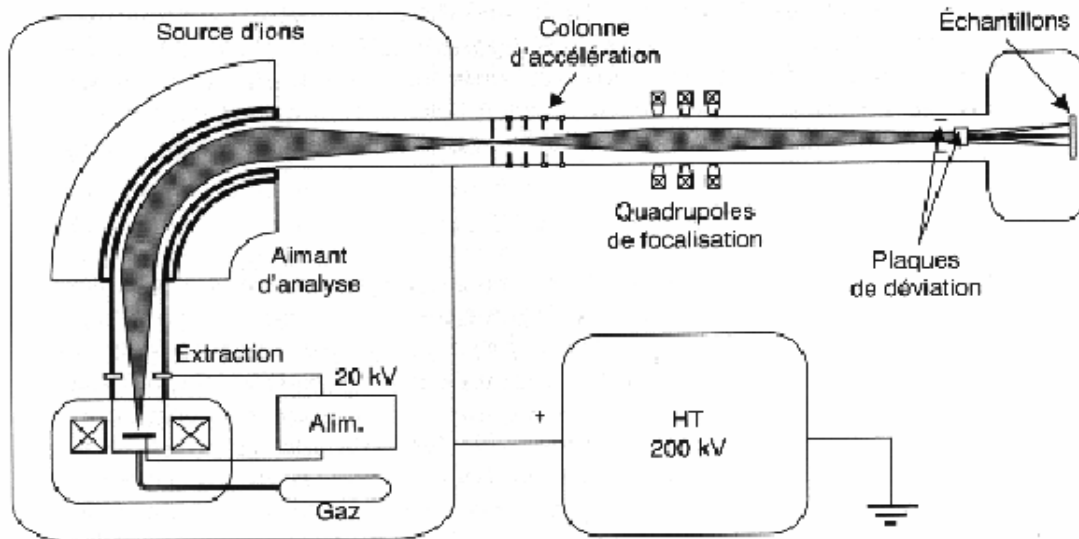


Figure 3.3 : Schéma d'un implanteur avec séparateur de masses

Les ions sont créés dans la source à partir de composés gazeux ou d'éléments métalliques vaporisés ou pulvérisés. Les éléments à planter sont introduits dans la chambre d'ionisation sous forme de composés gazeux.

Le faisceau d'ions est extrait de la source, focalisé puis accéléré à une énergie intermédiaire. Il passe ensuite dans un aimant qui assure un tri des ions suivant leur masse et permet de sélectionner l'espèce désirée qui subit l'accélération finale. Le faisceau est ensuite balayé sur la surface du matériau soit électrostatiquement, soit mécaniquement par balayage par déplacement du porte-échantillon, de manière à assurer un traitement uniforme. Les pièces à traiter sont généralement fixées sur des montages refroidis pour évacuer l'énergie thermique apportée par le faisceau d'ions. L'implantation est effectuée sous des vides de l'ordre de 10^{-4} Pa. Les courants de faisceau délivrés varient de quelques microampères à quelques milliampères.

III. Recuits thermiques

Le recuit thermique des échantillons implantés est réalisé dans un four tubulaire sous flux d'azote. Les échantillons sont introduits dans le four quand ce dernier a atteint la température de consigne, l'ouverture du four occasionne une chute de la température d'environ 100°C pendant un temps d'environ 3 minutes, qui n'est pas pris en compte dans le temps de recuit. A la fin du recuit les échantillons sont retirés du four. Le refroidissement des échantillons a lieu à l'air libre (figure 3.4).

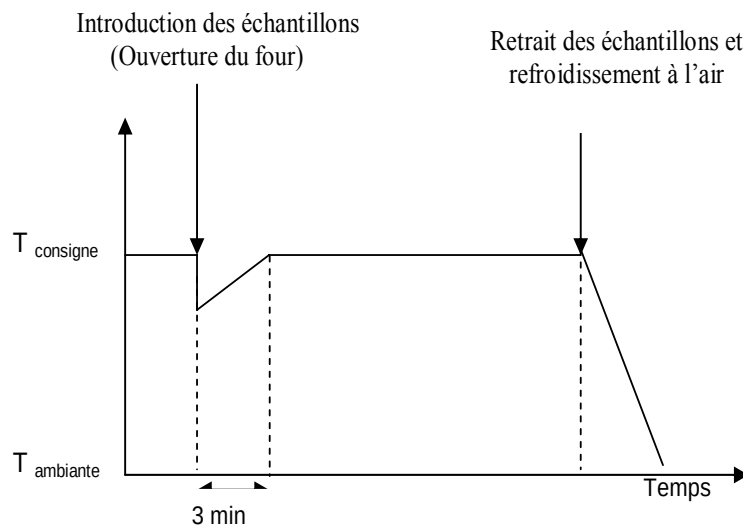


Figure 3.4 Etapes de traitements thermiques réalisés avec un four à tubulaire

Nous effectuons, sur nos échantillons, des recuits sous azote à des températures de 400°C, 750°C, 900°C et 1100°C pendant une heure.

IV. Caractérisation nucléaire: La Retrodiffusion Rutherford (RBS)

La technique d'analyse RBS est utilisée pour le dosage des ions implantés dans le SiO₂. Cette technique repose sur un principe simple qui est celui de la collision élastique entre deux particules, les ions incidents perdent de l'énergie et cette perte est directement proportionnelle à la distance parcourue dans la matière [2].

Il s'agit d'un faisceau d'ions légers : particules α (dans notre cas) ayant une énergie de 2 MeV qui interagissent avec le champ Coulombien des noyaux de l'échantillon. Lors de cette interaction, une collision élastique se produit entre le faisceau de particules α et les atomes de l'échantillon. Les particules α retrodiffusées sont détectées avec des énergies différentes (figure 3.5). Ces énergies

dépendent de la position en profondeur et de la nature de l'atome avec lequel ils ont subi cette collision.

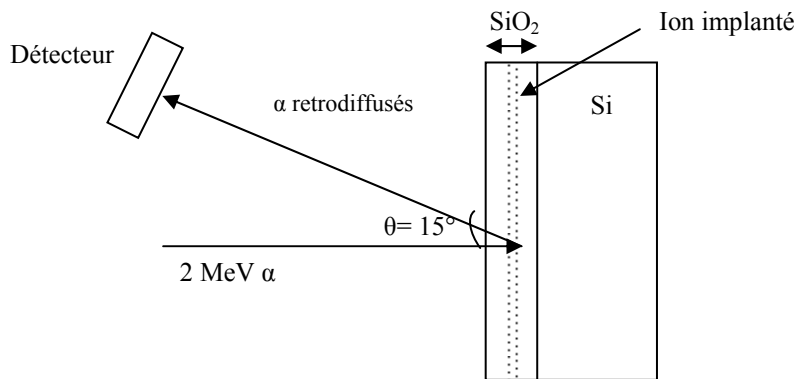


Figure 3.5 Conditions expérimentales utilisées pour détecter les ions implantés

L'analyse RBS consiste à enregistrer le spectre en énergie du faisceau d'ions légers rétrodiffusés après leurs collisions avec les noyaux de l'échantillon analysé. Nous obtenons donc un spectre donnant le nombre de coups en fonction du canal. La figure 3.6 montre un exemple d'un spectre RBS de l'oxyde de silicium implanté Xe.

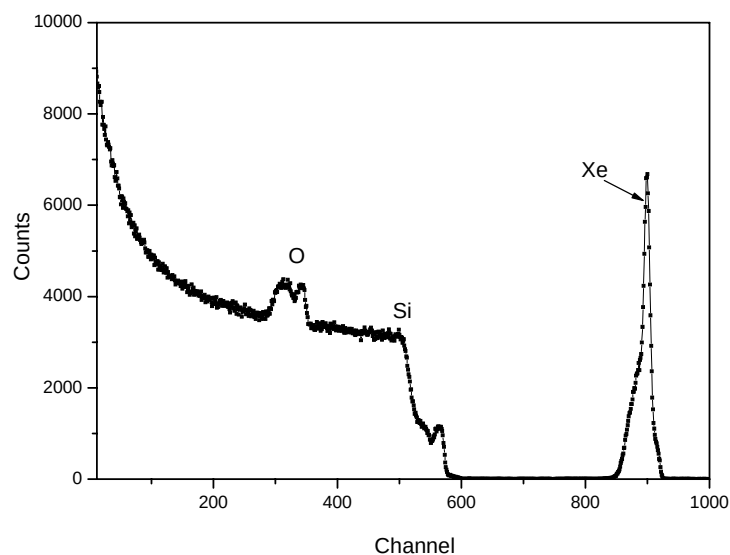


Figure 3.6 Exemple d'un spectre RBS (SiO_2 implanté Xe à 300keV et $5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$)

Les profils en profondeur de la concentration des ions implantés (en atomes/cm³) ont été calculés en simulant les spectres à l'aide du logiciel SIMNRA [3].

V. Caractérisation par photoluminescence PL

La photoluminescence est une puissante technique optique permettant de caractériser les matériaux semi-conducteurs et les isolants. Son principe de fonctionnement est simple: on excite les électrons de la substance étudiée à l'aide d'un rayonnement (généralement monochromatique) et l'on détecte la lumière émise par cette dernière.

la photoluminescence peut servir à étudier la configuration des bandes d'énergie des solides de même que leurs niveaux d'impuretés. C'est une méthode non destructive rapide et ne nécessitant pas une préparation de l'échantillon.

Dans le processus de photoluminescence, des électrons sont excités par la radiation incidente (laser). On se sert du coefficient d'absorption $\alpha(h\nu)$ pour décrire le changement de l'intensité lumineuse $L(h\nu)$ lorsque la lumière excitatrice traverse l'échantillon, ce coefficient d'absorption est donné par:

$$\alpha = \frac{1}{L(h\nu)} \frac{d[L(h\nu)]}{dx} \quad (3.1)$$

En photoluminescence, plusieurs processus de recombinaison induisent la création d'un photon, la figure 3.7 résume l'ensemble de ces processus:

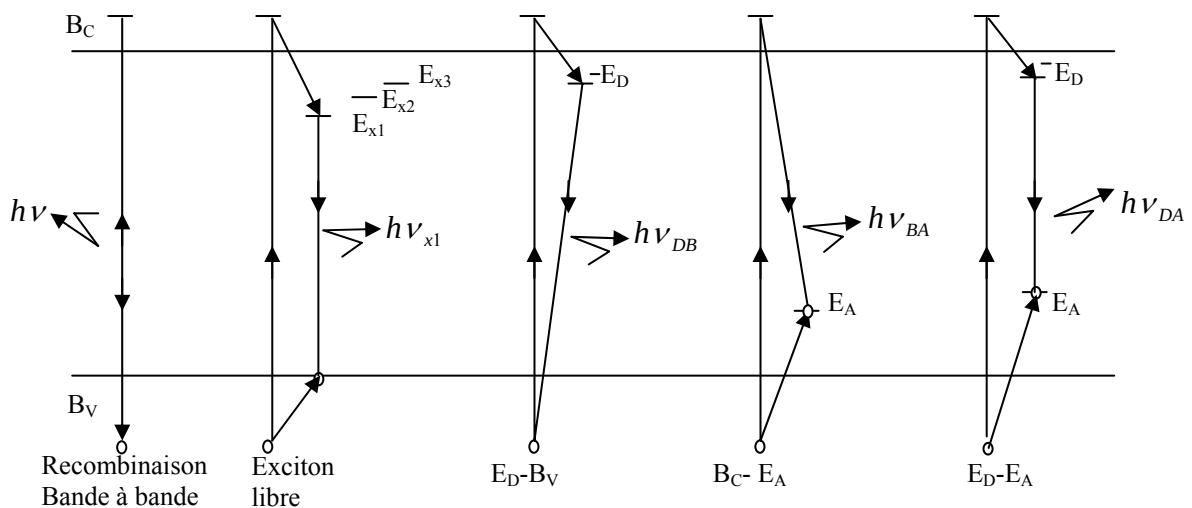


Figure 3.7 Illustration des différents processus de recombinaisons radiatives

- la recombinaison bande à bande (processus a): elle est peut probable à basse température, mais domine à la température ambiante,
- les transitions dues aux excitons (processus b) sont peu probables à la température ambiante,
- les recombinaisons bande-impureté (processus c et d): les émissions radiatives extrinsèques engagent soit un électron sur un atome donneur descendant dans la bande de valence ($E_G - E_D$), soit un électron de la bande de conduction capturé par un atome accepteur neutre ($E_G - E_A$); les raies de luminescence induites par les impuretés permettent une évaluation des niveaux d'énergie et constituent donc une "signature" des impuretés,
- les recombinaisons donneur-accepteur (processus e): ce type de relaxation met en jeu deux impuretés initialement neutres qui s'ionisent lorsque la recombinaison a lieu; le photon associé a une énergie égale:

$$h\nu_{DA} = E_G - (E_D - E_A) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon r} \quad (3.2)$$

Le dernier terme rend compte du champ coulombien crée par les deux atomes distants de r , r dépend de la concentration en impuretés.

Le dispositif expérimental

Le dispositif installé récemment au laboratoire CEMHTI est représenté par le synoptique de la figure 3.8.

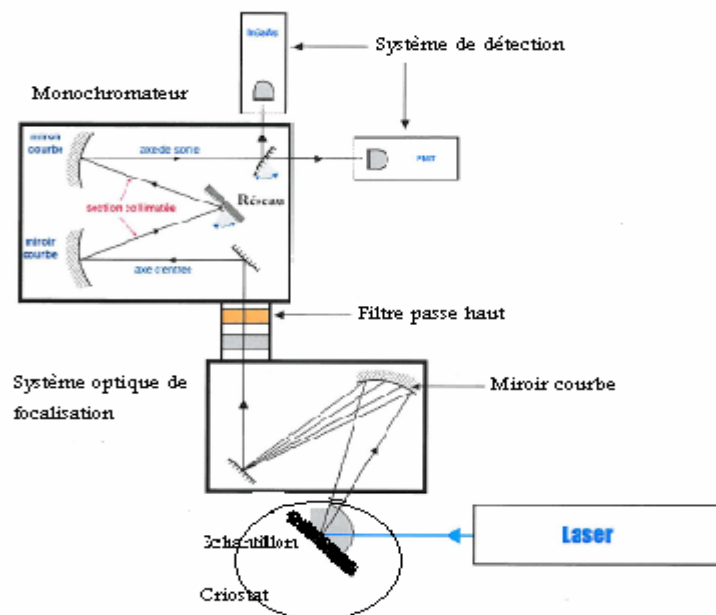
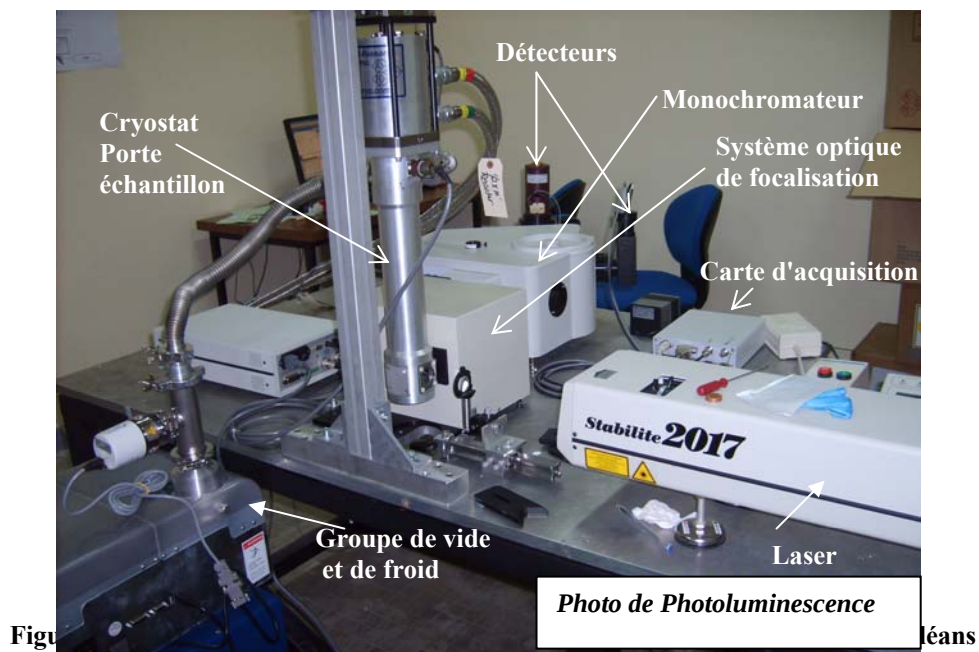


Figure 3.8 Synoptique de l'équipement PL existant au CEMHTI

La PL est constituée par:

- une source laser Argon de Spectraphysics, c'est un laser continu qui fournit les excitations à 488nm, 514nm et UV entre 330 et 366nm,
- un monochromateur de Jobin Yvon (Horiba le iHR320) équipé de deux détecteurs un PM pour UV visible (200 – 900 nm) et un InGaAs refroidi à l'azote liquide pour l'IR (800 – 1600 nm),
- un système de refroidissement Cryostat qui peut atteindre 4K,
- un système d'acquisition relié à un PC.

L'image de la figure 3.9 montre le montage de la PL.



A noter que l'installation de cet équipement a pris considérablement de temps par cause de plusieurs handicaps, dont j'ai eu l'occasion de contribuer à sa mise en marche par l'apport de plusieurs modifications:

- son étalonnage optique (laser et système optique)
- mécanique (modification du système de porte échantillon au niveau du cryostat).

VI. Caractérisation optique: la spectroscopie infrarouge (IR)

Nous utilisons la spectroscopie IR ici pour mesurer la constante diélectrique du SiO_2 à travers sa fonction diélectrique pour une structure SiO_2/Si .

VI.1 Présentation de la spectroscopie IR

L'objectif de la spectroscopie en général, et de la spectroscopie infrarouge en particulier, est d'obtenir une décomposition spectrale d'une source de lumière. Cette décomposition spectrale est appelée spectre, qu'on notera, $S(\sigma)$ il s'agit d'une intensité lumineuse S en fonction de la fréquence, ou plus exactement ici du nombre d'onde σ . Le principe de la spectroscopie par transformée de Fourier est de générer un interférogramme à l'aide d'un interféromètre de Michelson qui est considéré comme l'élément principal de ce type de spectrométrie (voir figure 3.10) et de récupérer le spectre $S(\sigma)$ par transformée de Fourier inverse de cet interférogramme. La spectroscopie par transformée de Fourier est largement décrit dans l'ouvrage de Robert J. Bell [4].

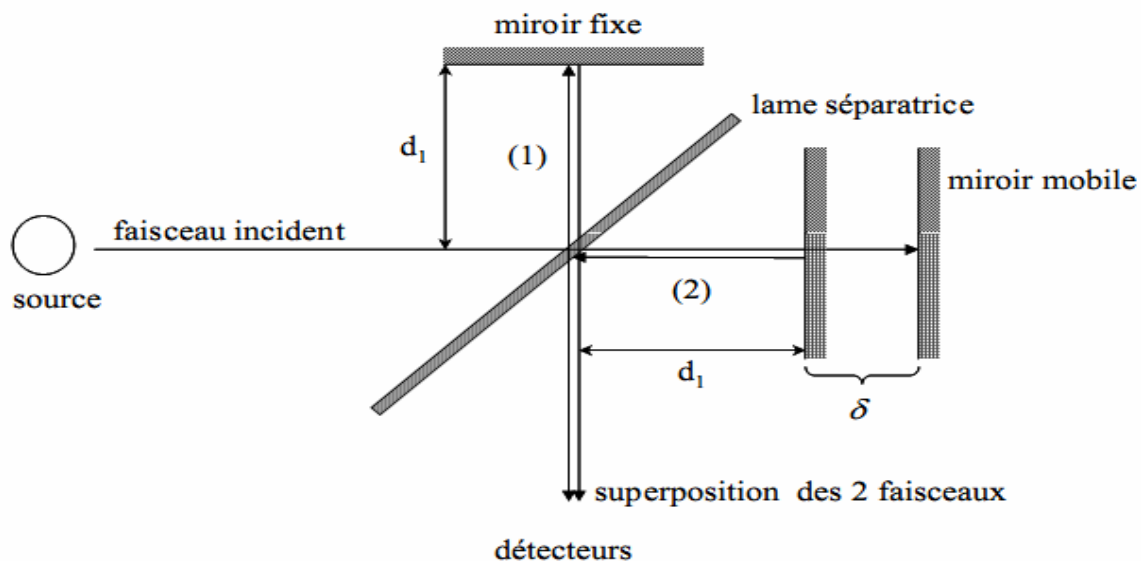


Figure 3.10 Schéma de principe d'un interféromètre de Michelson classique. Le miroir mobile est représenté à deux positions différentes introduisant une différence de marche δ entre les rayons (1) et (2)

Dans un dispositif IR, une source émet une onde électromagnétique dans le domaine spectral étudié. Cette onde est séparée en deux ondes d'amplitude égale par la lame séparatrice. Le miroir mobile introduit une différence de marche δ entre les deux ondes qui se superposent sur la séparatrice pour être finalement détectées. Le spectre $S(\sigma)$ est donné par la relation:

$$S(\sigma) \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \left[I(\delta) - \frac{1}{2} I(0) \right] \exp(-i2\pi\sigma\delta) d\delta \equiv TF \left[I(\delta) - \frac{1}{2} I_0 \right] \quad (3.3)$$

δ représente la différence de marche introduite par le miroir mobile, $I(\delta)$ désigne l'interférogramme et $S(\sigma)$ le spectre correspondant.

La mesure de l'interférogramme permet l'obtention du spectre $S(\sigma)$ via l'utilisation d'un ordinateur capable d'effectuer numériquement l'opération de transformée de Fourier.

Parmi les avantages de la spectroscopie à transformée de Fourier, on trouve celui de Fellgett qui est lié au multiplexage, en effet, un aller-retour du miroir mobile, l'interféromètre reçoit l'information de la totalité d'une gamme spectrale donnée alors que pour un système dispersif à simple faisceau l'information est reçue successivement et pour une infime gamme spectrale à chaque instant t . Les conséquences de cette caractéristique sont directes et d'intérêt majeur:

- Le temps d'acquisition est très rapide,
- Ce temps de mesure ne dépend ni du domaine spectral considéré ni de la largeur de celui-ci puisqu'il est "vu" en entier à chaque déplacement du miroir.

Il y a d'autres avantages:

- L'avantage de Jacquinot ou "d'étendue" stipule que, dans un système optique sans perte, l'éclairement d'un objet est égal à l'éclairement de l'image.
- Un interféromètre de Michelson possède un pouvoir de résolution $\delta_{\max}\sigma$ particulièrement élevé comparé à celui des systèmes dispersifs, et qui n'est limité que par la longueur maximale $\delta_{\max}$ du déplacement du bras du miroir mobile,
- la résolution $\Delta\sigma$ en nombre d'onde peut aisément être très élevée,
- En un "scan" une large gamme spectrale peut être couverte,
- Le rapport signal sur bruit est élevé, ce qui permet de travailler avec de faibles signaux à l'entrée de l'interféromètre.

VI.2 Le spectroscope utilisé (Le Bruker IFS 113v)

Le dispositif expérimental utilisé pour effectuer notre travail est celui de CEMHTI-CNRS d'Orléans (France). Il est construit autour d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier, l'IFS 113v, fabriqué par Bruker. Il s'agit en fait d'un prototype puisqu'un IFS 113 est couplé à un IFS 88 et à un spectromètre Raman. Ce prototype est utilisé au laboratoire depuis 1991. L'IFS 113 est quant à lui très répandu et le premier modèle fut installé au laboratoire en

1977, ce qui confère au CEMHTI une expérience toute particulière en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

L'IFS 113 permet de couvrir une gamme spectrale qui s'étend de 10 cm^{-1} à $12\,000\text{ cm}^{-1}$. Quant à l'IFS 88 il permet de travailler de 2500 cm^{-1} à $42\,000\text{ cm}^{-1}$. L'ensemble permet ainsi d'effectuer des mesures de réflexion et transmission sur tout le domaine électromagnétique dit optique, c'est-à-dire Infrarouge, Visible et Ultraviolet, avec une résolution maximale de 0.1 cm^{-1} . En pratique une résolution de 4 cm^{-1} suffit largement pour le type d'études qui sont menées.

Le dispositif ne permet d'effectuer des mesures en réflexion et transmission que sur des échantillons optiquement polis et à faces parallèles à l'état solide et liquide à température ambiante et à l'état solide uniquement jusqu'à 1200 K . Dès que les échantillons sont trop rugueux les réflexions diffuses dues à l'état de surface affaiblissent le signal spéculaire de façon considérable ne permettant pas une mesure exploitable. Pour cette raison dans nos préparations des échantillons, nous avons réalisé au polissage de la face arrière (coté substrat) afin d'éviter ce problème.

VII. Caractérisation électriques mesures C(V)

Pour déterminer la constante diélectrique du SiO_2 , une deuxième caractérisation est faite pour être comparée aux les résultats obtenus par IR. Des mesures électriques par la méthode capacité-tension ont été faites sur des structures MOS (Métal-Oxyde de silicium-Silicium). Dans ce qui suit, nous présentons la méthode de préparation de ces structures ainsi que la mesure de la capacité en fonction de la tension appliquée sur ces structures MOS.

VII.1 Préparation d'une structure MOS

Les structures MOS ont été réalisées au laboratoire I2MP à Marseille (France). La méthode de préparation est la suivante :

Réalisation de masque par photolithographie:

La photolithographie est une technique permettant de projeter à l'aide d'une source lumineuse, une image au travers d'un certain nombre d'objectifs sur un support photosensible afin de l'y imprimer. Un film en aluminium sur lequel est étalée par spin coating une résine photo sensible à la lumière ultraviolette est utilisé. Sur ce film est superposé un masque qui n'est pas sensible à la lumière. Des plots de diamètres bien étudiés, laissant passer la lumière, sont tracés sur le masque. L'exposition de l'ensemble aux rayons ultraviolets permet l'attaque de la

résine au niveau des plots. Par la suite, vient l'étape de développement consistant en l'attaque chimique du métal dans un bain de $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Une fois ceci effectué, nous obtenons un film de métal perforé d'un ensemble de plots (figure 3.6).

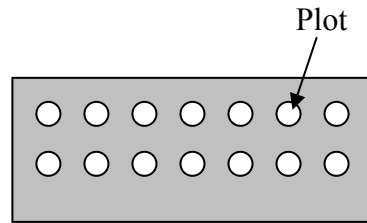


Figure 3.11 masque en aluminium réalisé par photolithographie

Sur l'échantillon face oxyde de silicium, on pose le masque en Al afin de réaliser les contacts métalliques (phase de métallisation)

Métallisation :

Dépôt d'une couche métallique d'aluminium de 250 nm d'épaisseur sur la couche d'oxyde de silicium pour d'un évaporateur à l'aide canon à électrons (figure 3.12) où l'aluminium est chauffé dans un creuset jusqu'à sa température d'évaporation à l'aide du faisceau d'électrons (émis par un filament de tungstène).

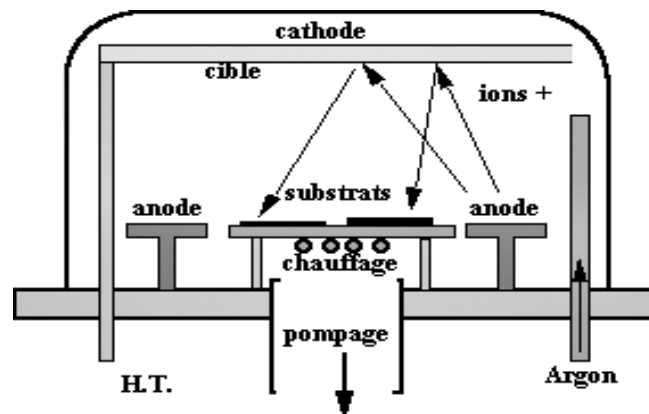


Figure3.12 Schéma d'un évaporateur par canon à électrons

Pour avoir un contact ohmique en face arrière (coté silicium), nous avons réalisé un dépôt à froid d'une couche métallique de laque d'argent. Ce contact permet de polariser le silicium par rapport au métal de la grille (Al). La structure MOS finale ainsi obtenue est présentée sur la figure 3.13.

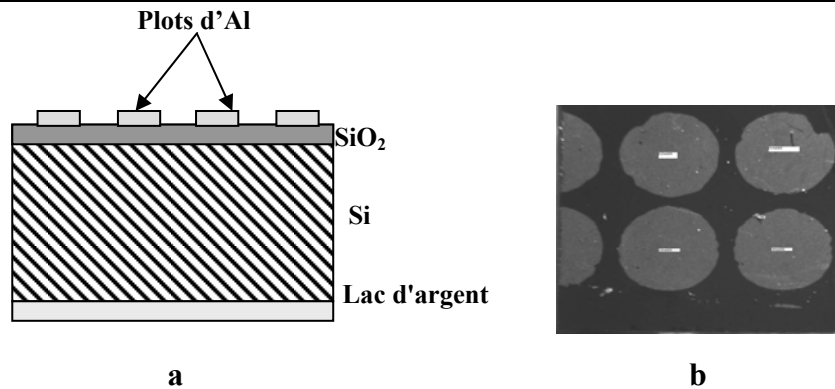


Figure 3.13 Structure MOS préparée selon les étapes précédentes
(a) vue de coupe, (b) image microscopique montrant les plots d'Al coté oxyde

VII.2 Mesures capacitives du SiO₂ implanté

Après la préparation des structures MOS, des mesures capacité-tension ont été effectuée à l'aide d'un capacimètre (Boonton 7200) ayant une fréquence de 1 MHz. Ces mesures ont été faites au laboratoire TECSSEN de Marseille et au laboratoire CEMHTI d'Orléans.

Une tension V (polarisation) est appliquée entre les deux couches métalliques, Nos échantillons sont des MOS type n

Le CMOS peut être représenté par la figure 3.14 (schéma équivalent du MOS); on a 3 regimes selon la polarisation appliquée V_{GB} . Dans notre cas (Si type n):

- Si $V_{GB} > 0$ on aura un régime d'accumulation (figure 3.15 a),
- Si $V_{GB} < 0$ on aura un régime de désertion ou de déplétion (figure 3.15 b)
- Si $V_{GB} < < 0$ très petite et supérieur à une tension de seuille V_T on aura un régime d'inversion (figure 3.15 c)

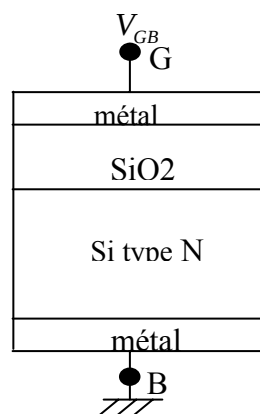


Figure 3.14 Schéma équivalent d'un MOS type N

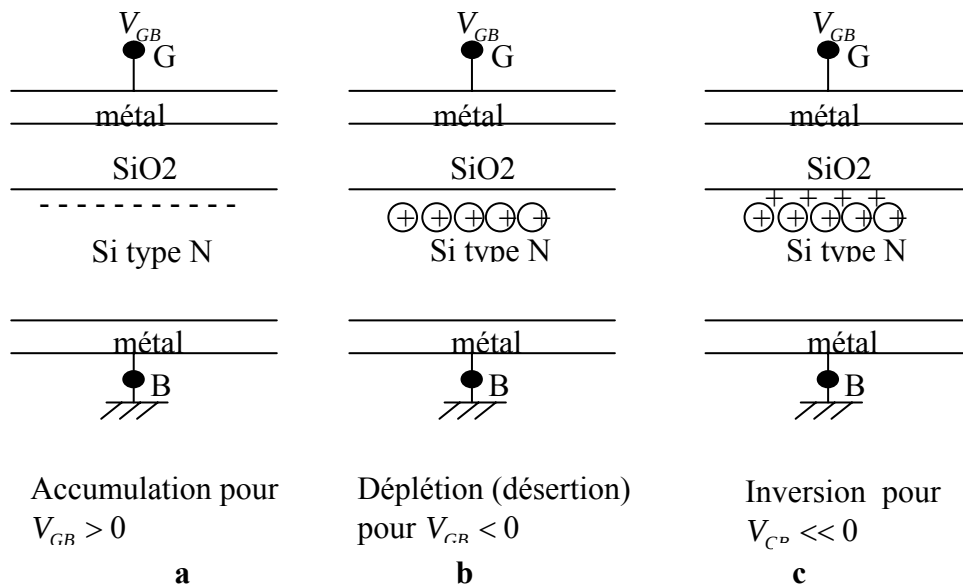


Figure 3.15 Trois régimes de polarisation du MOS

Capacité en régime petit signal

La capacité CMOS a deux composantes : celle relative à tension dans l'oxyde C_{ox} et celle relative à la zone dépeuplée dans le semi-conducteur C_{Si} . La capacité globale C_{gb} est donc équivalente à la mise en série de ces deux capacités (figure 3.16)

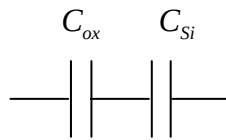


Figure 3.16 Capacité équivalente du MOS

Dans cette configuration on a :

$$\frac{1}{C_{gb}} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_{Si}} \quad (3.4)$$

et

$$C_{ox} = \epsilon_0 k \frac{S}{e_{ox}} \quad (3.5)$$

C_{ox} : Capacité de l'oxyde de silicium, S : Surface d'un plot, e : Epaisseur de l'oxyde, k : Constante diélectrique du SiO_2 et ϵ_0 : Permittivité du vide qui est égale à $8,85 \times 10^{-12}$ F/m.

La courbe de la figure 3.17 résume $C=f(V)$

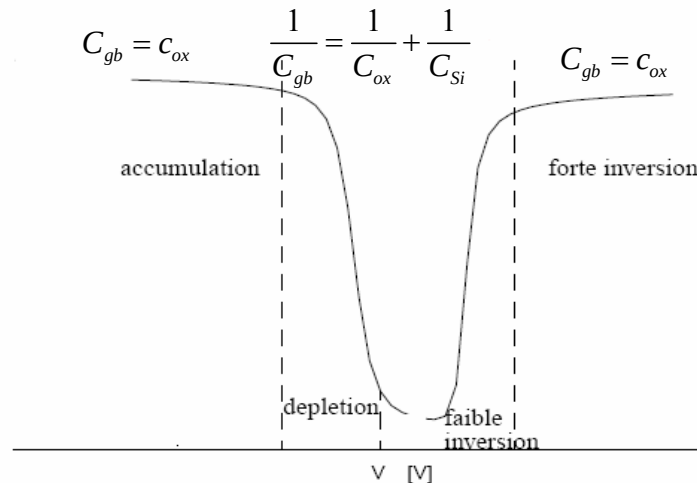


Figure 3.17 Courbe C-V d'une structure MOS idéale pour les différents régimes de fonctionnements (le silicium ici est de type n)

Dans notre cas, puisque le silicium est très dopé, la capacité mesurée est égale la capacité de l'oxyde de silicium car le champ électrique reste alors confiné dans l'oxyde.

VIII. Outils de simulations

L'estimation de l'énergie qu'il faut pour implanter un ion, Kr ou Xe, à une profondeur donnée nécessite des simulations avant tout travail expérimental. D'où l'utilisation du code TRIM. Pour simuler l'évolution en profondeur du gaz implanté obtenu par RBS, on utilise le code SIMNRA et pour déterminer la fonction diélectrique des spectres obtenus par spectroscopie infrarouge, on a utilisé le logiciel FOCUS.

VIII.1 Les simulations TRIM

TRIM [1] (*Transport of Ions in Matter*) est un programme qui résulte du travail original effectué par J. P. Biersack sur des algorithmes de gamme et J. F. Ziegler sur la théorie de l'arrêt en utilisant les approximations des collisions binaires (BCA). Le logiciel TRIM peut calculer entre autres la profondeur d'arrêt d'ions implantés jusqu'à 2 GeV/u.m.a, mais aussi la distribution des lacunes dans la matrice. A partir de ce programme, nous pouvons avoir à la fois la distribution finale en trois dimensions des ions incidents, et tous les phénomènes cinétiques liés aux pertes d'énergie de ces ions : énergie de dommage de la cible, profondeur d'implantation des ions, profondeur des lacunes, leurs dispersions.

Il faut noter que ce programme TRIM calcule tous les déplacements même pour les paires de Frenkel proches, sans tenir compte des recombinaisons spontanées lacune-interstitiel à la température d'implantation. Ainsi la concentration des lacunes obtenue à partir de ce programme ne présente pas la valeur réelle de la concentration des lacunes stables créées dans la matrice. Mais donne juste une valeur qualitative. De façon générale on admet qu'à partir 1% des lacunes surviennent après l'implantation.

Les pouvoirs d'arrêt de TRIM se sont améliorés avec les dernières mises à jour, principalement en 1998. Cette amélioration est presque entièrement réalisée dans le calcul de l'arrêt des ions lourds puisqu'un formalisme totalement nouveau est maintenant employé. Selon les créateurs de ce programme, en 1998, la déviation de TRIM sur plus de 25.000 points de repères était de 6,1%. Pour TRIM 2003, cette erreur a été réduite à 4,6%.

VIII.2 Les simulations SIMNRA

Le dépouillement des spectres RBS a été faite à l'aide du logiciel SIMNRA [3]. Il permet de modéliser les spectres afin de déterminer les profils en profondeur, en spécifiant outre les conditions expérimentales, un certain nombre de couches différentes dans l'échantillon ainsi que leur composition respective. L'épaisseur des couches est exprimée en 10^{15} atomes/cm² et les compositions en pourcentage atomique. Un étalonnage linéaire canal-énergie est appropriée dans la plupart des cas. On a utilisé comme étalons le platine, le carbone, le nickel et le silicium. La courbe de la figure 3.18 donne la forme de cet étalonnage.

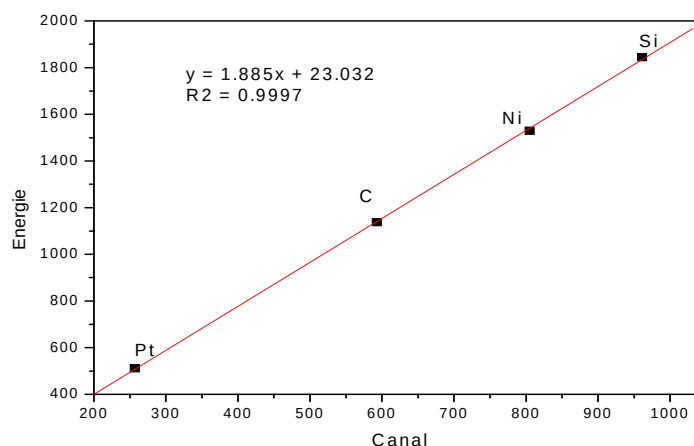


Figure 3.18 Courbe d'étalonnage canal-énergie pour les simulations RBS

De cette courbe, nous déduisons la forme finale de calibration utilisée dans nos simulations :

$$E(\text{KeV}) = 23.032 + 1.885 \times \text{Canal} \quad (3.6)$$

Un facteur de correction S est introduit pour un pouvoir d'arrêt (SIMNRA utilise la règle de Bragg pour calculer le pouvoir d'arrêt d'une couche), le programme va utiliser le pouvoir d'arrêt $S(E)$ en fonction de l'énergie donnée par:

$$S(E) = f S_{Bragg}(E) \quad (3.7)$$

$S_{Bragg}(E)$ est le pouvoir d'arrêt selon la règle de Bragg. Notez que le facteur f est indépendant de l'énergie. Un facteur individuel f pour chaque ion et chaque couche. Si aucun facteur f n'est donné, le programme prend $f = 1$, c'est-à-dire utilise la règle de Bragg.

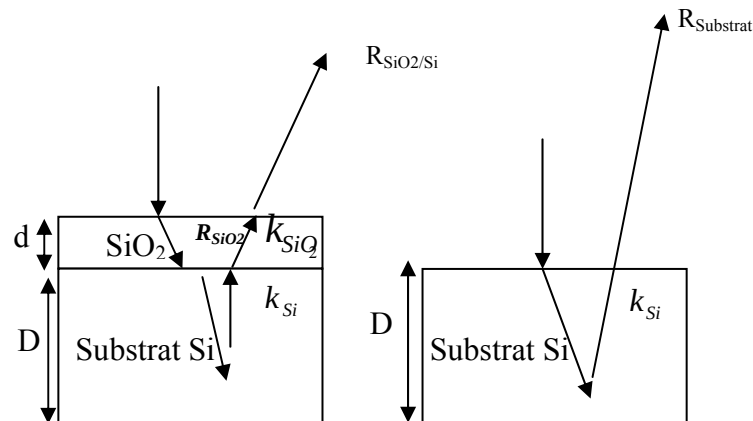
VIII.3 Les simulations infrarouge (IR)

Modèle utilisé

Pour déterminer la fonction diélectrique de l'oxyde de silicium, deux spectres de réflectance doivent être mesurer; l'un pour l'ensemble du matériau (film + substrat) et l'autre pour le substrat seul. L'analyse séparée du substrat seul permet de faciliter l'analyse de la réponse infrarouge de l'ensemble couche plus substrat, une seule inconnue subsiste la fonction diélectrique du film.

La caractérisation du substrat seul permet aussi de vérifier des modifications de l'interface substrat oxyde lié à l'implantation ionique.

La figure 3.19 montre le modèle proposé pour avoir la fonction diélectrique de l'oxyde de silicium à étudier.



L'élimination de la couche d'oxyde de silicium est réalisée à l'aide de l'acide fluorhydrique

Figure 3.19 Modèle proposé pour la détermination de la fonction diélectrique de l'oxyde de silicium pour l'ensemble des échantillons

La fonction diélectrique du substrat est déduite de la relation de la réflectance donnée par:

$$R(\omega) = \rho(\omega) \left[\frac{1 + (1 - \rho(\omega))^2 \cdot \tau^2(\omega)}{1 - \rho^2(\omega) \cdot \tau^2(\omega)} \right] \quad (3.8)$$

avec

$$\rho(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon_0(\omega)} - \sqrt{\varepsilon_i(\omega)}}{\sqrt{\varepsilon_0(\omega)} + \sqrt{\varepsilon_i(\omega)}} \right| \quad (3.9)$$

et

$$\tau(\omega) = \exp(-k(\omega) \cdot d) \quad (3.10)$$

où

$$k(\omega) = 4\pi \text{imag}(\sqrt{\varepsilon_0(\omega)}) \cdot \omega \quad (3.11)$$

$R(\omega)$ représente la réflectance, $\varepsilon_0(\omega)$ et $\varepsilon_i(\omega)$ sont respectivement les fonctions diélectriques du matériau et du milieu incident, d l'épaisseur du matériau.

Dans cette méthode la réflexion est donnée par la relation:

$$R = R_a + \frac{T_a' R_b T_a \exp(-2\alpha_{sub} D)}{1 - R_a' R_b \exp(-2\alpha_{sub} D)} \quad (3.12)$$

avec R et T sont la réflexion et la transmission. Les R et T sont représentés dans le schéma de la figure 3.20.

Dans cette équation, le premier terme est équivalent à la réflectivité du film sur un substrat opaque [8,9] et le second terme est dérivé de la somme des séries géométriques des multiples réflexions à travers le substrat.

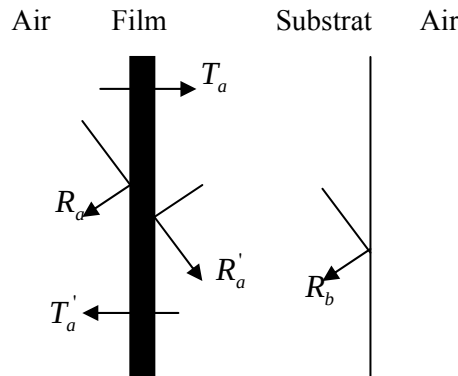


Figure 3.20 Schéma montrant la géométrie de l'échantillon et les notations utilisées dans la méthode de la matrice de transfert d'intensité. La région solide représente l'oxyde de silicium

Dans cette méthode, les paramètres de l'équation (3.12) sont donnés par :

$$R_a = \left| \frac{(1-n)(n+n_{sub}) + (1+n)(n-n_{sub}) \exp(-4\pi i n d \bar{v})}{(1+n)(n+n_{sub}) + (1-n)(n-n_{sub}) \exp(-4\pi i n d \bar{v})} \right|^2 \quad (3.13)$$

$$R'_a = \left| \frac{(1+n)(n-n_{sub}) + (1-n)(n+n_{sub}) \exp(-4\pi i n d \bar{v})}{(1+n)(n+n_{sub}) + (1-n)(n-n_{sub}) \exp(-4\pi i n d \bar{v})} \right|^2 \quad (3.14)$$

$$T_a = \text{Re}(n_{sub}) \cdot \left| \frac{4n \exp(-2\pi i n d \bar{v})}{(1+n)(n+n_{sub}) + (1-n)(n-n_{sub}) \exp(-4\pi i n d \bar{v})} \right|^2 \quad (3.15)$$

$$T'_a = \frac{1}{\text{Re}(n_{sub})} \cdot \left| \frac{4n n_{sub} \exp(-2\pi i n d \bar{v})}{(1+n)(n+n_{sub}) + (1-n)(n-n_{sub}) \exp(-4\pi i n d \bar{v})} \right|^2 \quad (3.16)$$

$$R_b = \left| \frac{n_{sub} - 1}{n_{sub} + 1} \right|^2 \quad (3.17)$$

Dans toute ces relations n et n_{sub} sont les indices de réfraction complexes de l'oxyde et du substrat (Si). d et D sont respectivement les épaisseurs de l'oxyde et du substrat

Dans notre cas, Les données physique des épaisseurs de l'oxyde et du substrat sont respectivement $d=300\text{nm}$ et $D=600\mu\text{m}$. La constante diélectrique ϵ_∞ est autour de 11.

L'ensemble de nos simulations est obtenu par utilisation du logiciel FOCUS [10]

Le logiciel FOCUS

FOCUS est un logiciel dont la principale application est la simulation des propriétés optiques des matériaux (fonctions diélectriques, indices de réfractions, absorption...).

La figure 3.21, montre l'interface de ce logiciel.

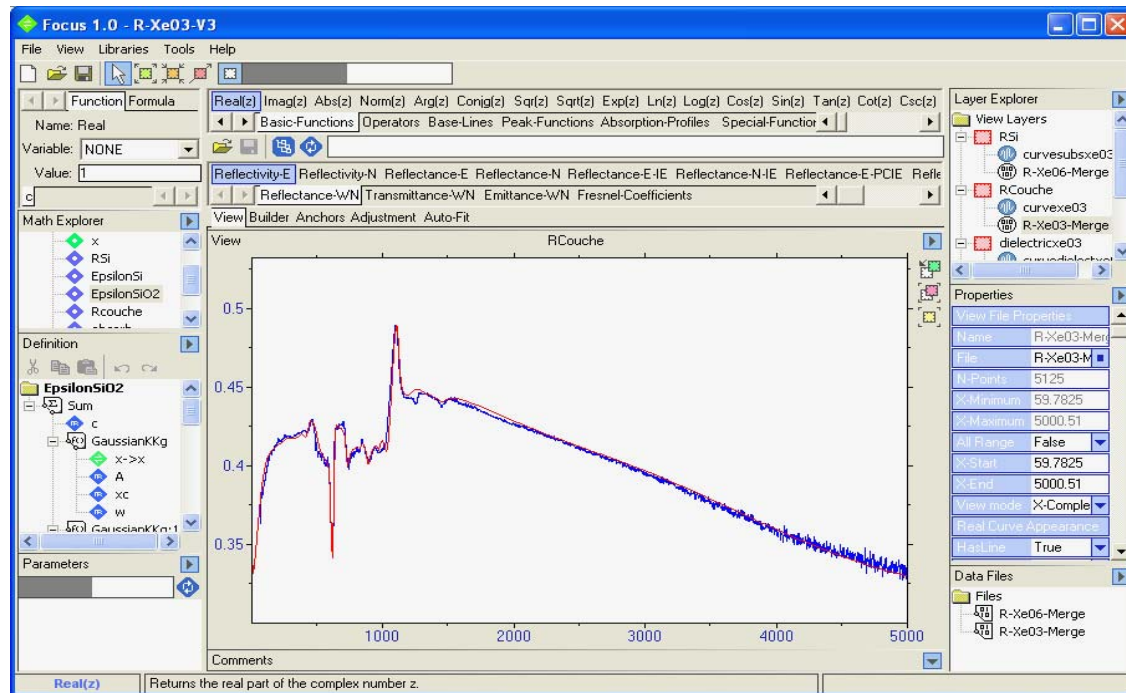


Figure 3.21 Aperçu du logiciel FOCUS utilisé pour simuler les spectres de réflectance

Les données expérimentales sont chargées dans la colonne de droite, le modèle dans la colonne de gauche et la simulation est effectuée de manière dynamique ou automatique dans la fenêtre du milieu. Pour plus de détails voir help [10].

Dans le modèle que nous avons proposé, nous avons défini quatre définitions:

Dans ce modèle on propose quatre définitions:

- une définition pour la réflectance du substrat R_{Si} : elle dépend de la fonction diélectrique de l'air ($\epsilon_v = 1$), de la fonction diélectrique du matériau (ϵ_{Si}) et de l'épaisseur D du substrat.
- une définition pour la fonction diélectrique du substrat; son expression est construite à partir de fonctions Gaussienne kkg, de Laplace généralisée kkg et une contribution Drude.
- une définition pour réflectance de la couche substrat R_{CS} dépendant de la fonction diélectrique de l'oxyde de silicium (ϵ_{SiO_2}), de la fonction diélectrique du substrat (ϵ_{Si}) et des deux épaisseurs d de l'oxyde et D du substrat.
- une définition de la fonction diélectrique du SiO_2 obtenue par une somme de fonctions type Gauss kkg.

IX. Bibliographies du chapitre 3

- [1] F. Ziegler, J. Biersack, U. Littmark, "The Stopping and Range of Ions in Solids Pergamon", New York (1996) cf. <http://www.srim.org>.
- [2] L.C. Feldman et J.W. Mayer, Fundamentals of surface and thin film analysis, Ed. North-Holland, New York, 1986.
- [3] M. Mayer, SIMNRA © Max-Planck- Institut für Metallphysik, 1997-1998.
- [4] Bell R. J., "Introductory Fourier Transform Spectroscopy", Academic Press (1972).
- [5] W. Songprakob, R.Zallen, Phys Rev B 62 (2000) 4501.
- [6] T. W. Noh, P. H. Song, Sung Ik Lee, D. C. Harris, J. R. Gaines, J. C. Garland, Phys. Rev. B 46 (1992) 4212
- [7] R. F. Potter, in Handbook of optical constants of solids, edited by E. D. Palik (Academic Press, Orlando, 1985), p. 22
- [8] R. T. Holm, J. W. Gibson, E. D. Palik, J. Appl. Phys. 48 (1977)212
- [9] R. Fukasawa, M. Wakaki, K. Ohta, Jpn. J. Appl. Phys., Part1 31(1992) 2138
- [10] Focus Web Site: <http://crmht.cnrs-orleans.fr/pot/software/focus.html>

Chapitre 4

Caractérisation nucléaire et photoluminescence du SiO₂ implanté gaz rares

Sommaire du chapitre

I. Introduction	69
II. Etude de l'évolution du Kr et du Xe dans l'échantillon par RBS	69
II.1 Cas du SiO ₂ implanté Krypton	69
II.2 Implantation de Xénon dans le SiO ₂	75
III. Etude des défauts induits par l'implantation du Xe	84
III.1 Synthèse des résultats PAS dans le cas du Xe	84
III.1.1 Rappel sur l'analyse positon Aperçu	84
III.1.2 Analyse et discussion sur les résultats obtenus	85
III.2 Etude des défauts par photoluminescence (PL)	87
IV. Résumé	91
V. Discussion	92
V.1 Effet de l'interface SiO ₂ /Si dans l'implantation Kr et Xe	92
V.2 Photoluminescence et Annihilation positons	93
VI. Conclusion du chapitre	96
VII. Bibliographie du chapitre 4	99

I. Introduction

Ce chapitre présente une étude sur les bulles/cavités induites par implantation de gaz Kr et Xe dans l'oxyde de silicium amorphe. Ce travail fait suite à une étude préliminaire faite dans le laboratoire (CEMHTI-CNRS d'Orléans) qui a confirmée la possibilité de créer des bulles/cavités dans l'oxyde de silicium amorphe par implantation de gaz rares (Kr et Xe) [1]. Le travail de cette précédente thèse a été résumé au chapitre 2.

Au cours de ce chapitre, nous allons présenter les différents résultats obtenus sur des couches SiO₂ amorphes implantées avec divers gaz rares (Kr et Xe) pour une fluence et une énergie optimale. Nous suivons l'évolution thermique de la distribution des gaz implantés ainsi que les défauts engendrés par l'implantation.

La RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) est une puissante technique nucléaire de caractérisation pour étudier le comportement du gaz dans la matrice en fonction de l'ion implanté et des températures de recuit post implantation.

La photoluminescence (PL) est la seconde technique de caractérisation que nous avons utilisé pour l'identification des défauts de structures après implantation et recuit.

Par couplage de ces deux techniques avec d'autres, telles que la microscopie électronique en transmission (MET) et la spectroscopie de positon (PAS); nous essayerons d'analyser l'ensemble des résultats obtenus.

Ce chapitre est alors devisé en trois parties : la première consiste à étudier l'évolution du Kr et du Xe dans l'échantillon par RBS, la seconde consiste à étudier l'ensemble des défauts de structures par la PL, la troisième partie est une synthèse des différents résultats obtenus.

II. Etude de l'évolution du Kr et du Xe dans l'échantillon par RBS

II.1 Cas du SiO₂ implanté Krypton

Des échantillons de SiO₂/Si dont l'épaisseur de l'oxyde est de 300nm ont été implantés avec du krypton à 220 KeV et à une dose de $5 \times 10^{16} \text{at/cm}^2$. Le choix de l'énergie d'implantation est basé sur les calculs SRIM permettant de simuler les profils de concentration du Kr, des lacunes d'O (V_O) et de Si (V_{Si}) créés par implantation du Kr dans une couche d'oxyde de 300nm (figure 4.1). Pour une énergie d'implantation de 220 KeV, et une densité atomique de l'oxyde de silicium de l'ordre de $6.98 \times 10^{22} \text{at/cm}^3$, SRIM nous donne un R_p de 127nm et

un $\Delta R_p = 37\text{nm}$. La concentration maximale de Kr à R_p est de $6 \times 10^{21} \text{ Kr/cm}^3$, elle reste très inférieure à la solubilité limite du Kr ($6.03 \times 10^{22} \text{ Kr/cm}^3$) obtenue par Guillot et al [2].

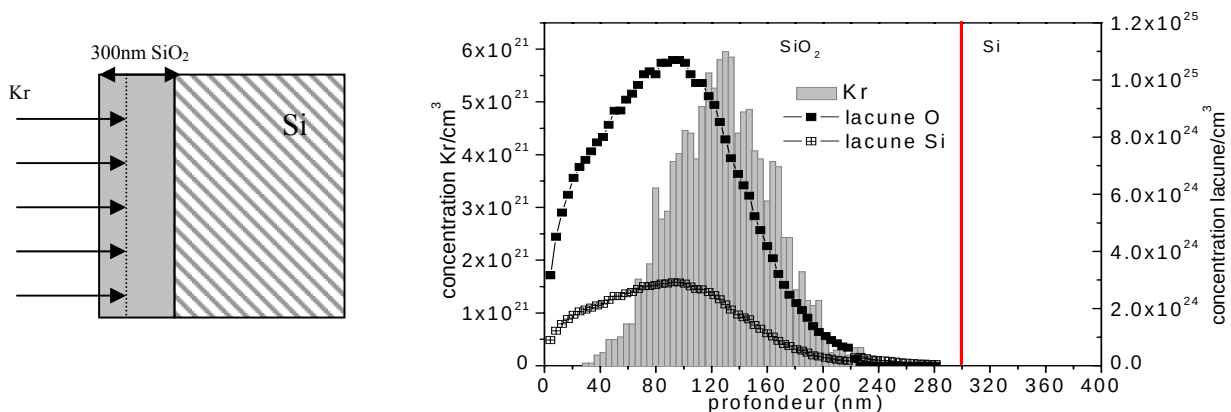


Figure 4.1 Profils en profondeur du Kr, de lacunes d'O et de lacune de Si obtenus par simulation SRIM [3] à 220 KeV pour une fluence de $5 \times 10^{16} \text{ Kr/cm}^2$ dans une couche d'oxyde de silicium de 300nm d'épaisseur

Echantillon implanté non recuit

Pour accéder au profil du Kr implanté dans la matrice SiO₂ et déterminer sa distribution en profondeur, une caractérisation par RBS est réalisée suivie d'une simulation par le code SIMNRA [4]. La figure 4.2 montre le spectre RBS et le spectre simulé pour l'échantillon implanté et non recuit. De cette courbe nous pouvons observer une distribution de Kr sous forme de plateau contrairement à une distribution gaussienne estimée par SRIM. La figure 4.3 montre le profil de la distribution en profondeur du Kr obtenu par simulation.

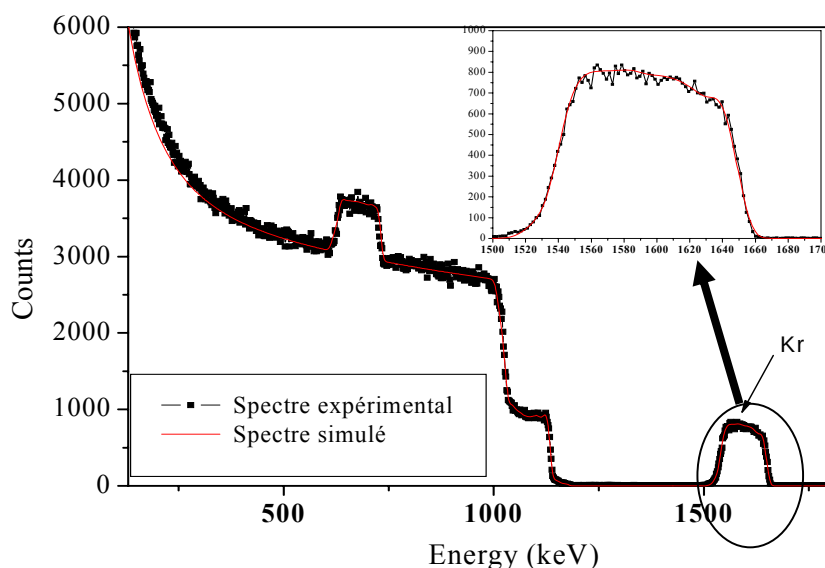


Figure 4.2 Spectre RBS expérimental et simulé par SIMNRA du Kr implanté dans le SiO₂

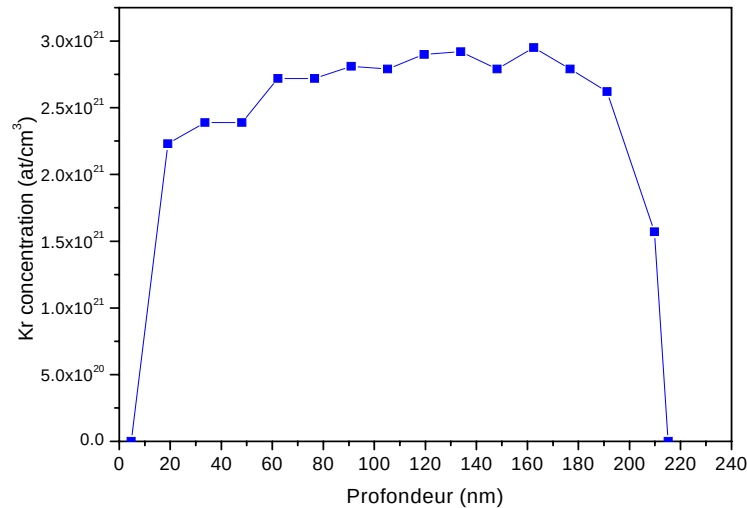


Figure 4.3 Distribution en profondeur de Kr dans la couche SiO₂ simulée par SIMNRA

✓ Profil du Kr

De cette figure on remarque qu'il y'a une distribution quasi-homogène du Kr dans la couche d'oxyde de silicium entre les profondeurs 10nm et 220nm. La concentration maximale de Kr dans la couche d'oxyde est de l'ordre de $2.9 \times 10^{21} \text{ Kr/cm}^3$ (correspondant à une fraction atomique de Kr de l'ordre de 4%), elle reste toutefois inférieure à la concentration calculée par SRIM.

Ce résultat est en accord avec celui obtenu par Assaf et al [5] par microscopie électronique en transmission (MET) (figure 4.4) où l'image de la microscopie montre que la distribution des bulles/cavités est aussi homogène sur une bande qui s'étend entre 40 et 215nm en profondeur. On peut conclure que les bulles/cavités formées après implantation sont remplies de Kr. On peut cependant remarquer que les bulles sont présentes entre 40 et ~200nm de profondeur alors que le profil du Kr reste homogène entre 20 et ~200nm.

En ce qui concerne la distribution homogène en profondeur de la concentration du Kr. Arnold et al [6], ont trouvé que le profil du Kr implanté à 220KeV dans la silice s'élargie avec la dose d'implantation, mais reste gaussien pour des doses allant de $5 \times 10^{15} \text{ Kr/cm}^2$ à $9 \times 10^{16} \text{ Kr/cm}^2$. Nos résultats montrent pourtant qu'à $5 \times 10^{16} \text{ Kr/cm}^2$, le profil du Kr n'est pas gaussien : il est homogène sur tout le parcours de l'ion. Les différences entre nos résultats et ceux d'Arnold peuvent avoir plusieurs origines : le flux d'implantation qui n'est pas connu dans le cas de [6]. Par ailleurs le verre implanté a une composition très différente du notre : 69.6%SiO₂, 15.2%Na₂O, 1.8%Al₂O₃, 6.5%CaO, 5.1%MgO, 1.1%K₂O₃, 0.4%SO₃, 0.2%TiO₂ et 1%Cs₂O.

Distribution des bulles

Nous observons que les bulles sont distribuées sur la presque totalité du SiO₂ (figure 4.4). Cette distribution suit celle du Kr. Par ailleurs, sur l'image MET, la totalité des bulles ont une forme sphérique. Cette forme sphérique des bulles sur toute la bande est un résultat inattendu. Car l'épaisseur du SiO₂ est de 220nm ce qui implique que la couche silicium (substrat) est très proche de la bande de bulles. Or le module de Young du silicium est de 161GPa et que celui de SiO₂ est de 70GPa. Cette différence des modules du Young peut expliquer cette forme sphérique des bulles(nous discuterons ultérieurement ce résultat) .

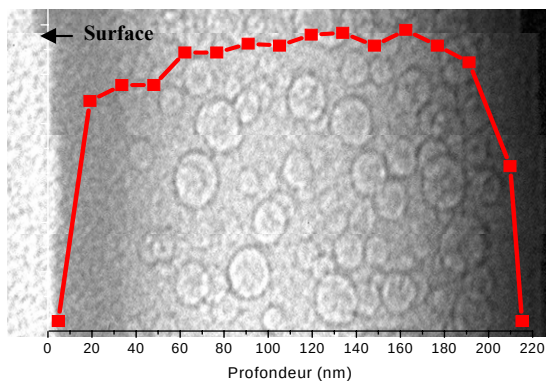


Figure 4.4 Couplage des résultats RBS et MET du Kr implanté à 220KeV et $5 \times 10^{16} \text{ Kr/cm}^2$

Effet de l'interface SiO₂/Si

Pour étudier l'effet de l'interface sur les bulles, une implantation de Kr avec les mêmes paramètres (220KeV et $5 \times 10^{15} \text{ Kr/cm}^2$) que précédemment a été réalisée sur un échantillon dont l'épaisseur de l'oxyde est de 2.3 μm (figure 4.5). Dans ce dernier cas, les bulles se forment à plus 2 μm de l'interface SiO₂/Si.

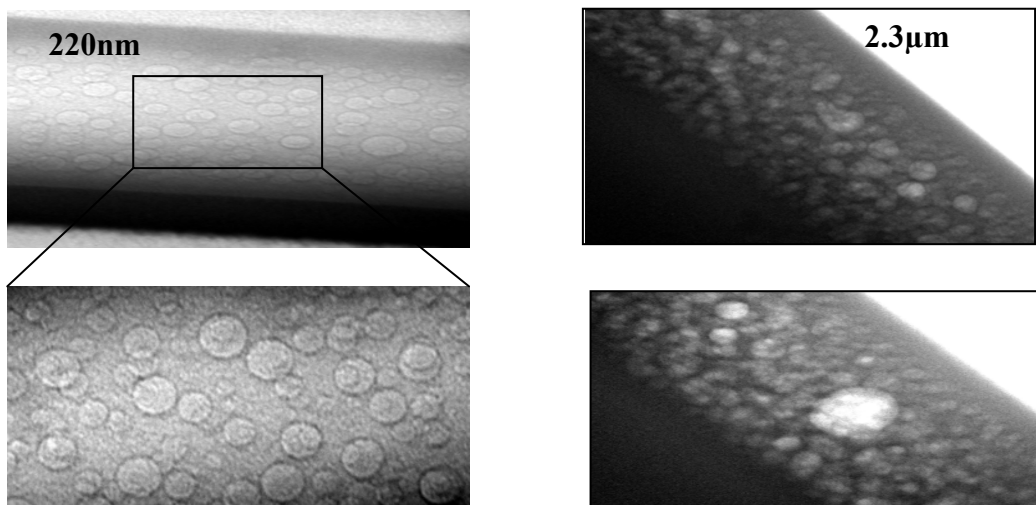


Figure 4.5 Images TEM des échantillons de 220nm (à gauche) et de 2.3 μm (à droite) d'oxyde de silicium implanté Kr à 220KeV et $5 \times 10^{16} \text{ Xe/cm}^2$

Quand on compare l'échantillon SiO₂ de 220nm à celui de 2.3μm, on constate que la densité des bulles est plus importante dans le deuxième cas par rapport au premier cas. Par ailleurs, les bulles sont très sphériques et très régulières dans le premier, par contre dans le deuxième cas on a un mélange de formes sphériques et d'autres plus aléatoires.

On a l'impression que la proximité de l'interface contribue à rendre les bulles plus sphériques et plus régulières.

La caractérisation par RBS, nous a permis de déterminer la distribution du Kr dans l'oxyde de silicium. Cette distribution est quasi-homogène. La MET montre la formation des bulles/cavité:

- **La concentration de ces bulles/cavités est plus dense quand l'interface SiO₂/Si est très loin de la bande des bulles.**
- **Ces bulles/cavités sont sphérique quand l'interface SiO₂/Si est très voisine de la bande des bulles.**

Effet du recuit thermique

Après recuit des échantillons implantés Kr à des températures supérieures ou égales à 400°C sous flux d'azote pendant 1heure, nous avons étudié l'évolution du Kr en fonction de la température. La figure 4.6 a, donne les profils RBS expérimentaux et simulés par SIMNRA pour différentes températures de recuit, la figure 4.6 b trace les spectres simulés des profils en profondeur de Kr avant et après recuit. Sur cette figure (4.6.b), nous remarquons que le recuit 400°C se traduit par une diminution et identique du Kr sur tout son profil. On pourrait penser que les complexes où se trouve le Kr sont thermiquement activés de façon identique quelque soit la profondeur où ils se trouvent. Ce qui aboutit à une translation du profil homogène vers le bas après le traitement thermique; soit une transformation "homothétique"

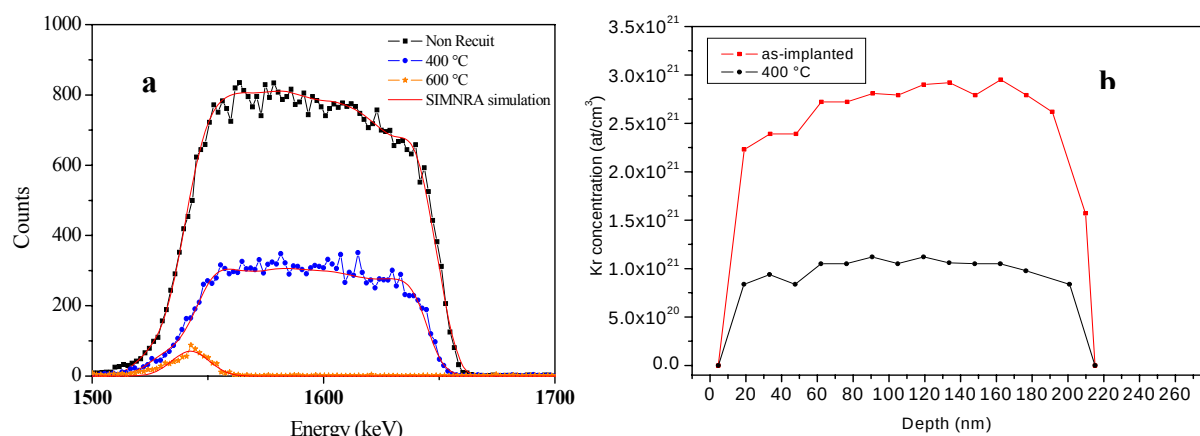


Figure 4.6 Evolution thermique du Kr implanté dans le SiO₂ (a) spectre RBS expérimental et simulé, (b) spectre du profil en profondeur de Kr simulé par SIMNRA

La figure 4.7 illustre l'évolution thermique de la fraction atomique résiduelle du Kr (N/N_0 où N représente la concentration totale de Kr restante dans la couche après recuit et N_0 la concentration totale de Kr initiale après implantation).

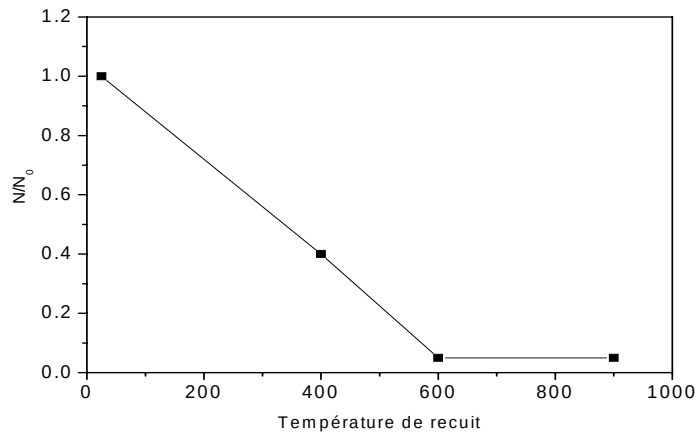


Figure 4.7 Fraction de Kr restante dans la couche d'oxyde en fonction de la température de recuit

A 400°C, on observe une forte diminution de la concentration du Kr, mais en conservant toujours la forme plateau. La figure 4.7 montre que 60% de Kr a désorbé de la matrice et que la totalité du Kr exo-diffuse de la couche d'oxyde (95%) à des températures égales ou supérieures à 600°C. Une telle désorption est assez inhabituelle et surtout très difficile à expliquer en appliquant des critères classiques.

La forte désorption du Kr (RBS) de 60% observée à 400°C provoque la diminution de la concentration du Kr à $1.1 \times 10^{21} \text{ Kr/cm}^3$. Une étude par microscopie électronique MET [5] pour les mêmes conditions montre qu'à cette température, la totalité des bulles/cavités disparaissent. Le couplage de ces deux techniques explique qu'il existe un seuil de concentration de Kr dans le SiO₂ capable de former de la nanoporosité. On se limite dans ce cas à dire que pour former de la nanoporosité, il faut un seuil de concentration de krypton d'une valeur supérieur à $1.1 \times 10^{21} \text{ Kr/cm}^3$. Par ailleurs nous avons remarqué sur la figure 4.4 qu'il n'y avait pas de bulles entre 0 et 40nm. Par extrapolation à 40nm sur le spectre RBS de la figure 4.3, nous pouvons prédire la concentration seuil permettant la formation des bulles et qui est alors de $2.4 \times 10^{21} \text{ Kr/cm}^3$.

De ces résultats, nous pouvons conclure que :

- La technique RBS montre que la distribution du Kr dans l'oxyde de silicium suit une forme quasi-homogène, cette distribution garde cette homogénéité même à 400°C, mais avec des faibles concentrations,
- La RBS et la MET montrent que les bulles sont remplies de krypton
- Pour former de la nanoporosité, un seuil de l'ordre $2.4 \times 10^{21} \text{ Kr/cm}^3$ est nécessaire
- A $T > 600^\circ\text{C}$, une désorption totale du Kr est d tect e.

II.2 Implantation de Xénon dans le SiO₂

De même que le krypton, des échantillons de SiO₂/Si dont l'épaisseur d'oxyde est de l'ordre de 300nm ont été implantés avec du xénon à 300 KeV et à une fluence de $5 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$, afin d'avoir les mêmes profondeurs d'implantation que le Kr. Le choix de l'énergie d'implantation est basé sur les calculs SRIM où les profils en profondeur de la concentration de Xe et de lacunes simul es et repr sent es dans la figure 4.8.

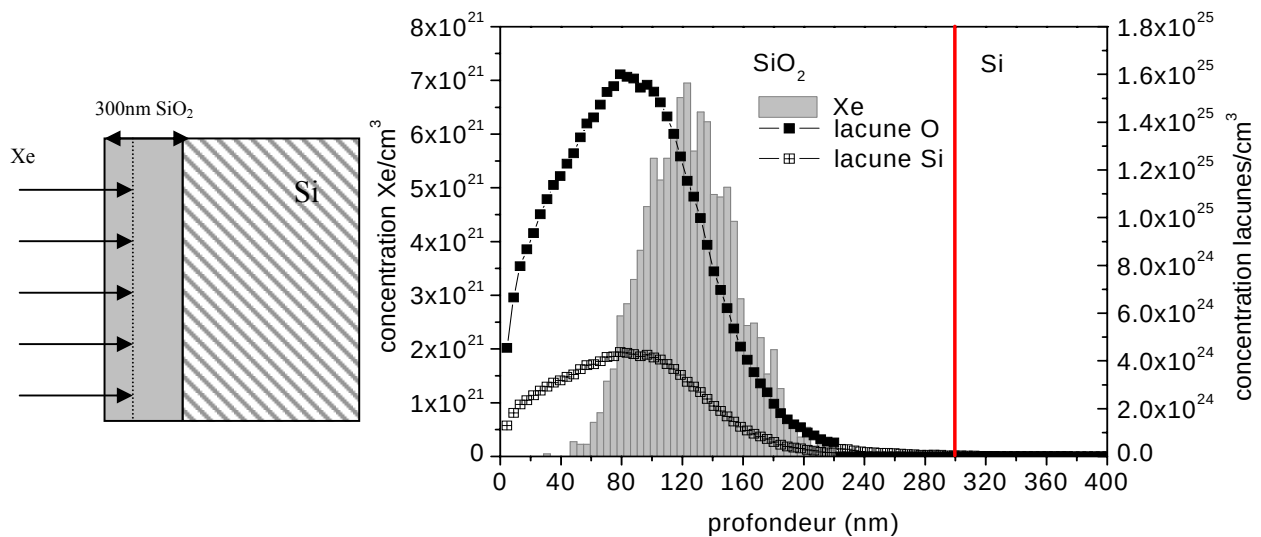


Figure 4.8 profils en profondeur de Xe, de lacunes d'O et de Si obtenus par simulation SRIM   300 KeV pour une fluence de $5 \times 10^{16} \text{ Xe/cm}^2$ dans une couche d'oxyde de silicium de 220nm

De cette figure, on tire une concentration maximale de Xe de l'ordre de $7 \times 10^{21} \text{ Xe/cm}^3$ correspondante à une fraction atomique de Xe dans le SiO₂ de l'ordre de 9.7%. Cette concentration de Xe est largement en dessous de la limite de solubilité du Xe dans l'oxyde calcul e à l'équilibre thermodynamique ($1.8 \times 10^{23} \text{ Xe/cm}^3$ [2]). On trouve un $R_p = 125 \text{ nm}$, un $\Delta R_p = 30 \text{ nm}$ et le $R_{\text{lacunes}} = 85 \text{ nm}$.

Echantillon implanté non recuit

Comme pour le cas du Kr, la détermination expérimentale du profil du gaz implanté (Xe) dans le SiO₂ est détectée par RBS. La figure 4.9 (a et b) montre le spectre expérimental et simulé de l'échantillon implanté non recuit pour la dose de $5 \times 10^{16} \text{Xe/cm}^2$.

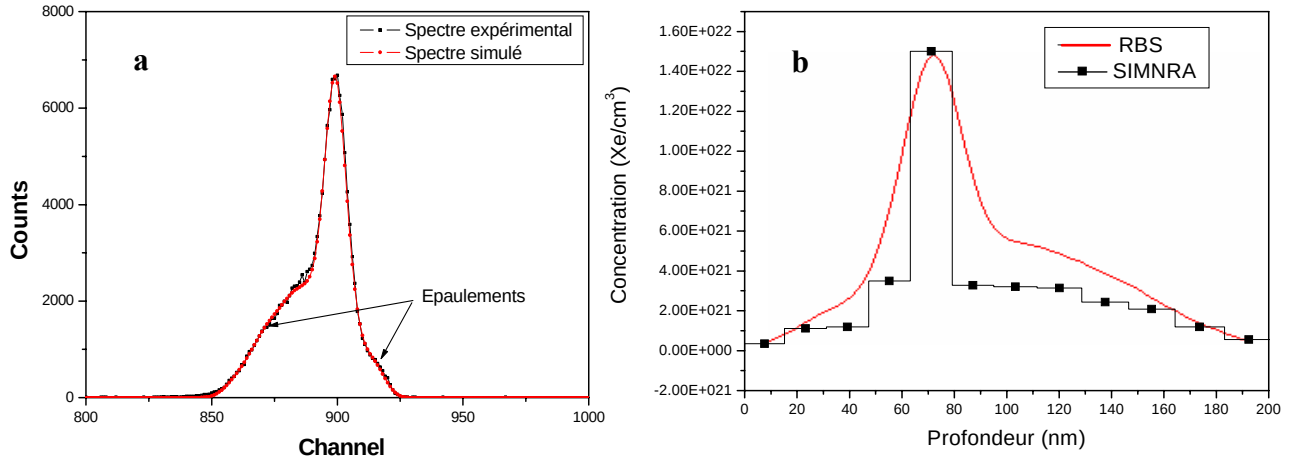


Figure 4.9 Spectre RBS Expérimental et Simulé de la distribution du Xe dans l'oxyde de Silicium, (300KeV et $5 \times 10^{16} \text{Xe/cm}^2$), a- Profil RBS, b- Profil en profondeur simulé par SIMNRA

Contrairement au Kr où on trouve une distribution sous forme de plateau, pour le Xe la distribution est gaussienne avec la présence de deux épaulements de part et d'autre du pic central. On note toute fois que pour une plus faible dose d'implantation ($1 \times 10^{16} \text{Xe/cm}^2$), le profil RBS est quasiment gaussien sans épaulements (figure 4.10 a et b). Par ailleurs, on remarque que dans le premier cas $5 \times 10^{16} \text{Xe/cm}^2$ le Xe est localisé à la zone de création de lacunes ($R_{p\text{Lacunes}}$) d'après SRIM alors que dans le cas $1 \times 10^{16} \text{Xe/cm}^2$ le Xe se situe à $R_{p\text{Xe}}$ comme prédit par SRIM.

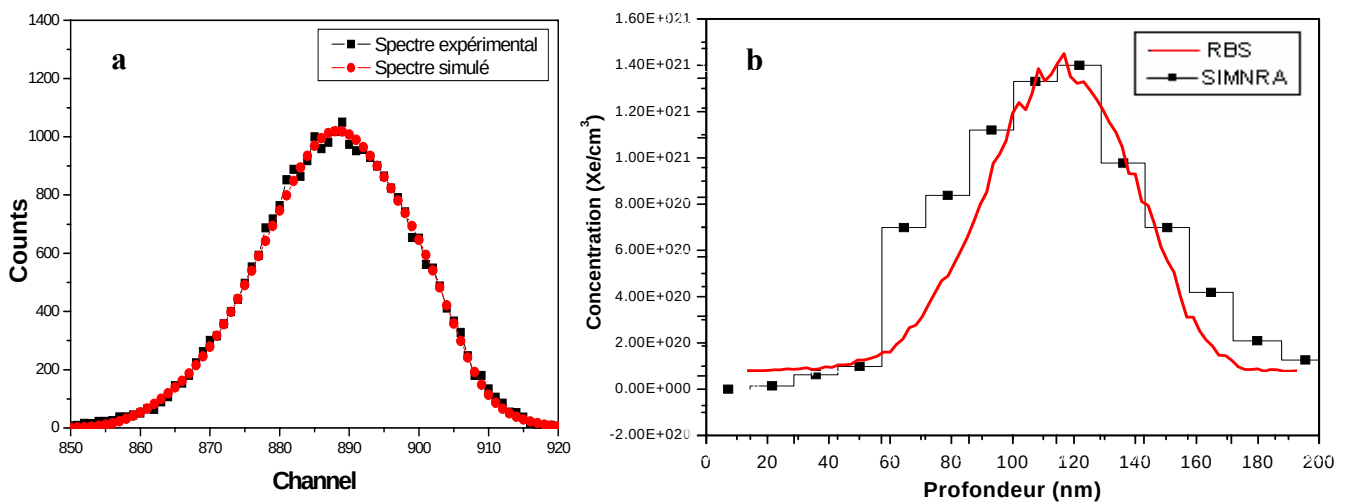


Figure 4.10 Spectre RBS Expérimental et Simulé de la distribution du Xe dans l'oxyde de Silicium, (300KeV et $1 \times 10^{16} \text{Xe/cm}^2$), a- Profil RBS, b- Profil en profondeur simulé par SIMNRA

Assaf et al, ont montré par microscopie MET que cette dose de $1 \times 10^{16} \text{Xe/cm}^2$ ne permet pas l'obtention de bulles/cavités dans la matrice, des nano-précipités sont les seuls défauts rapportés (voir chap2).

Dans la figure 4.9.b, on observe que le pic central est décalé vers le pic des lacunes (autour de 80nm d'après SRIM). Assaf et al [7] ont rapporté par MET la formation de bulles/cavités et de nano-précipités (figure 4.11). Ils ont montré que la localisation du milieu de la zone des bulles/cavités est à 90nm et que la largeur de la zone des bulles est de l'ordre de 125nm. Donc la distribution des bulles/cavités dans la couche d'oxyde est bien corrélée avec la distribution du Xe obtenue par RBS. La concentration du Xe obtenue au maximum du pic (milieu de la zone des bulles/cavités) est de l'ordre de $1.5 \times 10^{22} \text{Xe/cm}^3$. Cette valeur est bien supérieure à la valeur obtenue par simulation SRIM (au maximum du profil du Xe). Donc le Xe est piégé dans les bulles/cavités, ce qui permet de les identifier comme des bulles.

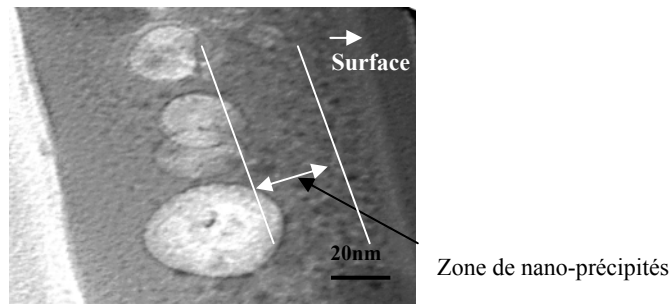


Figure 4.11 Image MET montrant la présence des bulles/cavités et des nano-précipités [7]

En comparant les profils du Xe à $1 \times 10^{16} \text{Xe/cm}^2$ et $5 \times 10^{16} \text{Xe/cm}^2$, on peut dire que les bulles se forment en pompant le Xe de R_{pXe} vers $R_{pLacunes}$ alors qu'en l'absence des bulles le Xe reste localisé à R_{pXe} . Ce résultat est très important pour comprendre les mécanismes gouvernant la formation des bulles.

Effet du recuit thermique

Après recuit des échantillons implantés Xe à $5 \times 10^{16} \text{Xe/cm}^2$ à des températures qui varient entre 400°C et 1100°C sous flux d'azote pendant 1heure, une caractérisation par RBS est réalisée pour chaque recuit. La figure 4.12, donne les profils RBS expérimentaux pour différentes températures de recuit.

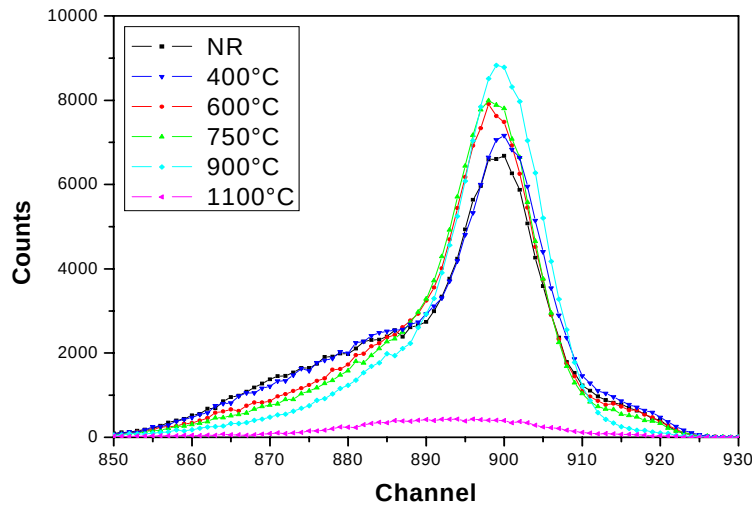


Figure 4.12 Spectres RBS Expérimental de la distribution du Xe dans l'oxyde de silicium pour différentes températures de recuit (300KeV, 5×10^{16} Xe/cm²)

Sur cette figure, nous remarquons l'augmentation de la concentration du pic central avec la température de recuit jusqu'à 900°C, résultat qui n'est pas observé pour le cas de l'échantillon implanté à la dose 1×10^{16} Xe/cm² où les profils RBS (figure 5.13) semblent plus cohérent avec une exodiffusion classique. Nous reviendrons, plus loin, sur cette différence de comportement thermique du Xe avec la dose.

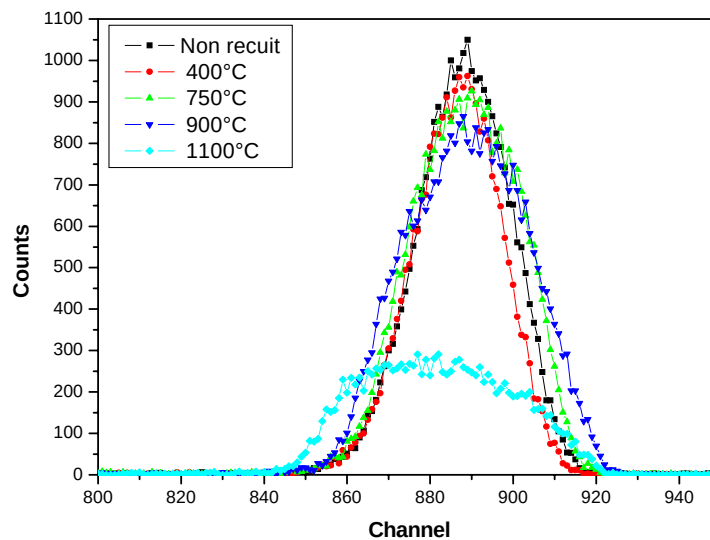


Figure 4.13 Spectres RBS Expérimental de la distribution du Xe dans l'oxyde de silicium pour différentes températures de recuit (300KeV, 1×10^{16} Xe/cm²)

Pour l'échantillon implanté à 5×10^{16} Xe/cm², la concentration du Xe reste constante entre 400°C et 900°C. A 1100°C, le Xe désorbe fortement. Une très faible concentration peut

encore être mesurée dans l'échantillon. D'autre part à partir de 750°C nous observons la disparition des épaulements (figure 4.14).

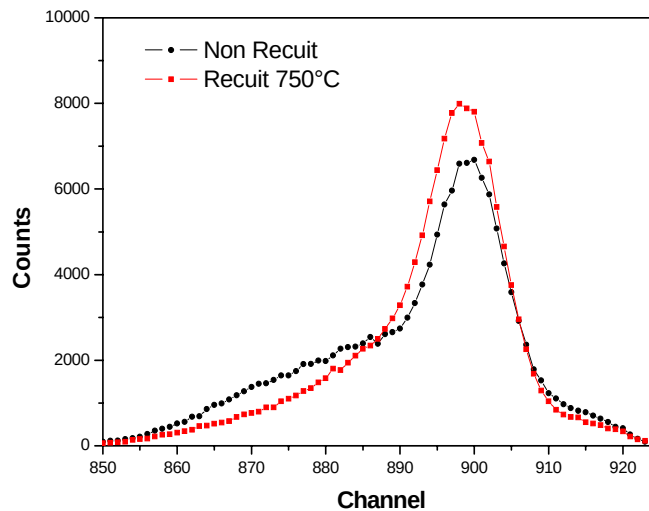


Figure 4.14 RBS du Xe implanté dans le SiO₂ (cas non recuit et recuit à 750°C) montrant la disparition de l'épaulement à 750°C, (300KeV, 5x10¹⁶Xe/cm²)

Quant à l'échantillon implanté à 1x10¹⁶Xe/cm², on observe la même stabilité thermique jusqu'à 900°C suivie d'une forte désorption à 1100°C. Comme pour le cas précédent, on mesure une très faible concentration de Xe après ce dernier recuit. Les concentrations "résiduelles" sont de 2.6x10²⁰at/cm³ et 4.6 x10²⁰at/cm³ pour les doses de 1x10¹⁶Xe/cm² et 5x10¹⁶Xe/cm² respectivement. On est sans doute au voisinage de la limite de détection du Xe dans le SiO₂.

Pour mieux suivre cette évolution thermique du Xe dans la matrice (cas de la dose 5x10¹⁶Xe/cm²), nous avons essayé de déterminer les variations du maximum du pic par rapport à la densité du SiO₂ en fonction des températures de recuit et nous déduisons par la suite la fraction restante du Xe dans l'échantillon pour chaque température. Pour ces raisons, des simulations par SIMNRA des spectres RBS de la figure 4.12 sont réalisées. La figure 4.15 représente l'ensemble de ces résultats.

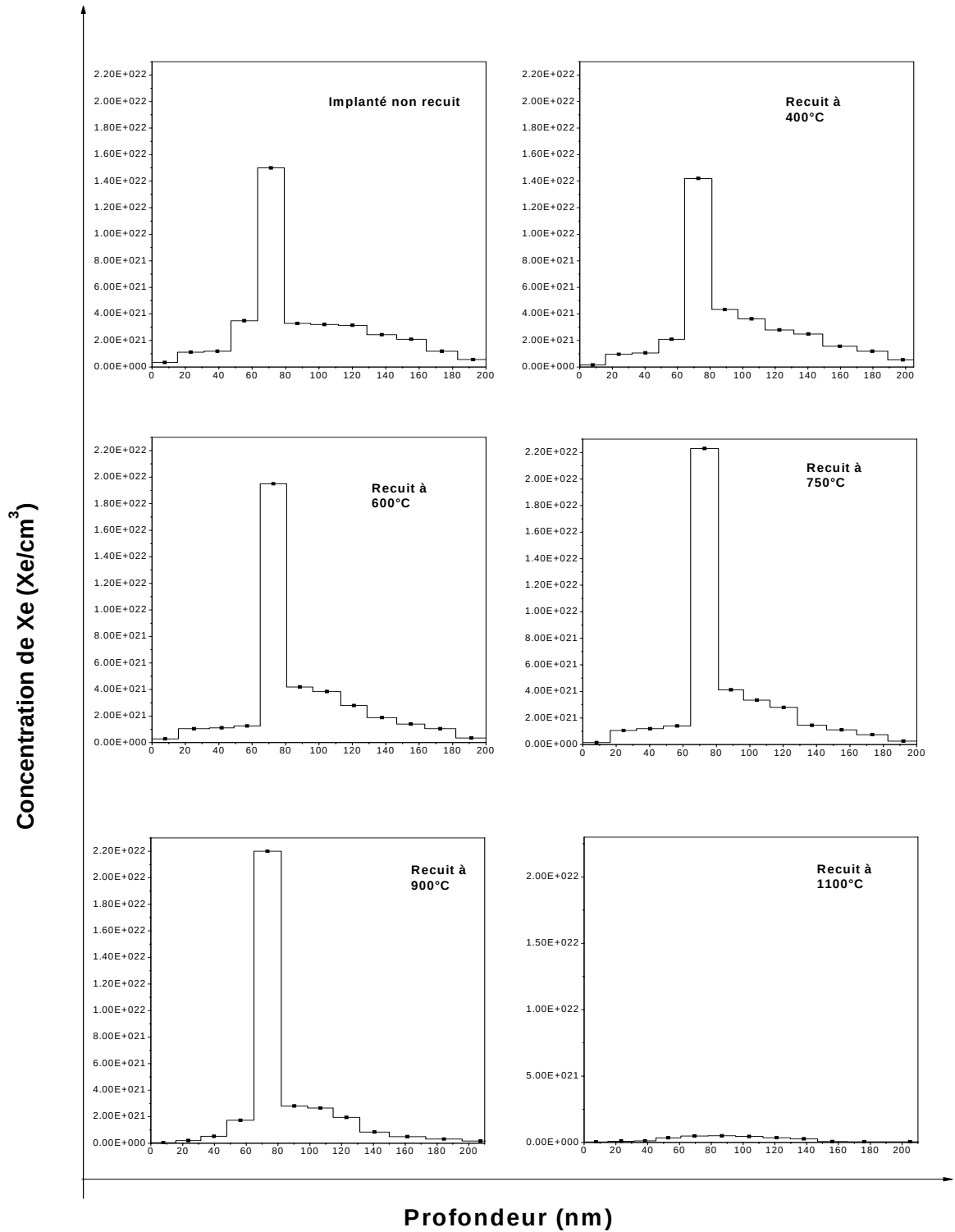


Figure 4.15 Distribution du Xe en profondeur simulé par SIMNRA dans l'oxyde de silicium pour différentes températures de recuit (cas de la dose 5×10^{16} Xe/cm²)

Le tableau 4.1 présente les différentes concentrations locales du Xe pour le pic maximal ainsi que les taux que représentent ces concentrations par rapport à la densité du SiO₂ (6.98×10^{22} at/cm³) pour chaque température de recuit.

Température (°C)	Non recuit	400	600	750	900	1100
Concentration du Xe au niveau du pic (Xe/cm ³)	1.5×10^{22}	1.6×10^{22}	1.95×10^{22}	2.22×10^{22}	2.2×10^{22}	4.60×10^{20}
Taux de Xe par rapport à la densité du SiO ₂ (%)	21.5	22.5	28	32	32	0.7

Tableau 4.1 Evolution thermique des concentrations de Xe obtenues par RBS aux maximums des pics

Nous remarquons qu'entre l'échantillon non recuit et celui recuit à 400°C, la concentration du Xe au niveau du pic reste constante autour de 22% atomique. Cette valeur est plus importante que celle obtenue par SRIM (9.7%), puis elle augmente jusqu'à 32% entre 600 et 900°C. Cette augmentation peut expliquer la disparition des deux épaulements (figure 4.14). Le Xe diffuserait alors des épaulements vers le pic. Cette diffusion est assez inattendue et ne peut être modélisée par une loi de type Fick. A 1100°C une forte diminution est observée avec seulement 0.7% de Xe restant dans l'échantillon ou encore 4.6×10^{20} Xe/cm³.

La fraction restante du Xe en fonction de la température est représentée sur la figure 4.16.

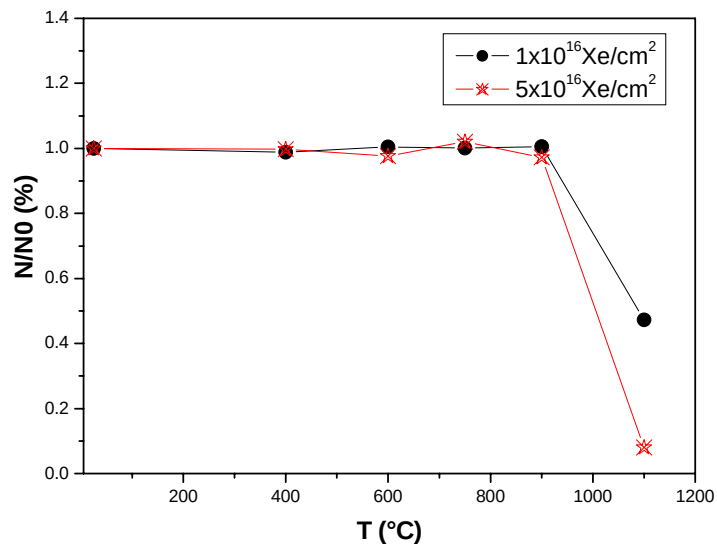


Figure 4.16 Fraction de Xe restante dans la couche d'oxyde de silicium en fonction de la température de recuit pour des échantillons implantés Xe à 300KeV, 1×10^{16} Xe/cm² et 5×10^{16} Xe/cm²

Cette figure confirme que quelque soit la dose, le Xe reste stable dans l'échantillon jusqu'à 900°C, puis il désorbe fortement après un recuit à 1100°C. Dans le cas implanté 5×10^{16}

Xe/cm², la MET [7] montre qu'à 1100°C, il y a toujours des bulles/cavités dans la matrice et puisqu'on a une forte désorption du Xe, nous pouvons proposer qu'à cette température il ne reste que des cavités (vide de Xe) dans le SiO₂.

Différence de ce comportement du Xe à 1×10^{16} Xe/cm² et 5×10^{16} Xe/cm²

Revenons sur les différences de comportement thermique du Xe à 1×10^{16} Xe/cm² et 5×10^{16} Xe/cm²:

- A 1×10^{16} Xe/cm² il y a formation de nano-précipités, le profil quasi- gaussien (sans épaulement) et l'exodiffusion se fait de manière classique. Le Xe est localisé au R_p prévue par SRIM et aucun pompage vers la zone des lacunes n'est observé.
- A 5×10^{16} Xe/cm² il y a formation de bulles, le profil du Xe présente des épaulements et avec le recuit, le Xe est pompé des épaulements vers le pic central positionnée lui-même à $R_{placunes}$.

Pour mieux comprendre ce comportement de pompage du Xe vers le pic central, une comparaison est faite avec les résultats obtenus sur des spectres RBS du Xe implanté avec la même dose (5×10^{16} Xe/cm²) mais avec une plus faible énergie d'implantation de 150KeV (figure 4.17) [8]. On note qu'à cette énergie (150KeV), il y a présence de bulles/cavités et que la croissance thermique de ces bulles/cavités est similaire à celle observée dans le cas d'une implantation de Xe à 300 keV (figure 4.18).

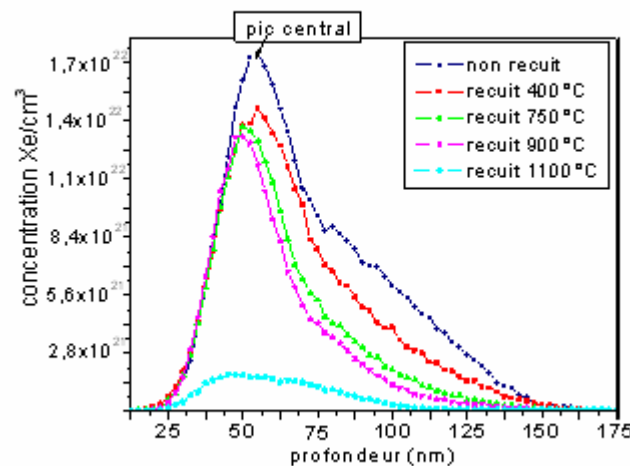


Figure 4.17 Evolution thermique des profils en profondeur de Xe obtenu par RBS dans une couche d'oxyde de silicium implantée avec du Xe à 150KeV et 5×10^{16} Xe/cm²) [8]

Sur la figure 4.17, on observe l'existence de l'épaulement pour l'échantillon non recuit. L'épaulement commence à disparaître à partir de 400°C. On remarque que malgré la

présence des bulles, le Xe n'est pas pompé par le pic central contrairement au résultat obtenu pour 300KeV à $5 \times 10^{16} \text{Xe/cm}^2$. La différence entre ces deux échantillons est sans doute la localisation du Xe par rapport à la surface. On peut donc supposer que dans le cas 150KeV ($R_p = 65 \text{nm}$), une compétition entre les bulles et la surface libre gouverne la diffusion du Xe. Avec une nette préférence pour la diffusion vers la surface libre. On peut conclure qu'en présence des bulles, le Xe diffuse vers celles-ci si la surface libre n'est pas très proche.

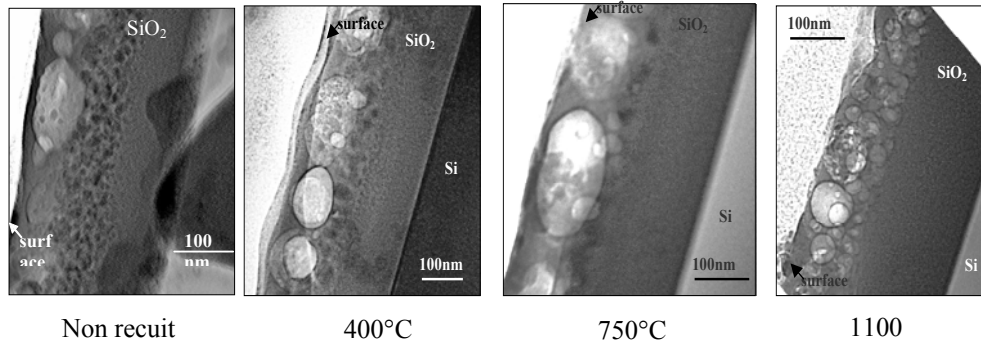


Figure 4.18 Image TEM montrant l'évolution thermique des bulles créées dans de 220nm le SiO₂ après implantation de Xe à 150KeV et $5 \times 10^{16} \text{Xe/cm}^2$

Résumé

Nous pouvons donc dire que: contrairement au Kr, le Xe dans le SiO₂ (pour les deux doses d'implantation $1 \times 10^{16} \text{Xe/cm}^2$ et $5 \times 10^{16} \text{Xe/cm}^2$) suit une distribution quasi-gaussienne dont le pic central est situé pour la première dose dans la zone d'implantation définie par les simulations SRIM. Par contre le pic du Xe pour la seconde dose est situé au niveau du R_{placunes} calculé par SRIM. On note aussi dans ce cas la présence de deux épaulements de part et d'autre du pic central. Pour la dose $5 \times 10^{16} \text{Xe/cm}^2$, Les épaulements commencent à disparaître à des températures supérieures à 600°C et on note une forte augmentation de la concentration du Xe au niveau du pic. Par contre pour le cas $1 \times 10^{16} \text{Xe/cm}^2$, l'exodiffusion se fait de manière classique et aucun pompage vers la zone des lacunes n'est observé. A 1100°C, le Xe désorbe presque totalement de la matrice de SiO₂.

Pour le cas de l'échantillon implanté à $5 \times 10^{16} \text{Xe/cm}^2$ à 300KeV, le couplage des résultats RBS avec les résultats de MET, permet de dire que des bulles remplies de Xe ainsi créées subissent une croissance entre 600°C et 900°C. On peut donc dire que pour cette dose ($5 \times 10^{16} \text{Xe/cm}^2$), le Xe présent dans les épaulements alimente la croissance thermique des grosses bulles situées au niveau du pic.

La désorption totale du Xe à 1100°C pour cette dernière dose transforme ces bulles en cavités.

III. Etude des défauts induits par l'implantation du Xe

Dans ce paragraphe, nous commencerons par une présentation synthétique des résultats positons (PAS) obtenus par Assaf [8] et une interprétation plus judicieuse de ces résultats. Par la suite nous étudierons les défauts par PL.

III.1 Synthèse des résultats PAS dans le cas du Xe

III.1.1 Rappel sur l'analyse positon Aperçu

L'utilisation d'un faisceau de positons monoénergétiques permet de mesurer les fractions d'annihilation S et W en fonction de l'énergie E des positons. Les mesures donnent alors une information sur la distribution de défauts en profondeur.

Lorsque le matériau solide comporte des défauts de structure, la distribution en énergie des électrons est modifiée localement. A chaque type de défauts sont associées des valeurs de S et W caractéristiques. L'évolution des fractions d'annihilation S et W nous permet d'avoir une idée sur le type de défauts créés, par exemple:

- ✓ Lorsque un positon est piégé dans une lacune ou un complexe lacunaire, neutres ou négatifs où la densité d'électrons de cœur est faible s'annihile avec une énergie des photons d'énergie proche de 511 keV, la valeur de S augmente et celle de W diminue [9]
- ✓ Dans le cas d'un piégeage du positon autour d'un défaut chargé négativement, appelé « ion négatif » qui est un centre attractif pour les positons, deux cas d'annihilation peuvent être observés :
 1. Dans le cas où la densité électronique autour du défaut négatif est comparable à celle du réseau (exemple les défauts As⁻ dans la matrice de GaAs), les mêmes valeurs de S et W que celles du réseau sont obtenues [10].
 2. Par contre si la densité électronique autour du défaut négatif dont la densité est beaucoup plus importante que celle de réseau (par exemple les défauts Si-O-O-, Si-O⁻, O₂⁻ créés dans le SiO₂ après implantation), des valeurs de S et W respectivement inférieures et supérieures à celles du SiO₂ vierge sont obtenues [11]

Dans le cas de la caractérisation par PAS de la couche d'oxyde de silicium implantée avec un gaz rare:

- Si S augmente et W diminue : présence de défauts lacunaires
- Si S diminue et W augmente: présence de défauts négatifs : Si-O⁻, Si-O-O⁻ et O₂⁻.

III.1.2 Analyse et discussion sur les résultats obtenus

La figure 4.19 (a et b), présente l'évolution thermique des courbes S(E), pour une couche SiO₂/Si implanté Xe à 300KeV avec des doses de 1×10^{16} Xe/cm² et 5×10^{16} Xe/cm².

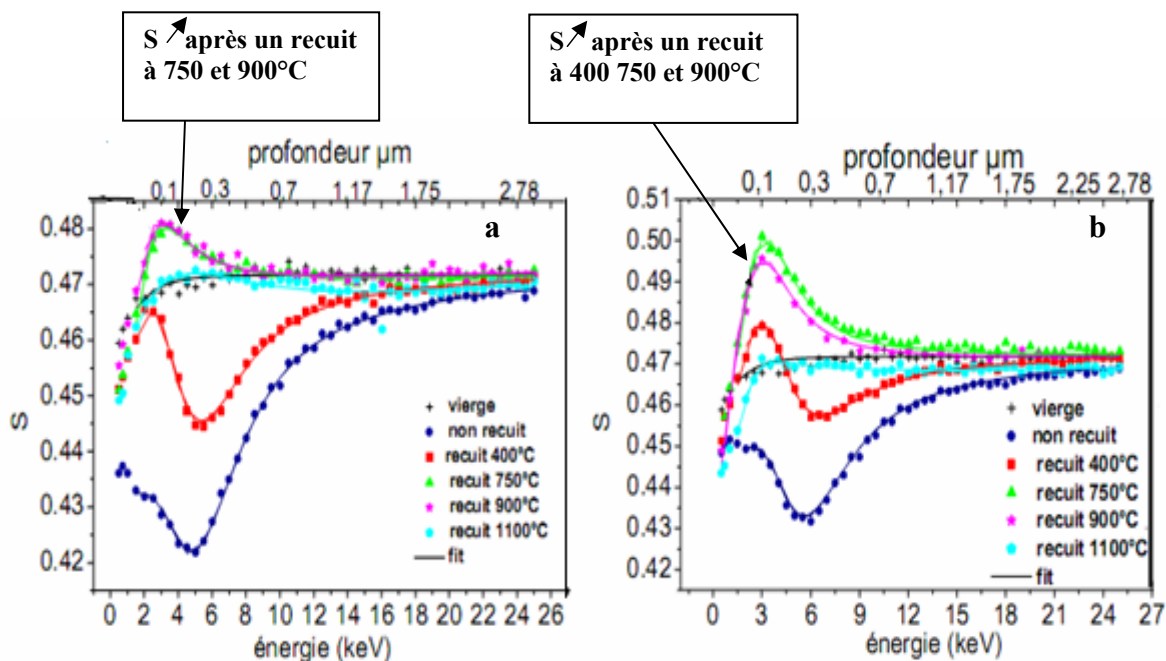


Figure 4.19 Evolution thermique de S(E) pour 2,3 µm de SiO₂ implanté avec:
a- 1×10^{16} Xe/cm² et b- 5×10^{16} Xe/cm²

On observe dans les deux cas, par rapport à l'échantillon référence, des pics négatifs ($S < S_{\text{référence}}$) et positifs ($S > S_{\text{référence}}$). Dans le cas de l'échantillon implanté 1×10^{16} Xe/cm², le signal est négatif pour les échantillons non recuit et recuit à 400°C et devient positif pour les échantillons recuits à 750°C et 900°C. A 1100°C, le signal est quasi-identique à celui de la référence.

Pour l'échantillon implant à 5×10^{16} Xe/cm², l'échantillon non recuit présente un signal négatif alors que celui recuit à 400°C présente un signal positif jusqu'à une profondeur d'environ 200nm et est négatif au-delà de cette profondeur. Pour des températures de recuit de 750°C et 900°C, le signal est positif comme pour la dose précédente et à 1100°C on a un comportement similaire au cas précédent: quasi identique à l'échantillon référence.

Le signal négatif est une diminution du paramètre S par rapport à la valeur de l'échantillon référence. Alors que le signal positif traduit une augmentation de S par rapport à la référence. Le tableau 4.2 résume ce résultat.

Echantillon	Non recuit	400°C	750°C	900°C	1100°C
$1 \times 10^{16} \text{ Xe/cm}^2$	Signal $S < 0$	Signal $S < 0$	Signal $S > 0$	Signal $S > 0$	Signal $S = S_{\text{ref}}$
$5 \times 10^{16} \text{ Xe/cm}^2$	Signal $S < 0$	Signal $S > 0$ jusqu'à 200nm Signal $S < 0$ au-delà 200nm	Signal $S > 0$	Signal $S > 0$	Signal $S = S_{\text{ref}}$

Tableau 4.2 Récapitule des différents signaux S obtenus par PAS des doses d'implantation ($1 \times 10^{16} \text{ Xe/cm}^2$ et $5 \times 10^{16} \text{ Xe/cm}^2$) du Xe dans le SiO₂ [$S < 0 \rightarrow S < S_{\text{ref}}$ et $S > 0 \rightarrow S > S_{\text{ref}}$]

✓ Diminution du paramètre S

Assaf a montré que la diminution du paramètre S était attribuée à la présence de défauts négatifs.

- **Dose $1 \times 10^{16} \text{ Xe/cm}^2$:** pour les échantillons non recuit et recuit à 400°C, il y'a présence des défauts négatifs dans la zone implantée. Ces défauts négatifs sont dominants avant recuit. Une zone de défauts négatifs est aussi formée à l'arrière de la zone implantée. Après des recuits à des températures 750°C et 900°C, les défauts négatifs disparaissent dans les deux zones,
- **Dose $5 \times 10^{16} \text{ Xe/cm}^2$:** l'évolution est à peu près similaire au cas précédent: détection des défauts négatifs sur toute la zone implantée. Ces défauts négatifs disparaissent à 750°C.

Le signal négatif n'exclut pas la présence d'autres types de défauts (non négatifs). Mais, leur signal est noyé par celui plus important des défauts chargés négativement.

✓ Augmentation du paramètre S

Dans le cas de la thèse Assaf, cette augmentation a été attribuée à la présence des bulles dans la matrice de SiO₂. Or une analyse plus fine des résultats montre que:

- Cette augmentation existe dans l'échantillon implanté à $1 \times 10^{16} \text{ Xe/cm}^2$ où aucune bulle ou nano-précipité n'a été détecté à des températures de recuit de 750°C et 900°C [8].
- Dans le cas de l'échantillon implanté $5 \times 10^{16} \text{ Xe/cm}^2$ et recuit à 1100°C, les cavités restent présentes dans l'échantillon alors que le signal positon reste plat (identique à la référence non implanté)

On peut émettre l'hypothèse que cette augmentation du paramètre S serait plutôt liée au Xe et non à la présence des bulles. Une telle hypothèse est plus cohérente avec les résultats obtenus.

Par ailleurs, le fait que le signal après un recuit à 1100°C, dans les deux cas, soit identique à l'échantillon référence prouverait qu'il n'y a plus de Xe dans l'échantillon. On peut donc confirmer qu'après un recuit à 1100°C, le Xe a complètement désorbé du SiO₂ et que les concentrations résiduelles mesurées seraient des artéfacts dus à la proximité du seuil de détection de la technique.

III.2 Etude des défauts par photoluminescence (PL)

Afin d'étudier les défauts engendrés par implantation ionique des gaz rares dans l'oxyde de silicium, nous avons utilisé la photoluminescence PL. Les premiers résultats obtenus par cet équipement récemment installé dans le laboratoire (CEMHTI) sont réalisés pour le cas des échantillons SiO₂ implantés xénon.

La figure 4.20 montre le spectre de l'échantillon référence (SiO₂ non implanté d'épaisseur 300nm) pour une longueur d'onde d'excitation de 364nm générée par un laser continu d'Ar et à basse température 10K. L'handicap de notre dispositif c'est que l'énergie incidente est inférieure à la bande interdite du SiO₂. L'excitation ne permet donc pas le passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction.

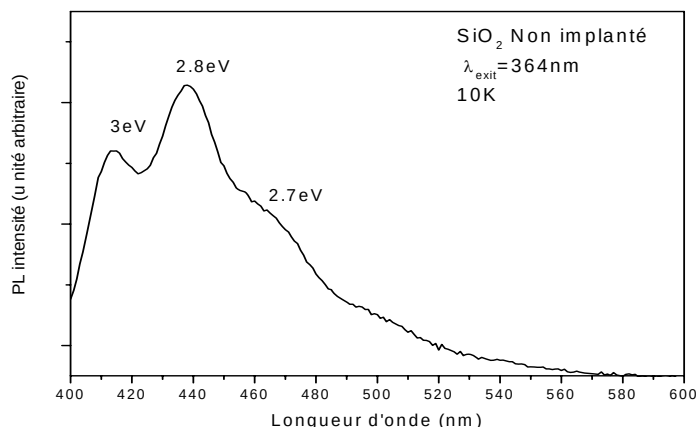


Figure 4.20 Spectre PL pour le cas SiO₂ non implanté, $\lambda_{\text{excit}}=364\text{nm}$ et basse température (10K)

Sur cette figure nous observons la présence de deux pics, l'un à ~3eV et le second à ~2.8eV et un épaulement centré à 2.7eV. Ces pics indiquent probablement l'existence de défauts dans la structure. Skuja [12] a noté la formation de centres luminescents à 2.7-2.8eV pour une excitation de 3.15eV et attribue cela à la présence de lacunes d'oxygène. Nagatani et al [13] ont montré que la luminescence à 2.7eV pour le cas de l'oxyde de silicium implanté H et He correspond à la formation des lacunes d'oxygène liés au groupe B_{2u} ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv \rightarrow \equiv\text{Si-Si}\equiv$).

Pour le pic à $\sim 3\text{eV}$, Nishikawa et al [14] explique son existence par la présence d'une faible liaison O-O, mais cette bande est généralement associée avec des impuretés carbone ou des défauts de type O₂⁻ [15]. D'autre part, Zheng Chen et al [16], pour le cas des nano-fils en silice, trouvent les mêmes bandes que le notre (3eV et 2.8eV), mais ils concluent que ce groupe est différent du célèbre groupe PL à 3.1eV et 2.7eV de la silice normale. La PL à 3.1eV signifie la présence des centres déficients en oxygène type B_{2β} (O-Si-O) [17,18,19, 20]. Le tableau 4.3, résume ces défauts.

Nature du défaut	Pic PL correspondant	Réf
- Lacunes d'oxygène (ODC)	2.7-2.8 eV	[12]
- Lacunes d'oxygène liés au groupe B _{2α} ($\equiv\text{Si-Si}\equiv\text{O}$)	2.7eV	[14]
Faible liaison O-O avec des impuretés carbone ou défauts type O ₂ ⁻	$\sim 3\text{eV}$	[15,16]
Lacunes d'oxygène lié au groupe B _{2β} (O-Si-O)	3.1eV	[17,18,19,20]

Tableau 4.3 Résumé de l'ensemble des défauts détectés par PL

Les pics à 2.8eV et 3eV sont probablement dus à des lacunes d'oxygène dans la matrice de SiO₂. On part donc, comme attendu, d'un échantillon comportant une concentration non négligeable de lacunes.

La figure 4.21 donne le spectre de photoluminescence de l'échantillon SiO₂ de 300nm d'épaisseur implanté Xe avec une énergie 300KeV et une fluence $5 \times 10^{16} \text{Xe}/\text{cm}^2$. Ce spectre est obtenu dans les mêmes conditions que pour le cas de la référence (basse température (10K) et une excitation de 364nm).

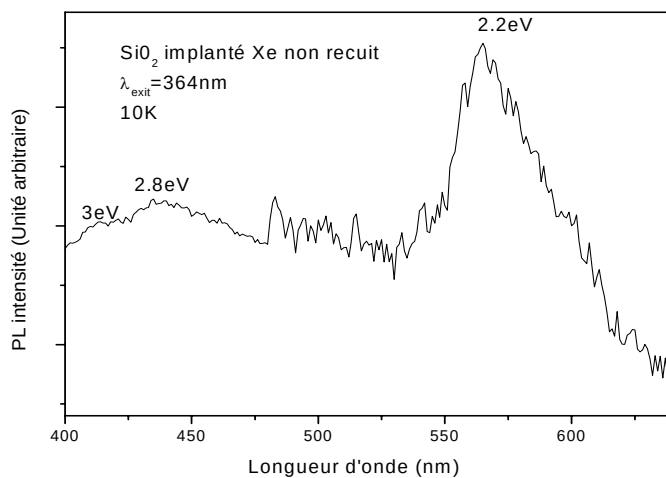


Figure 4.21 Photoluminescence du SiO₂ de 300nm implanté Xe avec une énergie de 300KeV et une fluence $5 \times 10^{16} \text{Xe}/\text{cm}^2$, $\lambda_{\text{excit}} = 364\text{nm}$ et basse température (10K)

De cette figure (résultat brut sans fit), on note la conservation des deux pics à 2.8 et 3eV, la disparition de l'épaule à 2.7 et l'apparition d'un nouveau centre luminescent à 2.2eV.

Les premiers pics (2.8eV et 3eV) sont probablement dus aux défauts lacunaires déjà présents dans l'échantillon référence. Pour le cas du centre luminescent à 2.2eV, Nishikawa et al [21] ont montré que la PL à 2.2eV sur l'oxyde de silicium amorphe indique la présence des centres paramagnétique E' ($\equiv \text{Si}^\bullet$). Ces centres sont considérés comme des défauts ponctuels de charge négative [22]

Effet de la température

Nous avons essayé de voir l'effet de la température (recuit thermique) sur l'évolution des défauts formé après implantation. L'ensemble des échantillons sont recuits à des températures entre 400°C et 1100°C dans une atmosphère d'azote pendant 1heure.

La figure 4.22 montre les profils des spectres PL des différentes températures de recuit pour une excitation de 364nm, a basse température (10K).

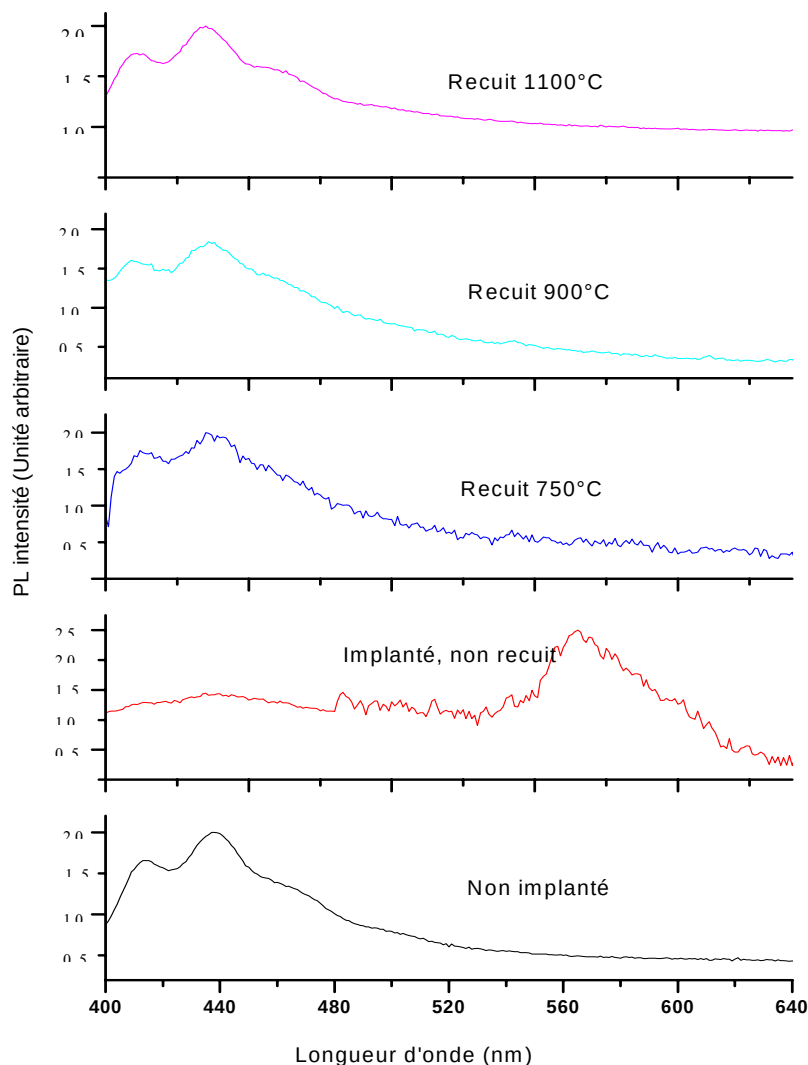


Figure 4.22 Photoluminescence du SiO₂ de 300nm implanté Xe avec une énergie de 300KeV et une fluence $5 \times 10^{16} \text{Xe/cm}^2$, $\lambda_{\text{excit}}=364\text{nm}$ et basse température (10K)

A 750°C, nous observons la disparition du pic 2.2eV qui a été identifié comme défauts paramagnétique E'. On voit clairement qu'à 1100°C les spectres à cette température et la référence sont semblables mais avec un petit décalage en fréquence et en amplitude comme le montre la figure 4.13.

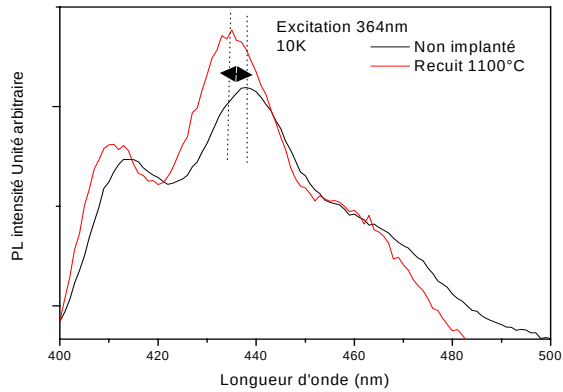


Figure 4.23 Différence de pics entre le non implanté et le recuit à 1100°C

La photoluminescence PL, montre que l'implantation du Xe à 300 KeV et $5 \times 10^{16} \text{Xe/cm}^2$ dans l'oxyde de silicium, forme des défauts paramagnétique E' ($\equiv \text{Si}^\circ$). A partir de 750°C, on note la disparition de ces défauts paramagnétiques et à 1100°C, le spectre de la référence se reconstruit.

IV. Résumé

Un récapitulatif des différents résultats obtenus par RBS et par PL pour une couche d'oxyde de silicium implantée avec du Kr à 220KeV et Xe à 300KeV et leur évolution en fonction de la dose et du recuit est présenté dans le tableau 4.4.

	Kr	Xe
RBS	<u>Cas 5x10¹⁶Xe/cm²</u> - Profil quasi-homogène de Kr (forme plateau) - Le profil du Kr suit le profil de distribution des bulles observées par MET. - A 400°C, la distribution du Kr reste quasi-homogène mais avec concentrations plus faibles. - Une exodiffusion homothétique entre les échantillons non recuit et recuit à 400°C. - Pour former la nanoporosité un seuil supérieur à 2.4x10²¹Kr/cm³ est nécessaire. - Le Kr exo- diffusion fortement à partir de 600°C.	<u>Cas 1x10¹⁶Xe/cm²</u> - Profil gaussien (sans épaulement) - L'exodiffusion se fait de manière classique. - Le Xe est localisé à R_p (125nm) prévue par SRIM - Aucun pompage vers la zone des lacunes n'est observé. <u>Cas 5x10¹⁶Xe/cm²</u> - Profil gaussien de Xe: pic central situé vers 80nm (zone des lacunes d'oxygène et de silicium estimée par SRIM) avec deux épaulements - Les deux épaulements disparaissent à des températures supérieures à 600°C - La concentration du Xe dans le SiO₂ est stable jusqu'à 900°C - Le Xe a fortement exo-diffusé à 1100°C, et les bulles se transforment en cavités.
MET	<u>Cas 5x10¹⁶Xe/cm²</u> - Distribution quasi-homogène des bulles. - Forme sphérique des bulles quand l'interface SiO₂/Si est proche de la bande des bulles. - Formes plus aléatoires quand cette interface est loin	<u>Cas 1x10¹⁶Xe/cm²</u> - Formation de nano-précipités. <u>Cas 5x10¹⁶Xe/cm²</u> - formation de bulles et nano-précipités. - Distribution non homogène des bulles/cavités. - Croissance des bulles jusqu'à 900°C - présence de cavités à 1100°C
PL		<u>Cas 5x10¹⁶Xe/cm²</u> - Formation des défauts paramagnétique E' - Disparition des défauts paramagnétiques E' à partir de 750°C. - Retour au spectre de référence à 1100°C

Tableau 4.4 Récapitulatif des différents résultats obtenus par RBS et MET et PL pour un oxyde implanté Kr et implanté Xe avant et après recuit thermique.

V. Discussion

V.1 Effet de l'interface SiO₂/Si dans l'implantation Kr et Xe

Dans le cas de l'implantation du Kr à 220KeV et $5 \times 10^{16} \text{Kr/cm}^2$ quand l'interface SiO₂/Si était proche de la bande des bulles (220nm SiO₂), nous avons constaté que les bulles/cavités étaient sphérique malgré le fait que le module de Young du substrat Si est deux fois supérieur à celui du SiO₂. Par contre, quand l'on éloigne l'interface on aboutit à des formes de bulles assez aléatoires.

Pour mieux comprendre ce comportement nous avons essayé de voir l'effet de l'interface dans le cas d'un échantillon implanté Xe avec les mêmes épaisseurs d'oxyde que précédemment. La figure 4.24 montre les images MET d'un échantillon 220nm SiO₂ implanté Xe à 300KeV et $5 \times 10^{16} \text{Xe/cm}^2$.

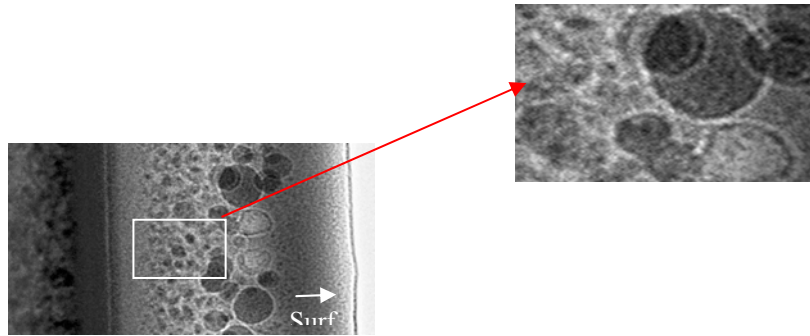


Figure 4.24 Images TEM des échantillons de 220nm d'oxyde de silicium implanté Xe à 300KeV et $5 \times 10^{16} \text{Xe/cm}^2$

Ces images montrent que les bulles ont une forme quasi-sphérique.

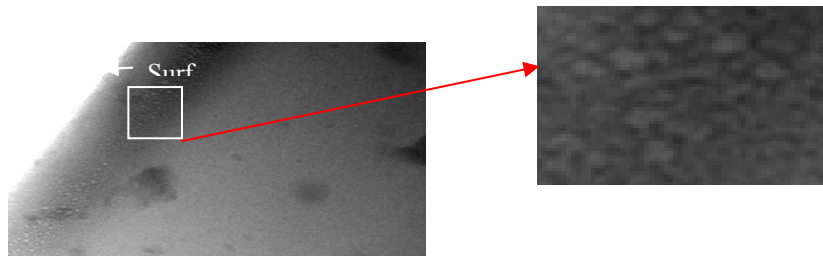


Figure 4.25 Images TEM d'un échantillon de 2.3μm d'oxyde de silicium implanté Xe à 300KeV et $5 \times 10^{16} \text{Xe/cm}^2$

Sur la figure 4.25 est représenté les résultats obtenus après une implantation, d'un échantillon SiO₂ de 2.3μm, dans les mêmes conditions. On constate que les formes de bulles sont assez variables.

On retrouve à peu-près des évolutions proches de celles observées pour le Kr. Soit des bulles sphériques ou quasi-sphérique quand l'interface SiO₂/Si est à proximité de la bande des bulles et des formes plus variées (plus aléatoires) quand cette interface est plus éloignée.

L'explication de ce comportement de forme est possible par application l'approximation du modèle du Penny-Shaped Crack. Dans la figure 4.20, on considère une bulle de rayon R qui peut subir un élargissement vertical ou radial h sous l'effet de contraintes externes.

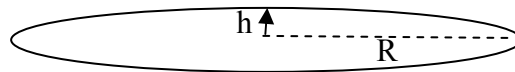


Figure 4.20 représentation d'une bulle dans la configuration de modèle Penny-Shaped, (R: le rayon de la bulle, h: l'élargissement radiale

En associant à cette configuration le critère de Griffith, à l'équilibre énergétique on aura un rapport de la forme:

$$\frac{h^2}{R} = \frac{8\gamma(1-\nu^2)}{\pi E}$$

avec γ : énergie de surface, E : module de Young et ν : coefficient de Poisson.

De cette relation, on remarque que la variation du rapport $\frac{\gamma}{E}$ modifier considérablement h , comme le rapport des modules de Young est d'un ordre de 2.5 entre l'oxyde et le substrat avec une énergie de surface presque constante entre les deux matériaux, h a tendance à augmenter de valeur. Cette variation radiale tend à rendre plus sphérique les bulles.

V.2 Photoluminescence et Annihilation positons

L'ensemble des résultats obtenus par photoluminescence (PL) montre la présence des centres déficients en oxygène ou des lacunes d'oxygène (ODC), des centres paramagnétique E'.

Sur le spectre de l'échantillon implanté avant recuit de la figure 4.16, un fit est réalisé pour confirmer la nature des défauts créés au cours de l'implantation. La figure 4.21 montre ces profils.

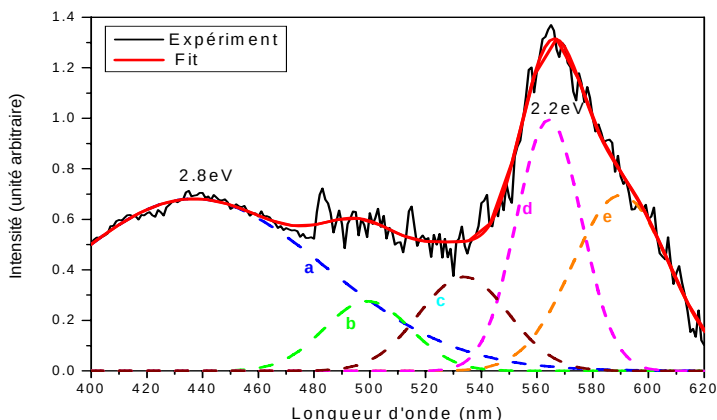


Figure 4.21 Simulation du spectre expérimental pour le cas du SiO₂ implanté Xe non recuit

Le profil simulé du spectre expérimental est modélisé par une somme de fonctions type gaussiennes de forme:

$$f(\lambda) = A \exp\left(-4 \ln 2 \left(\frac{(\lambda - \lambda_b)}{w}\right)^2\right)$$

avec A son amplitude, w largeur de la gaussienne et λ_b la longueur d'onde au maximum de f .

Le tableau 4.5 résume les paramètres de l'ensemble des gaussiennes.

Paramètre Gaussien	λ_b		A (intensité) (unit arbit)	w (nm)	Proposition
	nm	eV			
a	437	2.8	0.61	110.76	ODC [12]
b	499	2.5	0.27	36.45	-
c	534	2.3	0.37	38.01	-
d	564	2.2	1.00	27.43	E' [21]
e	590	2.1	0.69	40.81	ODC [23]

Tableau 4.5 Paramètres de fit du spectre expérimental PL pour le cas SiO₂ implanté Xe à 300KeV et $5 \times 10^{16} \text{at/cm}^2$

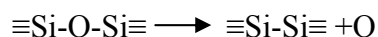
Les résultats de la simulation, montrent que les pics qui semblent intéressants sont pour les cas: 'a' situé à 437nm (2.8eV) qui indique la présence des ODC [12] et le cas 'd' situé à 564nm (2.2eV) qui indique la présence des défauts paramagnétique E' [21]. Pour les cas 'b' et 'c', le manque d'informations bibliographiques rend difficile leurs identifications. Pour le pic 'e' situé à 590nm (2.1eV) et dont l'intensité maximale est négligeable, on note qu'un pic similaire a été observé dans la silice amorphe hydrogénée et interprété comme étant du à la lacune d'oxygène (ODC) [23].

Etude détaillée des principaux défauts

- **Cas des ODC ou lacune d'oxygène (PL 2.8eV):** la probabilité de formation de ce type de défaut dépend de la nature de l'atome cible déplacé lors du choc primaire (PKA), soit un atome d'oxygène ou un atome de silicium. La probabilité de produire des centres ODC stables est beaucoup plus importante dans le cas où le PKA est un atome d'oxygène. Dans le cas d'implantation d'un gaz rare lourd tel que l'Ar, Kr ou Xe, Devine [24] a montré que c'est la composante nucléaire qui est responsable du déplacement d'un atome d'oxygène

formant un centre ODC. Le pouvoir d'arrêt nucléaire calculé dans notre cas prend une valeur de l'ordre de 22.3KeV/nm à R_p . Nous en avons sans doute crée avec le Xe, mais ils restent noyé par les ODC déjà présent dans l'échantillon référence.

Skuja montre que ces centres sont détectés dans la bande 2.7-2.8eV, et dans cette bande la formation des lacunes d'oxygène est liée au groupe B_{2α} (ou ODCII) décrit par un modèle type ($\equiv\text{Si-Si}\equiv$) selon la reaction:



- **Cas des centres E' (PL 2.2eV)** : ces centres sont considérés comme des défauts ponctuels de charge négative [22]. Le pic 2.2eV peut être une conséquence de la structure non-stoechiométrique de SiO_x, où $1 < x < 2$ [28,29]. Hinic et al [25] détectent ces centres de luminescences E' pour le cas de la silice airogel (Silica Airogel) et expliquent que leur origine est liée principalement à la chimie complexe qui se produit dans les pores de gel existant dans la matrice.

Le couplage des résultats PL qui indiquent la présence des défauts négatifs type paramagnétique (E') avec celles obtenu par PAS qui indique la présence des défauts chargés négativement dans la zone d'implantation, montre une certaine cohérence sur la nature des défauts créés par implantation ionique du Xe dans l'oxyde de silicium.

La photoluminescence PL et la spectroscopie PAS, montrent que l'implantation du Xe dans l'oxyde de silicium contribue à la formation de défauts chargés négativement situés principalement dans la zone d'implantation.

- **Effet de la température sur les défauts**: le tableau 4.6 résume le comportement des différents défauts selon les caractérisations PL et PAS:

Température de recuit	Observation PL	Observation PAS
Echantillon Référence	ODC	-
Non recuit	ODC E'	Xe (sous quelle forme?)
Recuit 750°C	ODC	-
Recuit 1100°C	ODC	Pas de défauts

Tableau 4.6 Couplage PL et RBS

On peut dire que les défauts négatifs détectés par PAS et le défaut E' (négatif) détecté par PL ne sont plus présents dans l'échantillon après un recuit à 750°C

Nous pouvons proposer que:

Le couplage de la photoluminescence PL et de la spectroscopie PAS permet l'identification de la nature des défauts créés au cours de l'implantation du Xe à 300KeV et 5×10^{16} at/cm² dans l'oxyde de silicium.

La spectroscopie PAS, montre la présence des :

- **Des défauts négatifs dans la zone implantée.**
- **Ces défauts disparaissent à partir de 400°C**

La PL montre la présence:

- **Des centres paramagnétiques E' qui sont des défauts ponctuels de charge négative, il s'agit peut être des défauts négatifs détectés par PAS,**
- **Ces défauts ne sont plus présents après un recuit à 750°C.**

VI. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à l'étude structurale du SiO₂ implanté par des gaz rares (Kr et Xe). Deux volets sont étudiés : le comportement du gaz implanté avec sa contribution à la formation des bulles/cavités et les défauts engendrés après implantation.

Les méthodes RBS, MET, PL et PAS ont été combinées pour étudier l'évolution du gaz implanté et des défauts formés.

Ces principales études nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

Implantation du Kr dans le SiO₂ : l'étude de l'implantation du Kr dans le SiO₂ avec une énergie de 300KeV et une dose de 5×10^{16} Kr/cm², montre que la distribution en profondeur du Kr est homogène sur tout le parcours de l'ion contrairement à ce qui a été observé dans d'autres types de silices avec les mêmes paramètres d'implantation. Dans ces différentes études, le profil restait gaussien jusqu'à 9×10^{16} Kr/cm² avec des conditions d'implantation qui sont différentes. Par ailleurs la distribution des bulles est homogène et ces dernières présentent des formes sphériques quand l'interface SiO₂/Si est proche de la bande des bulles. Ces formes deviennent aléatoires quand cette interface est plus loin. La différence des modules de Young entre le SiO₂ et le Si ne suffit pas pour expliquer ce comportement. Avec le recuit jusqu'à 400°C, le Kr garde son profil homogène et exodiffuse totalement de la matrice SiO₂ à partir de 600°C. On note aussi qu'une concentration seuil de l'ordre de 2.4×10^{21} at/cm³ est nécessaire pour former les bulles/cavités.

Implantation du Xe dans le SiO₂ : on note que quelque soit la dose ($1 \times 10^{16} \text{Xe/cm}^2$ ou $5 \times 10^{16} \text{Xe/cm}^2$) à une énergie d'implantation de 300KeV, le profil de distribution en profondeur de Xe est quasi-gaussien. La comparaison des profils du Xe à ces deux doses, nous conduit à dire que les bulles (cas de la dose $5 \times 10^{16} \text{Xe/cm}^2$) se forment en pompant le Xe dans la zone d'implantation (R_{pXe}) vers la zone des lacunes ($R_{pLacunes}$) alors qu'en l'absence des bulles (cas de la dose $1 \times 10^{16} \text{Xe/cm}^2$), le Xe reste localisé dans la zone d'implantation (R_{pXe}). Par ailleurs une implantation avec 150KeV et $5 \times 10^{16} \text{Xe/cm}^2$, la présence des bulles ne se traduit pas par un pompage du Xe. Celui-ci diffuse préférentiellement vers la surface libre. Ces résultats sont importants pour comprendre les mécanismes gouvernant la formation des bulles.

En ce qui concerne l'effet thermique sur l'évolution du gaz et les bulles, on le résume sur le tableau ci-dessous (4.7).

Paramètres d'implantation	Comportement du Xe en fonction du recuit
150 KeV $5 \times 10^{16} \text{Xe/cm}^2$	- Exodiffusion classique - le Xe désorbe presque totalement à 1100°C
300 KeV $1 \times 10^{16} \text{Xe/cm}^2$	- Exodiffusion classique - La concentration du Xe reste stable jusqu'à 900°C - croissance des bulles jusqu'à 900°C - le Xe désorbe presque totalement à 1100°C
300 KeV $5 \times 10^{16} \text{Xe/cm}^2$	- La concentration du Xe reste stable jusqu'à 900°C - Les bulles, remplies de Xe subissent une croissance entre 600°C et 900°C - Le Xe présent dans les épaulements alimente la croissance thermique des grosses bulles - A 1100°C, le Xe désorbe totalement de l'oxyde et transforme les bulles en cavités

Tableau 4.7 Effet thermique sur le comportement du Xe et des bulles en fonction des paramètres d'implantation.

Le couplage des résultats PAS et PL montre que les défauts détectés sont essentiellement des défauts chargés négativement de type paramagnétique E' situés principalement dans la zone implantée. Une partie des défauts négatifs a disparue après un recuit à 400°C, alors que jusqu'à 900°C le Xe piégé dans les bulles est détecté par PAS, par contre les défauts négatifs disparaissent dès 750°C. On peut proposer que le défaut négatif déterminé par PAS est le défaut E'. Cependant des études supplémentaires restent nécessaires pour statuer définitivement les défauts existants.

Comme dans le cas du Kr, l'étude avec le Xe a permis de montrer que la forme des bulles est influencée par l'interface SiO₂/Si : une forme sphérique ou quasi-sphérique des bulles si l'interface SiO₂/Si est proche de la bande des bulles et une forme plus aléatoire des bulles si l'interface SiO₂/Si est loin la bande des bulles.

Au vu des résultats obtenus, il est intéressant d'examiner l'effet de la nonoporosité (bulles/cavités) et les défauts engendrés par implantation de ces gaz sur la modification de la valeur de la constante diélectrique. Cette question sera traitée en détails dans le chapitre suivant.

VII. Bibliographie du chapitre 4

- [1] E. Ntsoenzok, H. Assaf, and M. Ruault, "Bubbles and cavities induced by rare gas implantation in silicon oxide," Mater. Res. Soc. Symp. Proc., vol. 864, 2005.
- [2] B. Guillot, Y. Guissani, J. Chem. Phys. 105 (1996) 255.
- [3] F. Ziegler, J. Biersack, U. Littmark, "The Stopping and Range of Ions in Solids Pergamon", NewYork (1996) cf. <http://www.srim.org>.
- [4] M. Mayer, SIMNRA © Max-Planck- Institut für Metallphysik, 1997-1998.
- [5] H. Assaf, E. Ntsoenzok, M. F. Barthe, E. Leoni, M.O.Ruault, S. Ashok, MRS Spring Meeting, 2007
- [6] G.W. Arnold, B. Battaglin, G. Mattei, P. Mazzoldi, S. Zandolin, Nucl. Instr. and Meth B 166&167 (2000) 440.
- [7] H. Assaf, E. Ntsoenzok, M.F. Barthe, E. Leoni, M.O. Ruault, S.Ashok MRS Spring Meeting, 2006.
- [8] H. Assaf, "Etude des nano-bulles induites par implantation de gaz rares dans l'oxyde de silicium" thèse 2006.
- [9] M.T. Umlor, P. Asoka-Kumar, D.J. Keeble, P.W. Cooke, K.G. Lynn, Appl. Surf. Sci. 85 (1995) 295.
- [10] Fujinami, N.B. Chilton, Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 1131.
- [11] E. Soininen, J. Mäkinen, D. Beyer and P. Hautojärvi, Phys. Rev. B 46 (1992) 13104.
- [12] L. Skuja, J.No-Cryst. Solids 239 (1998) 16.
- [13] S. Nagata, S. Yamamoto, A. Inouye, B. Tsuchiya, K. Toh, T. Shikama, J. Nucl Mat 367-370 (2007) 1009.
- [14] H. Nishikawa, T. Shiroyama, R. Nakamura, Y. Ohki, K. Nagasawa, Y. Hama, Phys. Rev. B 45 (1992) 586.
- [15] B. P. Gritsenko, V.M. Lisitsyn, Sov. Phys. Solid State 27 (1985) 1330.
- [16] Zheng Chen, YuXia Wang*, HaiPing He, YouMing Zou, JianWen Wang, Yun Li, Solid. State comm. 135 (2005) 247.
- [17] L. N. Skuja, A. N. Streletsky, A. B. Pakovich, Solid State com. 50 (1984) 1069.
- [18] R. Tohmon, H. Mizuno, K. Sasagane, K. Nagasawa, Y. Hama, Y. Ohki, Phys. Rev. B 39 (1989) 1337.
- [19] M. Leone, S. Agnello, R. Boscaino, M. Cannas, F.M. Gelardi, in: H.S. Nalwa (Ed.), Silicon based Materials and Devices, vol. 2, Academic, San Diego, 2001, p. 1 (Chapter 1).
- [20] L.N. Skuja, J. Non-Cryst. Solids 149 (1992) 77.
- [21] H. Nishikawa, E. Watanabe, and D. Ito, J. Appl. Phys. 80 (1996) 3513.
- [22] M. Flora, Li and A. Nathan, CCD Sensors in Deep-Ultraviolet Degradation Behavior and Damage Mechanisms , PartII (2005) P51-79.
- [23] R.B. Wehrspohn, M. Zhu, C. Godet, Jour of Luminescence 80 (1999) 449
- [24] R.A.B. Devine, J. of Non-cryst. Solids 152 (1993) 50.
- [25] I.I. Hinic, G.M. Sanisic, Z.V. Popovtic, J.of Sol-Gel Science and Tech, 14 (1999) 281.

Chapitre 5

Caractérisation optique et électrique du SiO₂ implanté gaz rares

Sommaire du chapitre

I. Introduction	101
II. Caractérisation optique par Spectroscopie IR du SiO ₂	101
II.1 Effet de l'implantation sur la structure (SiO ₂ /Si).....	102
II.2 Effet de l'implantation sur le substrat (Si).....	103
II.3 Modélisation du spectre du substrat.....	104
II.4 Fonction diélectrique de l'oxyde de silicium implanté Krypton	105
II.5 Fonction diélectrique de l'oxyde de silicium implanté Xénon	110
II.6 Résumé	114
III. Caractérisation électrique du SiO ₂ implanté Kr et Xe	114
III.1 Cas du Krypton:	115
III.2 Cas du Xénon:.....	116
IV. Résumé	118
V. Analyse et discussion.....	119
V.1 Analyse des spectres expérimentaux.....	119
V.2 Paramètres influents la variation de k.....	120
V.2.1 Contribution de la polarisabilité.....	121
V.2.2 Contribution de la porosité.....	125
VI. Conclusion du chapitre	127
VII. Bibliographie du chapitre 5.....	129

I. Introduction

Après formation de bulles/cavités dans l'oxyde de silicium par implantation de gaz rares (Kr et Xe) et l'étude des défauts de structure engendrés par cette technique, le présent chapitre a pour objectif la détermination de la valeur de la constante diélectrique de l'oxyde ainsi implanté avant et après traitement thermique.

Deux techniques de caractérisation sont utilisées. La première méthode est optique: la spectroscopie infrarouge (IR), alors que la seconde est électrique et consiste en des mesures Capacité-Tension C (V).

Le couplage de ces deux techniques doit permettre une détermination adéquate de la constante diélectrique.

Pour le cas de la caractérisation par IR, une modélisation de la fonction diélectrique sur l'ensemble des spectres expérimentaux à partir du modèle décrit au chapitre 3 est réalisée. A partir de cette fonction diélectrique, une extrapolation aux basses fréquences fréquence nulle est faite afin de déduire la constante diélectrique statique.

Dans le cas de la caractérisation électrique, on a réalisé des structures MOS (Métal Oxyde Semi-conducteur) sur nos échantillons, le tracé de la caractéristique C (V) permet d'obtenir la valeur de k.

Ce chapitre est divisé en trois parties: les deux premières présentent l'ensemble des résultats obtenus par les techniques optique (IR) et électrique (C-V), tandis que la troisième partie est consacrée aux discussions sur l'ensemble des résultats obtenus.

II. Caractérisation optique par Spectroscopie IR du SiO₂

Afin de réduire la contribution du substrat sur la fonction diélectrique, nous avons choisi comme substrat un silicium à faible dopage (10^{14}cm^{-3}). L'épaisseur de l'oxyde est de l'ordre de 300nm. Le tableau 5.1 résume les paramètres d'implantation du Kr et du Xe sur les différents échantillons.

Ion Implanté	Energie (KeV)	Dose (at/cm ²)
Kr	220	5.10^{16}
Xe	300	5.10^{16}

Tableau 5.1 Paramètres d'implantation

II.1 Effet de l'implantation sur la structure (SiO₂/Si)

La figure 5.1 montre les spectres expérimentaux de la réflectance des échantillons SiO₂/Si de plusieurs échantillons: de référence (non implanté), implanté Kr et implanté Xe.

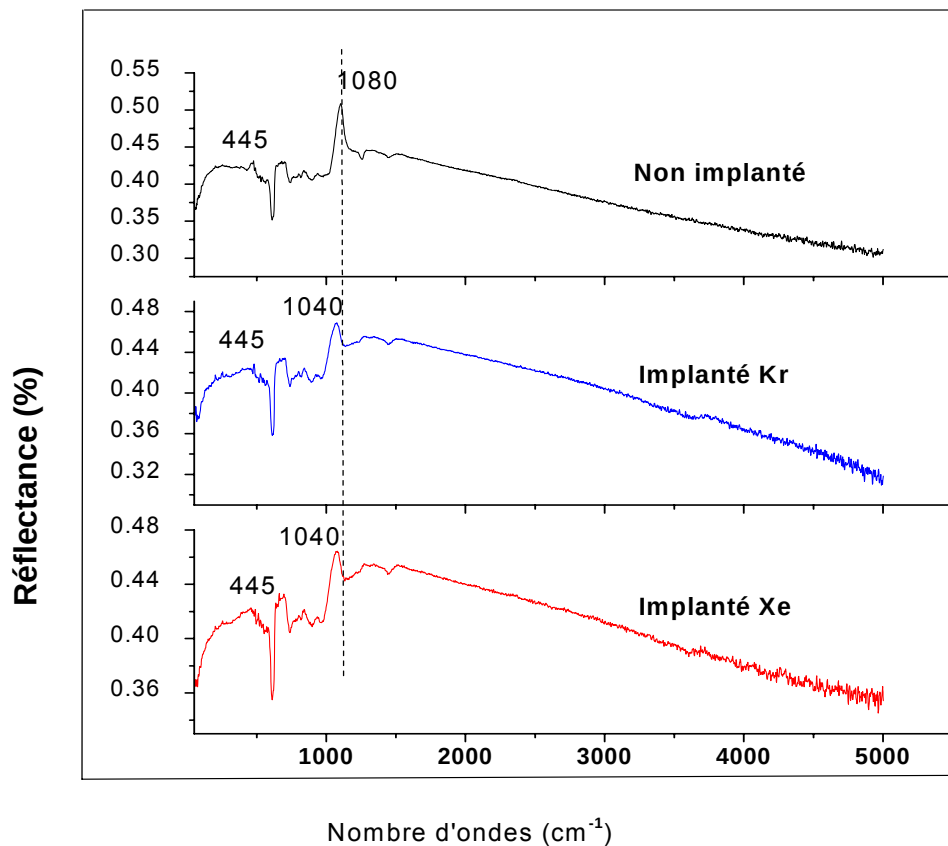


Figure 5.1 spectres de réflectance des échantillons non implanté, implanté Kr et implanté Xe sur une structure SiO₂/Si

- Echantillon référence

Sur cette figure, l'échantillon référence possédait deux pics intenses déterminant les propriétés de l'oxyde de silicium, le premier est situé à 1080cm⁻¹ et le second est autour de 445cm⁻¹.

- Échantillons implantés

Pour les échantillons implantés, un large décalage d'environ 40cm⁻¹ est observé pour la bande située aux environs de 1080cm⁻¹ entre la référence et les échantillons implantés Kr et Xe par contre le second pic (445cm⁻¹) ne présente pas de décalage significatif en fréquence après implantation. En plus, nous observons que l'intensité des pics diminue après l'implantation: Le mode à 445cm⁻¹ est particulièrement impacté puisqu'il présente la plus forte diminution. Plusieurs auteurs expliquent que la translation du pic de 1080cm⁻¹ à 1040cm⁻¹ et la diminution de leurs intensités respectives sont dues probablement à la rupture des ponts Si-O-Si

provoquant ainsi la génération de liaisons non pontantes Si-O [1,2,3,4]. Nous y reviendrons dans la partie discussion.

Ces premiers résultats, confirment que l'implantation des gaz rares (Xe et Kr) contribue à la modification des propriétés structurales déjà montrée dans le chapitre 4 (par PL et PAS) et impacte fortement la fonction diélectrique.

II.2 Effet de l'implantation sur le substrat (Si)

Il est important de vérifier si l'implantation du Kr ou du Xe induit une modification du substrat (Si), car dans le modèle proposé au chapitre 3 (paragraphe VIII.3), la détermination de la fonction diélectrique de la couche d'oxyde est liée à la connaissance de celle du substrat. L'épaisseur et la fonction diélectrique du substrat, sont deux paramètres qui entrent en jeu dans la détermination de la fonction diélectrique de l'oxyde. Si l'implantation ionique affecte le substrat cela peut conduire à la modification de sa fonction diélectrique et invalider le modèle utilisé.

Dans nos simulations par SRIM, les énergies d'implantations ont été choisies de telle sorte que les ions ne pénètrent pas dans le substrat et n'affectent pas l'interface oxyde-substrat.

Des mesures de réflexion (IR) ont été réalisées sur des substrats silicium dans lesquels la couche d'oxyde a été éliminée par HF. La couche d'oxyde a été éliminée sur des échantillons non implanté, implanté Kr et Xe (figure 5.2)

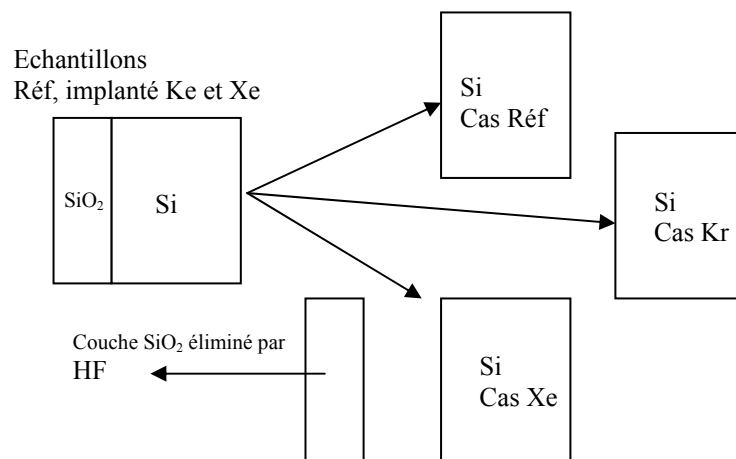


Figure 5.2 Schéma explicatif des étapes d'élimination de l'oxyde de silicium

Les résultats de la caractérisation par IR de la figure 5.3, montrent qu'il n'y a pas de modification significative entre les spectres des substrats des échantillons non implanté, implantés Kr, et Xe. Cela indique que le choix des énergies d'implantation (220KeV pour le Kr et 300KeV pour le Xe) pour une épaisseur d'oxyde de 300nm est optimal et que le substrat

n'est pas affecté par ces ions. Seul l'échantillon non implanté va être utilisé dans la modélisation où l'on considérera l'épaisseur et fonction diélectrique comme connues ($D_{Si}=600\mu\text{m}$ et $k\sim 10$ à 12).

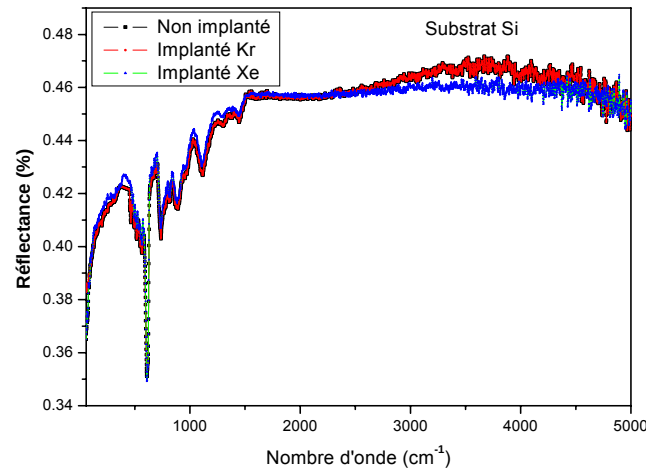


Figure 5.3 Spectres de Réflectance des substrats

II.3 Modélisation du spectre du substrat

La figure 5.4, illustre le spectre expérimental du substrat Si ainsi que son ajustement.

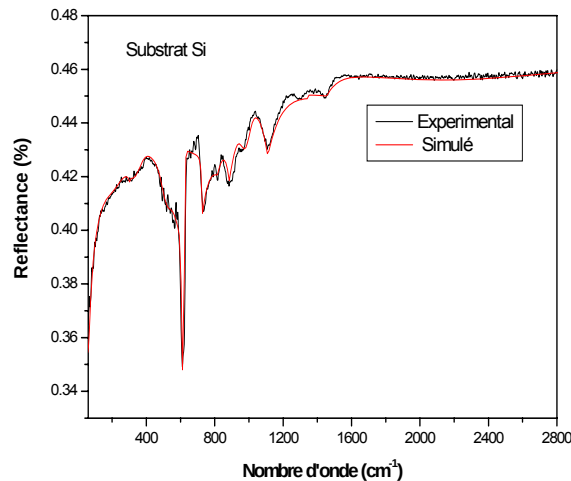


Figure 5.4 Profil expérimental et simulé de la réflectance du substrat

La formule utilisée pour la reproduction du spectre expérimental fait intervenir l'épaisseur du substrat et un modèle de fonction diélectrique incluant un ensemble de pics d'absorption. L'absorption du silicium reproduite à l'aide d'une somme de fonctions type: Gauss, Laplace généralisée ainsi qu'une fonction Drude.

Le tableau 5.2 donne des valeurs des paramètres du modèle utilisées pour reproduire le spectre expérimental.

Fonction	A_i	σ (cm ⁻¹)	w_i	
Gauss _{1kk}	3.9×10^{-4}	612.22	14.70	
Gauss _{2kk}	3.0×10^{-5}	1283.47	4413.30	
Gauss _{3kk}	1.1×10^{-4}	174.00	180.00	
Gauss _{4kk}	1.0×10^{-4}	515.93	60.34	
Gauss _{5kk}	3.6×10^{-4}	318.85	120.00	
Gauss _{6kk}	1.7×10^{-4}	962.00	45.00	
Fonction	A_i	σ (cm ⁻¹)	w_r	w_l
Laplace _{1KK}	3.7×10^{-4}	1109.87	67.12	69.70
Laplace _{2KK}	1.0×10^{-4}	1454.74	29.40	2056.70
Laplace _{3KK}	5.1×10^{-4}	728.62	33.10	6.57
Laplace _{4KK}	4.2×10^{-4}	884.76	50.00	26.35
Laplace _{5KK}	1.0×10^{-3}	602.51	0.07	160.00
Laplace _{6KK}	5.0×10^{-4}	815.46	72.34	2184.00
Drude	w	g		
	13.6	65		

Table 5.2: Paramètres de la simulation de la réflectance du substrat Si, A_i : amplitude, σ : fréquence du maximum de la fonction, w_i : largeur à mi-hauteur de la gaussienne, w_r : “pente” à droite de la fonction de Laplace généralisée, w_l : “pente” à gauche de la fonction de Laplace généralisée, $\varepsilon_\infty = 10.85$.

II.4 Fonction diélectrique de l'oxyde de silicium implanté Krypton

La figure 5.5 montre les spectres expérimentaux de la réflectance obtenue pour le SiO₂/Si avant et après implantation Kr.

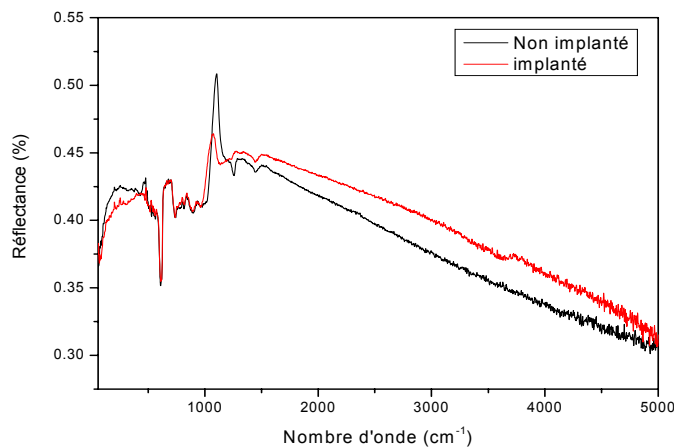


Figure 5.5 Réflectance obtenue pour les cas implanté Kr (220KeV et 5.10^{16} Kr/cm²) et non implanté

Comme nous l'avons déjà souligné la translation de la bande situé à ~ 1080 vers $\sim 1040\text{cm}^{-1}$ est accompagnée d'une décroissance de son intensité entre l'échantillon non implanté et celui implanté Kr. Cela signifie que les propriétés de l'oxyde sont modifiées par le Kr.

La fonction diélectrique est obtenue par la simulation du spectre expérimental dont le modèle est décrit dans le chapitre 3. La figure 5.6 montre les profils simulés des spectres expérimentaux des échantillons non implanté (a) et implanté Kr (b).

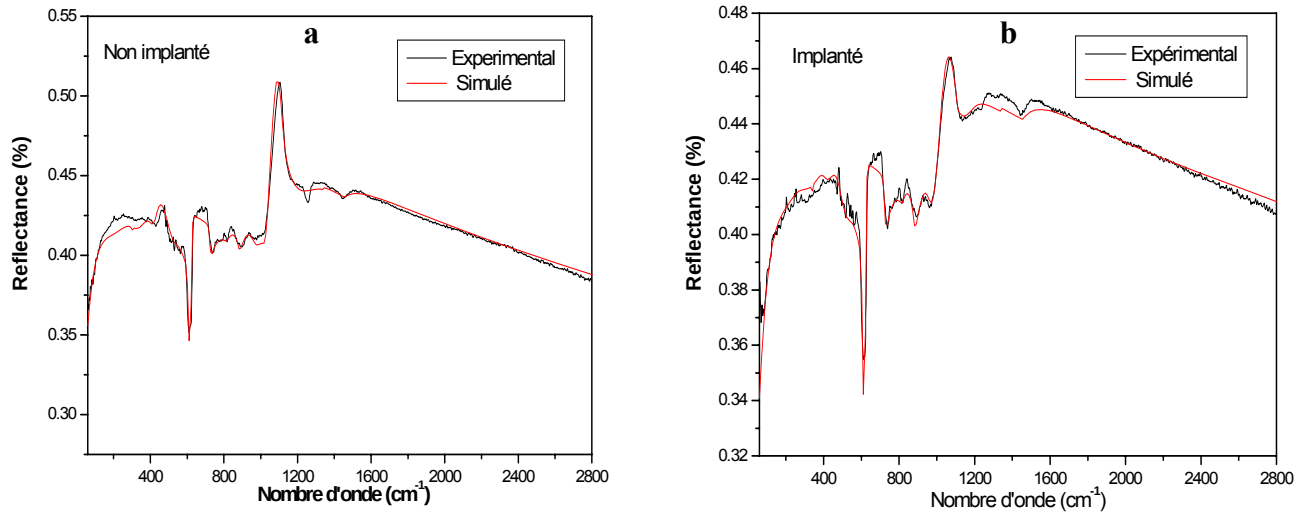


Figure 5.6 Réflectances expérimentales et ajustement (a- non implanté et b- implanté Kr)

La fonction diélectrique est représentée par ses parties réelle et imaginaire, et puisque nous nous intéressons à la valeur de la constante diélectrique, seule la partie réelle nous est nécessaire. Cette partie est représentée sur la figure 5.7. Les valeurs de k sont déduites par extrapolation vers les faibles fréquences (nombre d'onde $\sigma(\text{cm}^{-1})$ tend vers 0).

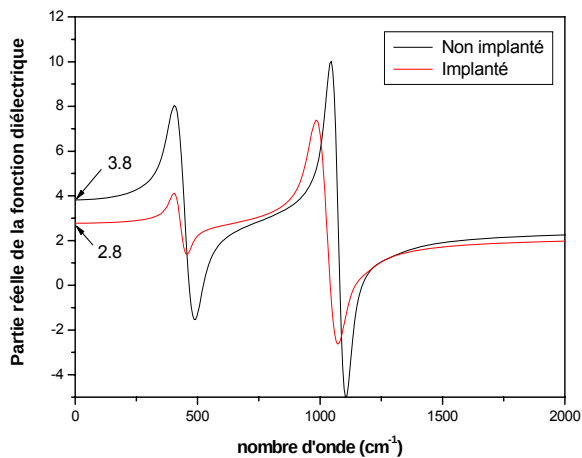


Figure 5.7 Partie réelle de la fonction diélectrique du SiO₂ pour les cas non implanté et l'implanté Kr

Il ressort de ces résultats que :

- La valeur de la constante diélectrique est de 3.8 pour l'échantillon référence. Cette valeur est proche de la valeur du SiO₂ qui est d'environ 4.
- La valeur de k pour l'échantillon implanté Kr est de 2.8. soit une diminution de 26% par rapport à la référence.

Afin de déterminer la précision sur k , nous avons fait varier l'écart entre les spectres expérimental et simulé par ajustement d'une erreur $\pm \Delta R$ au niveau des deux pics 445cm⁻¹ et 1040cm⁻¹, comme le montre la figure 5.8. Le tableau 5.3, résume la variation de la constante diélectrique.

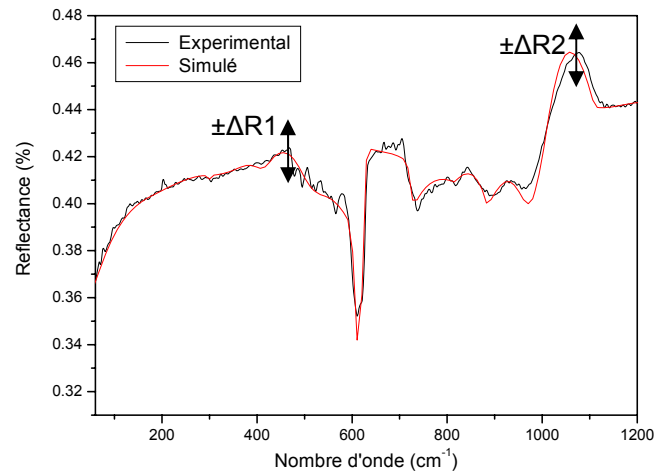


Figure 5.8 Mesure d'erreur des pics de réflectance du SiO₂/Si implanté Kr

A_i à 445cm ⁻¹	$\Delta R1$	A_i à 1040cm ⁻¹	$\Delta R2$	k
2.26	0	8.3	0	2.81
3.26	+1	8.3	0	2.83
1.26	-1	8.3	0	2.74
2.26	0	9.3	+1	2.84
2.26	0	7.3	-1	2.74
A_i à 445cm ⁻¹	$\Delta R1$	A_i à 1080cm ⁻¹	$\Delta R2$	k

7.86	0	12.4	0	3.82
8.86	+1	12.4	0	3.94
6.26	-1	12.4	0	3.70
7.86	0	13.4	+1	3.86
7.86	0	11.4	-1	3.78

Tableau 5.3 Variation de k en fonction de l'écart entre le spectre expérimental et simulé aux maximums des pics de la réflectance au maximum des pics A_i pour l'implanter Kr et le non implanté

Nous remarquons que même pour des variations de ΔR de l'ordre ± 1 par rapport aux valeurs références où les deux spectres (expérimental et simulé) sont superposés; k reste toujours dans la plage de 2.8 pour l'implanté et 3.8 pour la référence avec quelques pourcents d'erreur.

✓ Effet du recuit sur la constante diélectrique

Pour vérifier l'effet de la température sur la stabilité de la valeur de la constante diélectrique. Des recuits de 400°C à 1100°C sous atmosphère inerte d'azote pendant 1 heure ont été réalisés pour l'ensemble des échantillons. La figure 5.9 a représente l'évolution des spectres de réflectance. Un zoo

m partiel de ces spectres aussi est montré sur la figure 5.9 b.

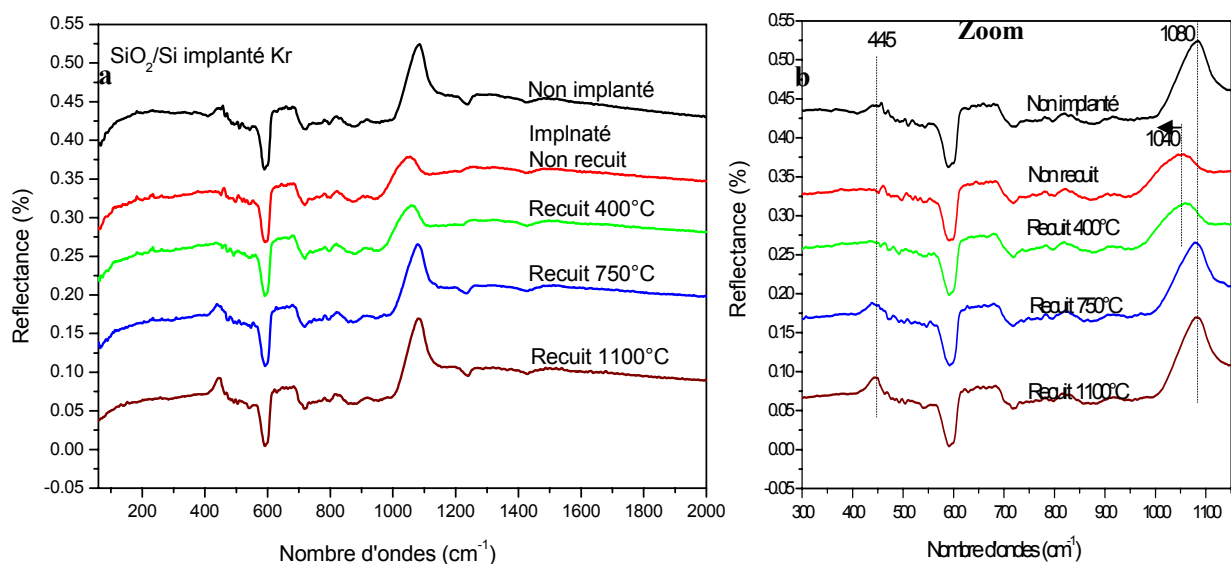


Figure 5.8 Evaluation de la réflectances en fonction de la température de recuit pour le SiO₂/Si implanté Kr

Sur cette figure, nous remarquons qu'il est difficile de voir s'il y'a une différence entre les spectres du non recuit et du recuit à 400°C. Seules les simulations peuvent indiquer la différence. Par contre à partir de 750°C, le pic qui était à 1040cm⁻¹ revient à la position de 1080cm⁻¹ avec une augmentation de l'intensité de la réflectance. A 1100°C, le spectre est semblable à celui de l'échantillon référence.

La simulation de l'ensemble des spectres de la réflectance permet d'avoir la fonction diélectrique pour chaque recuit comme représentée sur la figure 5.10.

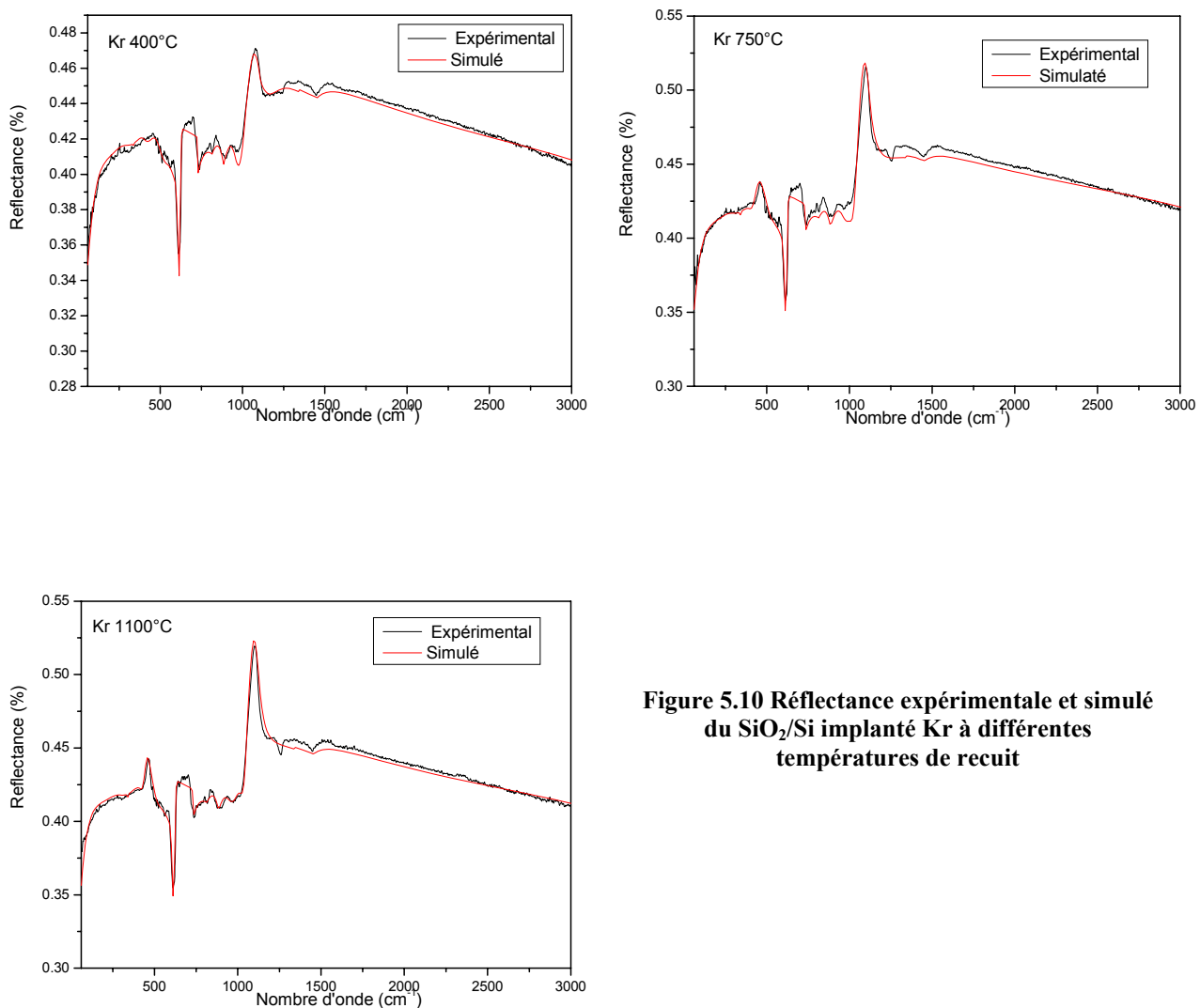


Figure 5.10 Réflectance expérimentale et simulé du SiO₂/Si implanté Kr à différentes températures de recuit

Nous en déduisons l'évolution de la constante diélectrique pour les différentes températures de recuit. La figure 5.11 illustre cette évolution de k en fonction de la température de recuit.

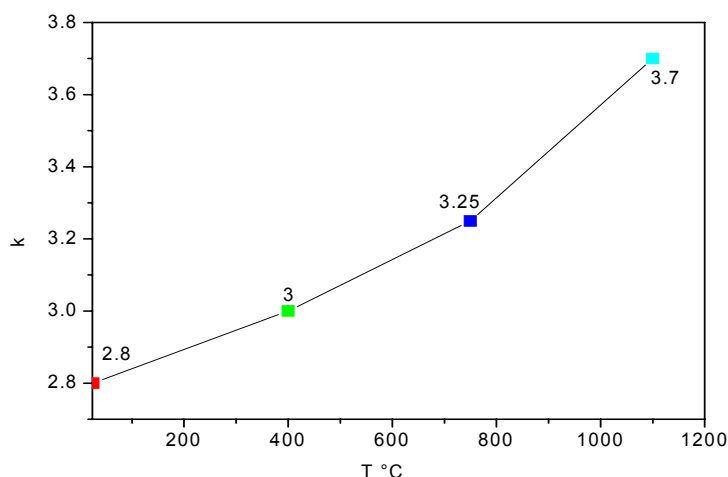


Figure 5.11 Evolution de k du SiO₂ implanté Kr en fonction des températures de recuit

On remarque que la constante diélectrique k augmente avec la température. Elle diminue à 2.8 avant recuit, puis elle remonte jusqu'à 3 pour un recuit de 400°C et prend la valeur de 3.7 à 1100°C.

L'implantation du Krypton à 220KeV et 5.10^{16} Kr/cm² dans l'oxyde de silicium de 300nm d'épaisseur permet d'obtenir un matériau low- k dont la constante diélectrique est de 2.8, soit une diminution de 26% par rapport à la référence qui est de l'ordre de 3.8 (échantillon non implanté). Les mesures IR permettent aussi de montrer l'évolution de k avec la température, quand les cavités disparaissent à 400°C, k se rapproche de la référence.

II.5 Fonction diélectrique de l'oxyde de silicium implanté Xénon

La figure 5.12 montre les spectres expérimentaux de la réflectance obtenue pour le SiO₂/Si implanté Xe et l'échantillon référence.

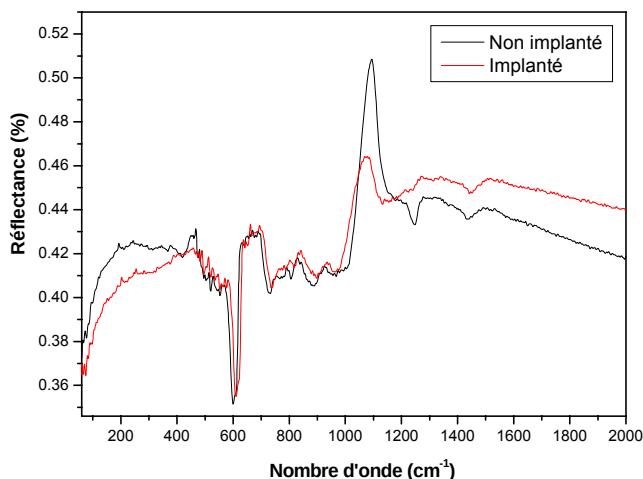


Figure 5.12 Réflectance obtenue pour les cas des échantillons implantés Xe à 300KeV et 5.10^{16} Xe/cm² ainsi que l'échantillon non implanté

On observe une nette différence en amplitude et en fréquence pour les échantillons non implanté et implanté Xe. A 445cm^{-1} , la largeur du pic augmente pour le cas de l'implanté. A 1080cm^{-1} (cas de la référence) une translation du pic de -40cm^{-1} est observée après implantation. Les simulations des spectres expérimentaux (figure 5.13), à partir desquelles la fonction diélectrique est déduite, montrent que les variations observées au niveaux des pics des spectres des deux échantillons (non implanté et implanté Xe) sont à l'origine de la modifications de cette fonction diélectrique et en particulier la valeur de k .

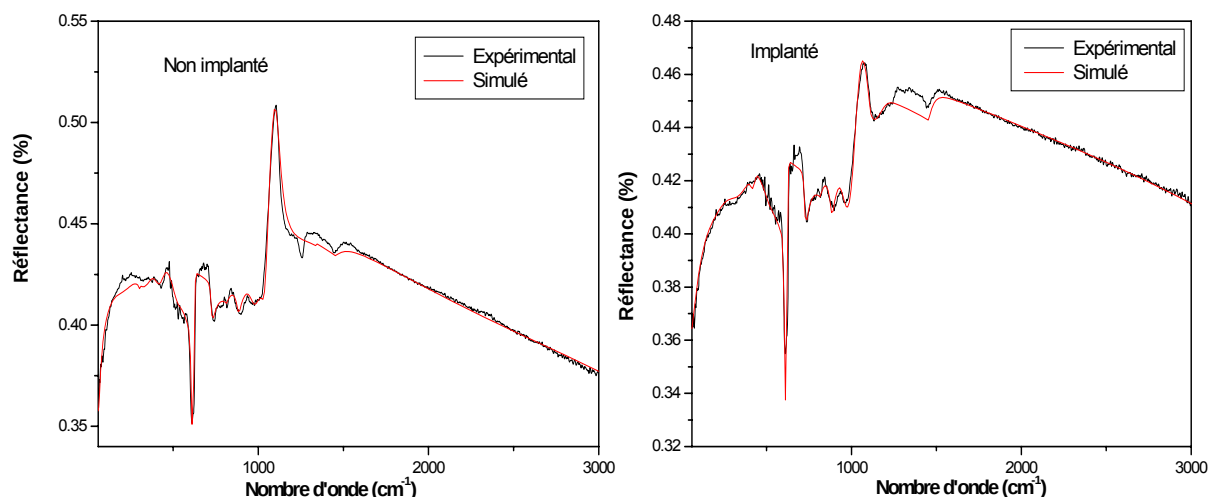


Figure 5.13 Réflectance expérimentale et simulé du SiO₂/Si non implanté et implanté Xe

La figure 5.14, représente les parties réelles des fonctions diélectriques pour les deux cas non implanté et implanté.

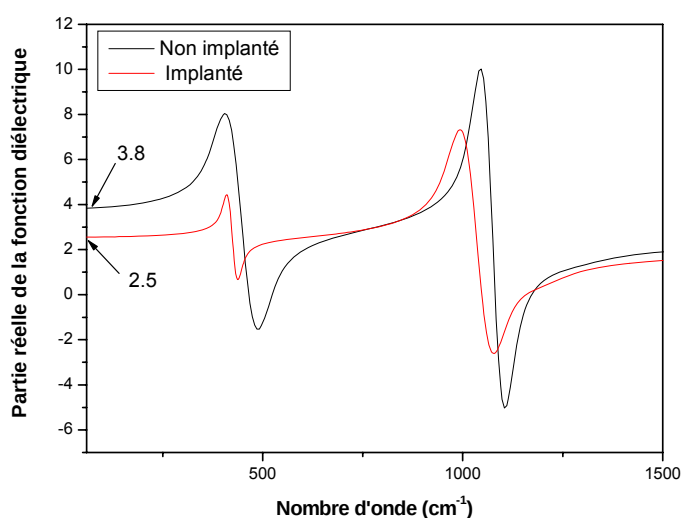


Figure 5.14 Partie réelle de la fonction diélectrique du SiO₂ pour les échantillons non implanté et l'implanté Xe

La constante diélectrique k diminue jusqu'à 2.5. Ce résultat peut être justifié par les modifications structurales engendrées par l'implantation ionique. Pour le Xe, on trouve une valeur inférieure à la valeur obtenue par le Kr.

Le tableau 5.4 donne les variations de la constante diélectrique k en fonction de l'écart entre le spectre expérimental et simulé par ajustement d'une erreur $\pm \Delta R$ au niveau des deux pics 445cm^{-1} et 1040cm^{-1} .

A_i à 445cm^{-1}	$\Delta R1$	A_i à 1040cm^{-1}	$\Delta R2$	k
3.10	0	8.20	0	2.54
4.10	+1	8.20	0	2.60
2.10	-1	8.20	0	2.48
3.10	0	9.20	+1	2.60
3.10	0	7.20	-1	2.47

Tableau 5.4 Variation de k en fonction de l'écart entre le spectre expérimental et simulé aux maximums des pics de la réflectance au maximum des pics A_i pour l'échantillon implanter Xe

Pour des variations de ΔR de l'ordre ± 1 au niveau des pics (445 et 1040cm^{-1}) par rapport à la référence (où les deux spectres expérimental et simulé sont superposés), k reste toujours dans la plage de 2.5. La plage d'erreur de k est de l'ordre de quelques pourcents.

✓ Effet du recuit sur la constante diélectrique

Pour le cas de Xe, des recuits pendant 1 heure sous flux d'azote, et à des températures allant de 400°C jusqu'à 1100°C sont réalisés pour l'ensemble de nos échantillons. La caractérisation par IR, nous donne les différentes réflectances représentées sur la figure 5.15 a et b (b: zoom de a).

Sur cette figure, pour les cas des échantillons non recuit et recuit à 400°C , les spectres sont semblables, ce résultat peut indiquer qu'aucune évolution sensible des défauts d'implantation n'est mesurée jusqu'à 400°C . A partir de 750°C , un changement est sensible; ce dernier est caractérisé par le retour du pic 1040cm^{-1} à sa position dans l'échantillon référence avec augmentation de l'intensité. A 1100°C , le spectre est quasi-identique à celui de l'échantillon référence.

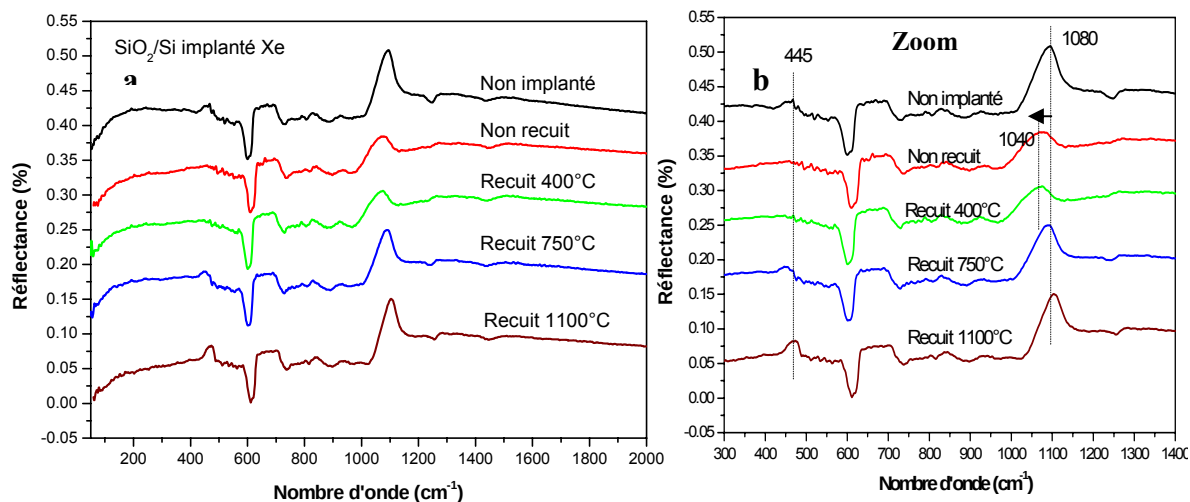


Figure 5.15 Réflectances obtenues pour différentes températures de recuit sur le SiO₂/Si implanté Xe

Les fonctions diélectriques sont ensuite déduites à partir de la simulation des ces spectres expérimentaux, et par conséquent les valeurs de k pour chaque température de recuit. La figure 5.16 montre cette évolution.

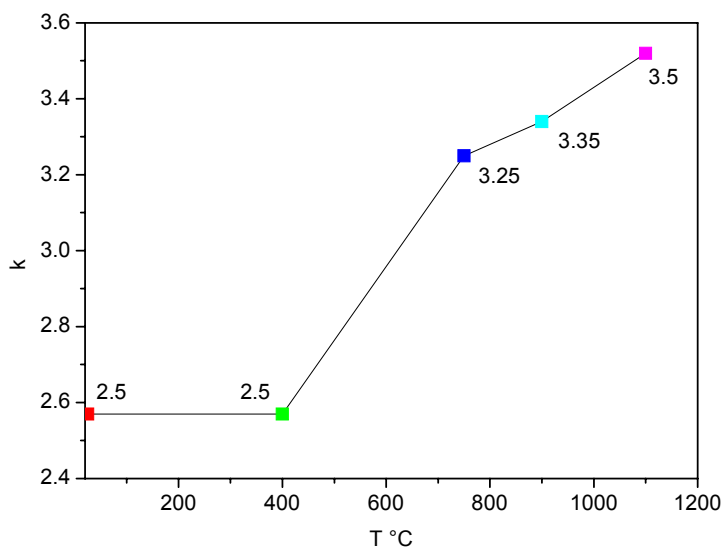


Figure 5.16 Evolution de k du SiO₂ en fonction des températures de recuit

L'implantation du Xe résulte en une baisse encore plus importante que dans le cas du Kr. k passe ici de 3.8 à 2.5 pour l'échantillon implanté, soit une réduction de 40%. En outre, k reste stable jusqu'à la température 400°C au delà de laquelle nous observons une forte augmentation de k qui atteint 3.5 à 1100°C. Nous pouvons dire que l'implantation du Xe dans du SiO₂ donne des résultats meilleurs que l'implantation du Kr vu qu'on a un gain de 14% pour le non recuit sur la constante diélectrique en plus par rapport au Kr avec en plus une

meilleure stabilité thermique (jusqu'à 400°C). Mais à 1100°C, il n'y a plus que 9% de réduction (par rapport à la référence) pour le Xe contre 3% pour le Kr. Ce résultat est assez surprenant car il reste encore des cavités dans le cas Xe et aucun défaut dans le cas Kr

L'implantation du Xe à 300KeV et 5.10^{16} Xe/cm² dans l'oxyde de silicium de 300nm d'épaisseur permet d'obtenir un matériau low-*k*, présentant une constante diélectrique de 2.5, soit une diminution de 40% par rapport à la référence. La forte réduction de la constante diélectrique ainsi que sa stabilité jusqu'à 400°C montrent que le Xénon reste excellent candidat pour avoir un nouveau matériau low-*k* à base d'oxyde de silicium.

II.6 Résumé

Le tableau ci-dessous, donne un récapitulatif sur l'ensemble des résultats obtenus.

	Valeur de <i>k</i>			
Référence (non implanté)	3.8±10%			
Implanté	Kr		Xe	
Non recuit	2.8±10%	Bulles/cavités	2.5±10%	Bulles/cavités
Recuit 400°C	3±10%	Pas de cavités	2.5±10%	Bulles/cavités
Recuit 750°C	3.25±10%	Pas de cavités	3.25±10%	Bulles/cavités
Recuit 900°C	-	Pas de cavités	3.35±10%	Bulles/cavités
Recuit 1100°C	3.7±10%	Pas de cavités	3.5±10%	Cavités

Tableau 5.5 Récapitulatif de l'ensemble des valeurs de *k* et leur évolution en fonction de la température pour les cas non implanté, implanté Kr et Xe. La présence ou non des bulles/cavités est signalée dans chaque cas.

III. Caractérisation électrique du SiO₂ implanté Kr et Xe

Comme nous l'avons mentionné dans la partie expérimentale (chapitre 3), pour déterminer la constante diélectrique du SiO₂, des mesures capacitives ont été effectuées sur des échantillons ayant une structure MOS (Metal-oxyde-Silicium). Nous rappelons que la croissance de l'oxyde de silicium est faite sur une plaquette de Si de fort dopage (10^{19} cm⁻³) afin de minimiser les effets capacitifs parasites du substrat silicium. Les paramètres d'implantation sont les mêmes que pour le cas de la caractérisation IR: 220 KeV et 5×10^{16} cm⁻² pour le Kr, 300KeV et 5×10^{16} cm⁻² pour le Xe.

La capacité de l'oxyde de silicium est extraite des courbes C(V). La constante diélectrique k du SiO₂ est ensuite calculée en utilisant l'équation:

$$C_{SiO_2} = \varepsilon \frac{S}{e} = \varepsilon_0 k \frac{S}{e} \quad (5.1)$$

avec C_{SiO_2} la capacité de l'oxyde de silicium, S la surface d'une diode, e l'épaisseur de l'oxyde, k la constante diélectrique de l'oxyde et ε_0 la permittivité du vide qui est égale à $8.85 \times 10^{-12} \text{F/m}$

III.1 Cas du Krypton:

La figure 5.17, montre les caractéristiques Capacité-Tension de l'oxyde de silicium implanté krypton à 220KeV et $5 \times 10^{16} \text{Kr/cm}^2$ pour les cas de la référence (échantillon non implanté) et le cas de l'échantillon implanté non recuit.

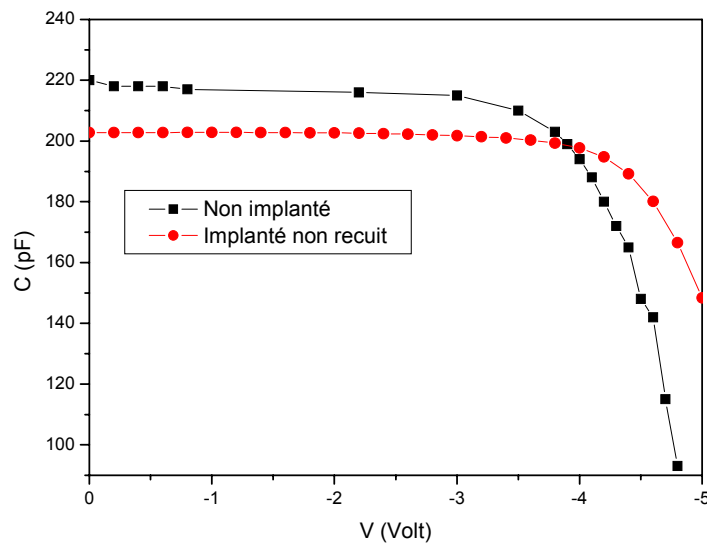


Figure 5.17 Caractéristiques Capacité -Tension de l'oxyde de silicium implanté Kr

Le calcul des valeurs de la constante diélectrique k est obtenu par mesure de C à $V=0$ et par application de la relation (5.1). L'ensemble des valeurs de la constante diélectrique k et l'évolution thermique de l'oxyde de silicium sont représentées dans la figure 5.18

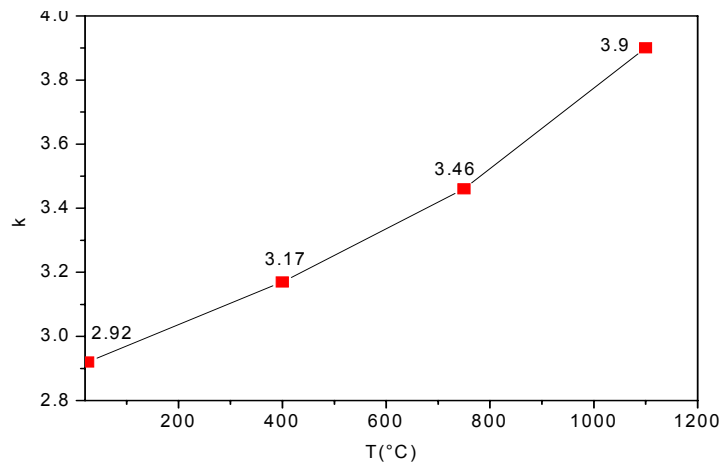


Figure 5.18 Evolution de k du SiO₂ en fonction des températures de recuit

Nous observons que le krypton diminue la constante diélectrique de 3.9 (SiO₂ référence) à 2.9 pour le non recuit. Cette valeur de k évolue avec la température.

On note que l'ensemble des résultats de la constante diélectrique obtenu par ces mesures électriques sont en accord avec celles obtenues par IR (voir tableau 5.6) sauf pour le cas recuit à 1100°C où on trouve une différence de l'ordre de 0.2.

Echantillon	k (mesure C-V)	k (Spectroscopie IR)
Référence (non implanté)	$3.9 \pm 5\%$	$3.8 \pm 10\%$
Non recuit	$2.9 \pm 5\%$	$2.8 \pm 10\%$
Recuit 400°C	$3.17 \pm 5\%$	$3 \pm 10\%$
Recuit 750°C	$3.46 \pm 5\%$	$3.25 \pm 10\%$
Recuit 1100°C	$3.9 \pm 5\%$	$3.7 \pm 10\%$

Tableau 5.6 Comparaison entre mesures électriques ($C(V)$) et mesures optiques (IR)

D'une façon générale, les valeurs de k mesurées par $C(V)$ sont supérieures à celles obtenues par IR.

III.2 Cas du Xénon:

De même que le Kr, une caractérisation électrique Capacité-Tension est réalisée pour l'ensemble des échantillons implantés xénon à une énergie de 300KeV et une fluence de $5 \times 10^{16} \text{Xe/cm}^2$. La figure 5.19 montre ces caractéristiques $C(V)$ pour la référence et les échantillons implantés avant et après recuit.

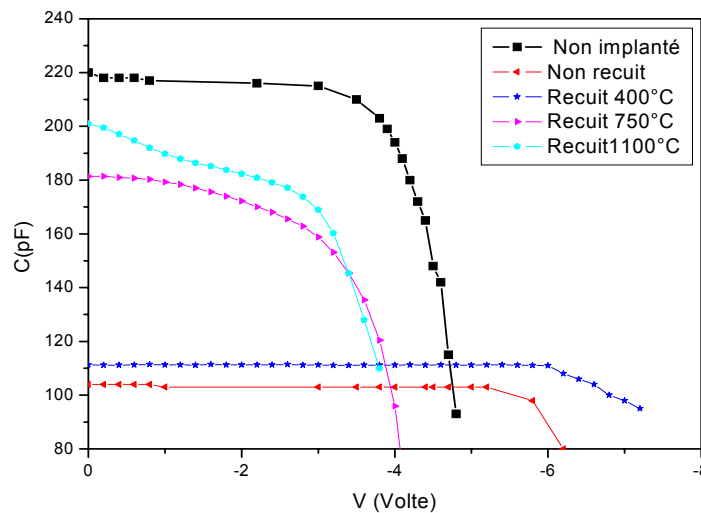


Figure 5.19 Caractéristiques Capacité -Tension leurs évolutions thermiques pour une structure MOS implanté Xe

De cette figure, on remarque que l'ensemble des courbes d'une façon générale suivent le profil théorique de la caractéristique $C(V)$ d'un MOS. Il est possible donc de calculer la constante diélectrique k à partir de la valeur à zéro de C et par application toujours de la relation (5.1). La figure 5.20, représente l'ensemble de ces valeurs en fonction de la température de recuit.

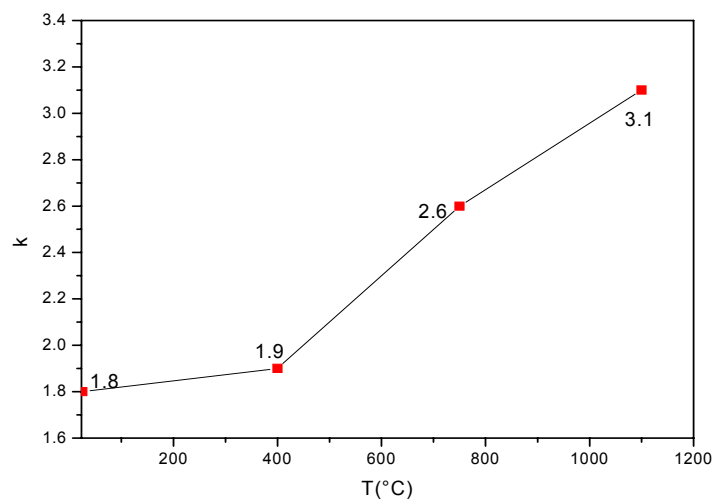


Figure 5.20 Evolution de k du SiO₂ en fonction des températures de recuit

Les mesures $C(V)$, montrent que k reste constante jusqu'à 400°C où la valeur est autour de $1.8 \pm 5\%$. A 1100°C, cette constante diélectrique remonte jusqu'à $3.1 \pm 5\%$ et nous remarquons que cette valeur ne revient pas à la valeur de référence.

En comparant ces résultats avec les résultats obtenus par IR (voir tableau 5.7), nous remarquons que l'évolution reste la même, mais ici les valeurs par C(V) sont beaucoup plus faibles.

Echantillon	k (mesure C-V)	k (Spectroscopie IR)
Référence (non implanté)	$3.9 \pm 5\%$	$3.8 \pm 10\%$
Non recuit	$1.8 \pm 5\%$	$2.5 \pm 10\%$
Recuit 400°C	$1.9 \pm 5\%$	$2.5 \pm 10\%$
Recuit 750°C	$2.6 \pm 5\%$	$3.25 \pm 10\%$
Recuit 1100°C	$3.1 \pm 5\%$	$3.5 \pm 10\%$

Tableau 5.7 Comparaison entre mesures électriques (C(V)) et mesures optiques (IR)

Les valeurs C(V) sont plus faibles que celles par IR. Ce qui diffère du cas Kr. Ça veut peut être dire que ce ne sont pas les mêmes défauts. Il faut noter aussi que pour C(V), même à 1100°C on a une réduction de 20% par rapport à la référence.

IV. Résumé

Un récapitulatif des différents résultats obtenus par IR et par C(V) pour une couche d'oxyde implantée avec du Kr à 220KeV ou du Xe à 300KeV et une fluence de $5 \times 10^5 \text{Xe/cm}^2$ pour les deux gaz rares (avant et après recuit) est présenté dans la figure 5.21.

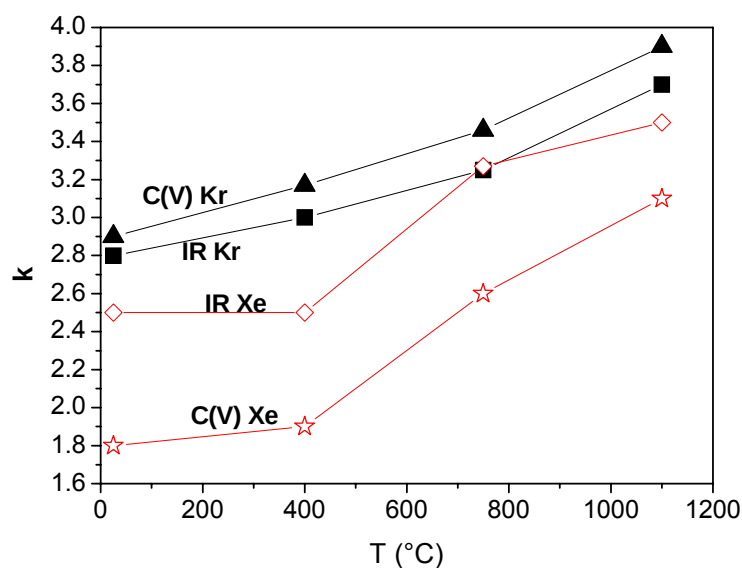


Figure 5.21 Récapitulatif des mesures IR et C(V) de k en fonction de la température

Ces deux techniques (C(V) et IR) montrent que:

- il est possible d'obtenir un matériau oxyde de silicium low- k par implantation de gaz rares Kr et Xe,

Pour le Krypton

- k peut diminuer jusqu'à une valeur de 2.8 pour la constante diélectrique,
- k évolue avec la température dès le recuit 400°C,
- A 1100°C, k remonte jusqu'à la valeur de la référence (SiO₂ non implanté $k \approx 3.9$),

Pour le Xénon

- k peut diminuer jusqu'à une valeur entre 1.8 et 2.5, elle est bien inférieure à celle obtenue pour le krypton,
- k reste stable jusqu'à 400°C,
- contrairement au cas du Kr, à 1100°C, k ne retrouve pas la valeur de l'échantillon référence, elle reste égale d'environ 3.1 (par la méthode C(V)) soit une réduction de 20% par rapport à la référence.

V. Analyse et discussion

V.1 Analyse des spectres expérimentaux

Dans la spectroscopie IR, trois pics caractéristiques ont été déjà rapportés pour le SiO₂. Leurs positions sont approximativement à 450cm⁻¹, 800cm⁻¹ et 1100cm⁻¹ correspondant respectivement aux modes ω_1 , ω_3 et ω_4 . Dans notre cas et pour l'oxyde non implanté, la figure 5.22 montre les trois modes sont observés. Ces modes situés respectivement à 445cm⁻¹, 813 cm⁻¹ et 1080 cm⁻¹ correspondent dans cet ordre aux modes ω_1 , ω_3 et ω_4 . Ceci est en accord avec les résultats de Amekura et al. [5] avec toutefois de faibles différences de fréquence. Il est à signaler qu'il est toujours possible dans la spectroscopie IR de détecter des dérives de fréquences de modes [6]. Les modes observés peuvent être attribués aux modes de vibration du tétraèdre SiO₄ (flexion ω_1 , élongation ω_4) et à la liaison Si-O-Si (ω_3) [6,7].

On note que l'ajustement en amplitude de ω_3 n'influe pas sur la variation de valeur de k .

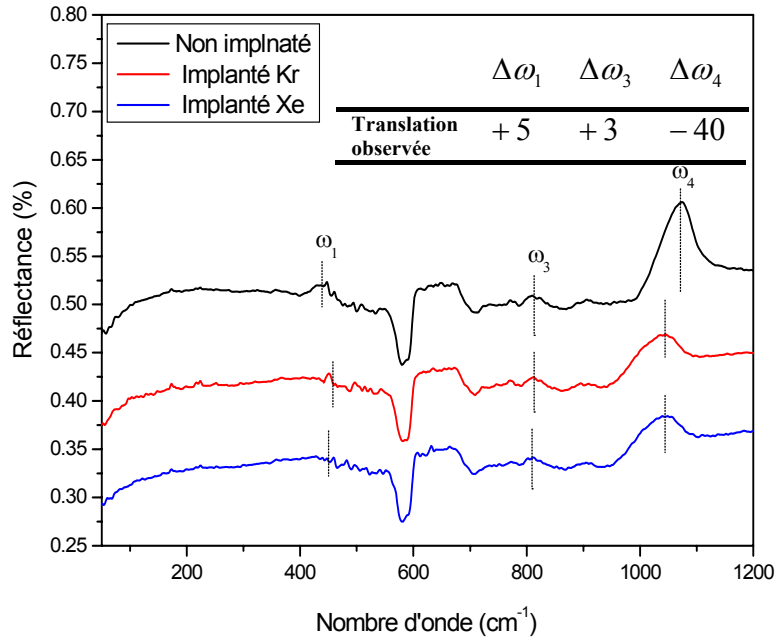


Figure 5.22 Réflectance obtenue pour les cas: implanté Kr, implanté Xe et non implanté

Après implantation du Kr ou du Xe, des faibles décalages entre l'échantillon non implanté et les implantés sont observés pour les modes ω_1 et ω_3 et une forte translation de -40cm^{-1} pour le mode ω_4 (figure 5.21). Amekura et al [8] rapportent les mêmes observations que les nôtres pour le cas du SiO₂ amorphe d'épaisseur de 115nm implanté Cu avec des translations non significatives pour les modes ω_1 et ω_3 et un shift de -44 cm^{-1} pour le mode ω_4 . La grande valeur de la dérive ω_4 peut être interprétée comme étant due aux liaisons cassées Si-O si l'on adopte le même raisonnement que celui de Amekura et al.

V.2 Paramètres influents la variation de k

La diminution de la constante diélectrique après l'implantation du Kr ou du Xe pourrait être liée soit à la polarisabilité, soit à la densité atomique (soit à la porosité) ou à l'ensemble de ces causes. Selon l'équation de Clausius-Mosotti [9] :

$$\frac{\rho_m}{3\epsilon_0} = \left(\sum_{i=1}^n N_i \alpha_i \right) = \frac{k-1}{k+2} \quad (5.2)$$

où ρ_m : densité du matériau, α_i : polarisabilité des atomes et N_i : densité atomique.

Pour avoir un matériau à faible k , il faut soit diminuer la polarisabilité [10] soit la densité atomique [11] soit les deux.

V.2.1 Contribution de la polarisabilité

La polarisabilité est contrôlée par le nombre de dipôles dans la matrice qui subit une baisse en raison de la présence de défauts chargés négativement. Or, ces défauts négatifs sont bien présents dans l'oxyde implanté Xe et Kr (résultat trouvé à l'aide de la photoluminescence PL et par la spectroscopie PAS dans le chapitre précédent).

En outre, la figure 5.23, montre la partie imaginaire de la fonction diélectrique de l'échantillon non implanté, implanté Kr et l'implanté Xe.

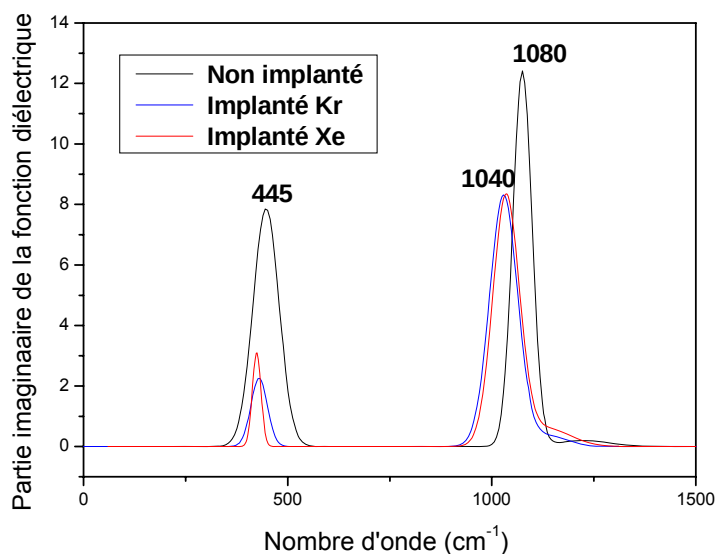


Figure 5.23 Partie imaginaire de la fonction diélectrique des échantillons: non implanté, implanté Kr et implanté Xe

En comparant l'échantillon non implanté et implantés, nous observons un décalage du pic de 1078cm^{-1} pour le non implanté vers 1040cm^{-1} après implantation. En extrapolant les travaux de Nakamura et al [12], nous pouvons dire que le pic à 1040cm^{-1} correspond à une stoechiométrie locale SiO_x avec $x=1,5$. On peut alors conclure que l'implantation du Kr et du Xe contribue à la modification locale de la stoechiométrie du SiO₂.

Selon le modèle des liaisons aléatoires "random bonding model" [13], la position du pic et sa relation avec la stoechiométrie pourraient être liés à la présence de tétraèdres type Si-(Si_yO_{4-y}) (autres que les tétraèdres SiO₄) ou un mélange de liaisons type Si-Si et Si-O à l'échelle atomique. La fraction de tétraèdres type Si-(Si_yO_{4-y}) augmente seulement si x est inférieur à 2 dans SiO_x. Cela signifie qu'il y a moins de dipôles Si-Si qui seront remplacés par des liaisons Si-O, d'où un maximum de liaisons Si-Si. Nous suggérons dans un premier temps que la diminution du nombre des liaisons Si-O associée à l'augmentation de liaisons Si-Si pourrait être à l'origine de l'abaissement de la constante diélectrique. Par contre la formation de liaisons Si-Si, si on l'entend au sens de celle présente dans le silicium, est très polarisable et

donc contribue fortement à l'augmentation de k . Dans ce cas il est préférable de parler de défauts de charge (dans notre cas les défauts chargés négativement observés pour les échantillons implantés).

Comme L'implantation du Xe ou du Kr peut conduire à la rupture des liaisons pontantes Si-O-Si, elle conduit à l'apparition de plusieurs défauts. La rupture d'un pont Si-O-Si peut être à l'origine de deux défauts: apparition d'un oxygène non pontant Si-O (NBO) qui vibre à une fréquence 1040cm^{-1} (stretching ou mouvement d'étirement figure 5.23) inférieure à celle d'une liaison pontante de fréquence 1078cm^{-1} et d'un tétraèdre ayant perdu un oxygène qui peut être le centre E' observé par PL dans le cas Xe. La diminution considérable de l'aire de l'échantillon implanté par rapport à celui de la référence à 445cm^{-1} (avec un rapport d'aires entre les deux échantillons est ~ 7 (figure 5.23)) peut être liée à la disparition de mouvements de flexion, et les centres E' expliquent la diminution de la bande vers 450cm^{-1} . Cette importante diminution semble montrer qu'une bonne partie des liaisons est cassée.

Donc on peut admettre que la présence des centres E' accompagnée du nombre important de liaisons cassées sont à l'origine de l'abaissement de k . Pour bien confirmer cette hypothèse une analyse de l'effet thermique s'avère nécessaire.

✓ Effet thermique

- Pour le cas de l'oxyde implanté Kr, la figure 5.24, montre l'évolution thermique de la partie imaginaire de la fonction diélectrique. Nous observons un décalage du pic entre le non recuit et le recuit à 400°C . Ce décalage explique bien l'évolution de la constante diélectrique car le recuit se traduit par un début de guérison des défauts d'implantation. Soit une augmentation du nombre de dipôles Si-O par rapport au non recuit. Le mode le plus impacté est le mode à 445cm^{-1} son air diminue fortement soit une réduction des liaisons Si-Si. Cette augmentation de dipôles Si-O accompagné d'une diminution des liaisons Si-Si conduit à l'augmentation de k . Ce décalage continu jusqu'à 1100°C où il se superpose en nombre d'onde avec le pic de la référence (SiO₂ non implanté). Les études par PAS (chap2) ont montré qu'à cette température, les défauts chargés négativement disparaissent totalement de la matrice tandis que les mesures montrent que k augmente: ce qui peut signifier que les défauts négatifs ont un effet sur l'augmentation de la polarisabilité.

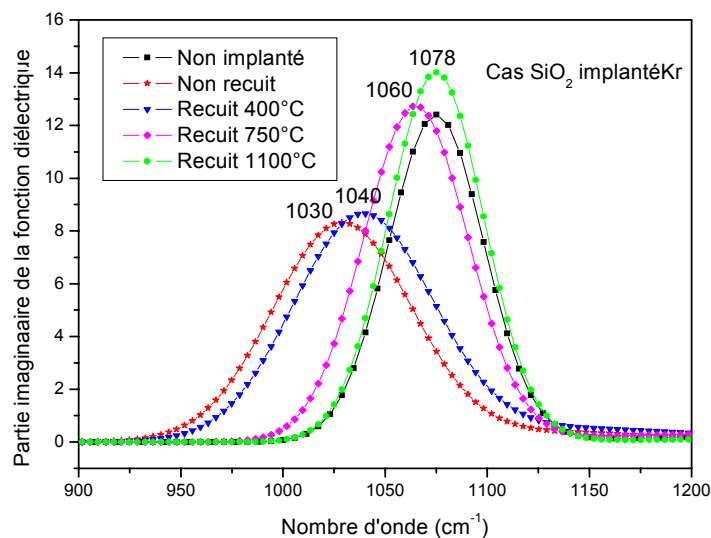


Figure 5.24 Evolution thermique de la partie imaginaire de la fonction diélectrique (cas du SiO₂ implanté krypton)

- **Cas de l'oxyde implanté Xe:** Sur la figure 5.25 (partie imaginaire de la fonction diélectrique), contrairement au cas du Kr, nous remarquons qu'il n'y a pas de décalage entre les pics du non recuit et le recuit à 400°C, nous pouvons dire que k reste stable entre le non recuit et le recuit à 400°C. L'étude par la PL (chapitre 4) et par PAS [14] pour les mêmes cas (non recuit et recuit 400°C) a montré la présence des défauts chargés négativement. Donc pas de changements au niveau structural entre le non recuit et le recuit à 400°C, cela peut justifier que k reste constant (prouvé par mesures IR et C(V)).

L'augmentation de la valeur de k jusqu'à 3.5 (mesures IR) et 3.1 (mesures C(V)) pour des températures supérieures à 900°C est justifiée par le décalage du pic de 1040 cm⁻¹ à 1078 cm⁻¹ où les études par RBS, PL et par PAS montrent la désorption totale du Xe et la disparition des défauts négatifs, donc retour à la référence.

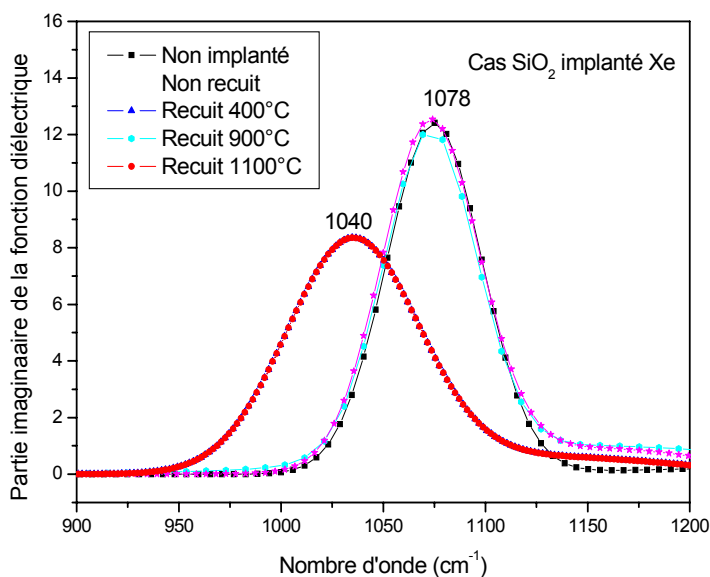


Figure 5.25 Evolution thermique de la partie imaginaire de la fonction diélectrique (cas du SiO₂ implanté Xénon)

On note qu'à 1100°C où on observe une superposition du pic à cette température en amplitude et en fréquence avec celui de la référence (figure 5.24); k n'atteint pas la valeur de la référence ($k_{\text{SiO}_2\text{vierge}}=3.9$) malgré la désorption totale du Xe et l'absence des défauts. Cela peut être expliqué par la contribution de la porosité (cavités) existante dans la matrice après ce recuit.

Le calcul des aires pour différentes températures de recuit à 445 cm⁻¹ et 1078-1040 cm⁻¹ de la figure 5.26 (a et b) confirme l'hypothèse de la contribution des défauts de charges négatifs sur la modification de la valeur de k .

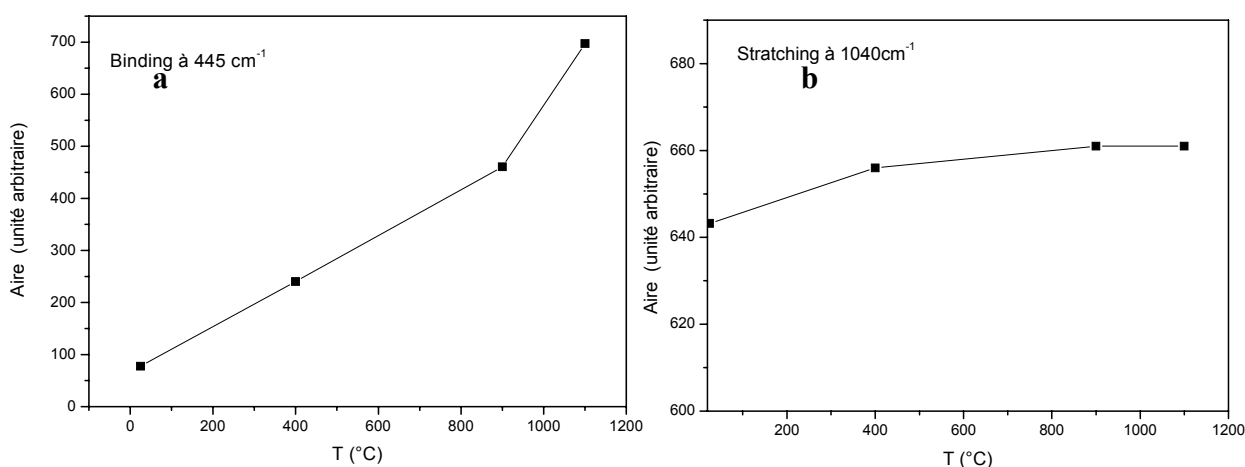


Figure 5.26 Calcul des aires à 445cm⁻¹ et (1078-1040cm⁻¹) en fonction de la température pour le cas de l'oxyde de silicium implanté Xe, -a- cas du binding à 445cm⁻¹, -b- cas du stretching à 1078 et 1040cm⁻¹

Ce résultat montre que l'augmentation de la température contribue à la reconstruction des liaisons Si-O-Si et la disparition du défaut NBO (oxygène non pontant Si-O) ainsi que le défaut E' ($\equiv \text{Si}^\circ$). Donc un oxyde sans défauts de charge négative, résultat confirmé par PL et PAS (chapitre 4) et k augmente en valeur jusqu'à une valeur de 3.1.

L'implantation du Xe contribue à la rupture des liaisons pontantes Si-O-Si, et l'apparition de deux types de défauts: d'un oxygène non pontant Si-O (NBO) et d'un tétraèdre ayant perdu un oxygène qui peut être le centre E' ($\equiv \text{Si}^\circ$). La présence de ces défauts est à l'origine de la diminution de la valeur de la constante diélectrique. L'écart entre la valeur de k de l'échantillon implanté et recuit à 1100°C et celle de la référence avec l'absence des défauts peut être attribuer à la présence de la porosité dans l'oxyde de silicium.

V.2.2 Contribution de la porosité

Pour le cas du Kr, une contribution de la porosité est sans doute marquée pour le cas du non recuit vu que la constante diélectrique augmente du fait de la disparition des bulles/cavités après un recuit à 400°C. A 1100°C, la valeur de k atteint la référence, soit 3.9 contrairement au cas du Xe où k n'atteint pas la référence dont on note une réduction de 20%. A cette température de recuit les résultats obtenus par PAS, PL et MET ont montré la disparition totale des défauts chargés négativement et seules des cavités (porosité) sont présentes dans le cas des échantillons implantés Xe. Cela nous permis de dire que la porosité contribue à la réduction de la constante diélectrique.

Afin de voir clairement l'effet de cette porosité, on prend le cas de l'oxyde de silicium implanté Xe. Un taux de 40% de porosité est nécessaire pour diminuer la constante diélectrique de 4 à 2,5 tel que rapporté par Golden et al [15] (voir figure 5.28).

Par application du modèle de Maxwell-Garnett [16] décrit par le formalisme ci-dessous, nous pouvons prédire le taux de porosité dans l'échantillon implanté Xe et recuit à 1100°C à partir de son spectre de réflectance IR.

$$\frac{\varepsilon_e(\omega) - \varepsilon_{\text{SiO}_2}(\omega)}{\varepsilon_e(\omega) + 2\varepsilon_{\text{SiO}_2}} = f \frac{\varepsilon_p(\omega) - \varepsilon_{\text{SiO}_2}(\omega)}{\varepsilon_p(\omega) + 2\varepsilon_{\text{SiO}_2}} \quad (5.3)$$

Dans ce modèle p et $\varepsilon_p(\omega)$ représentent un pore et sa fonction diélectrique,

$\varepsilon_{\text{SiO}_2}(\omega)$ est la fonction diélectrique du SiO₂,

$\varepsilon_e(\omega)$ est la constante diélectrique effective du matériau poreux,

f est le taux de porosité introduite.

On pose : $A = f \frac{\varepsilon_p(\omega) - \varepsilon_{SiO_2}(\omega)}{\varepsilon_p(\omega) - 2\varepsilon_{SiO_2}(\omega)}$ on aura

$$\varepsilon_e(\omega) = \varepsilon_{SiO_2}(\omega) \left(\frac{1 + 2A}{1 - A} \right) \quad (5.4)$$

La figure 5.26, montre le spectre de la réflectance effective ajustée par rapport à celui de l'échantillon implanté

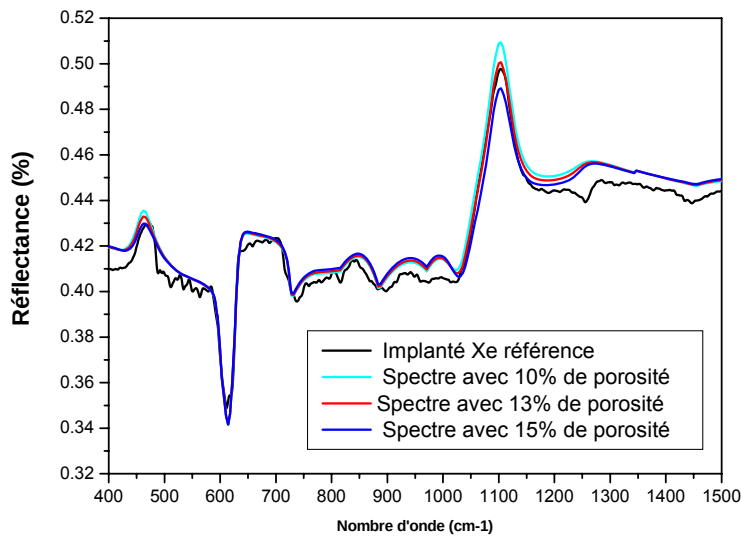


Figure 5.27 Ajustement du taux de porosité par rapport à l'échantillon implanté Xe et recuit à 1100°C

Les résultats de simulation donnent un taux de l'ordre de 13%. Ce résultat ne s'éloigne pas du résultat trouvé par Assaf et al [14] où ils ont déterminé une porosité de l'ordre de 9%. De plus seules les cavités sont présentes dans l'échantillon après un traitement thermique à 1100°C. De la figure 5.28, la contribution ces cavités devrait diminuer k de 3.9 à 3.4 pour un taux de porosité de 9% et à 3.1 pour un taux de porosité de 13%, ces valeurs sont dans le domaine mesuré par IR et C(V) 3.5 et 3.1 respectivement. Nous pouvons donc conclure que l'introduction de la porosité participe à la réduction de la constante diélectrique dans l'oxyde de silicium.

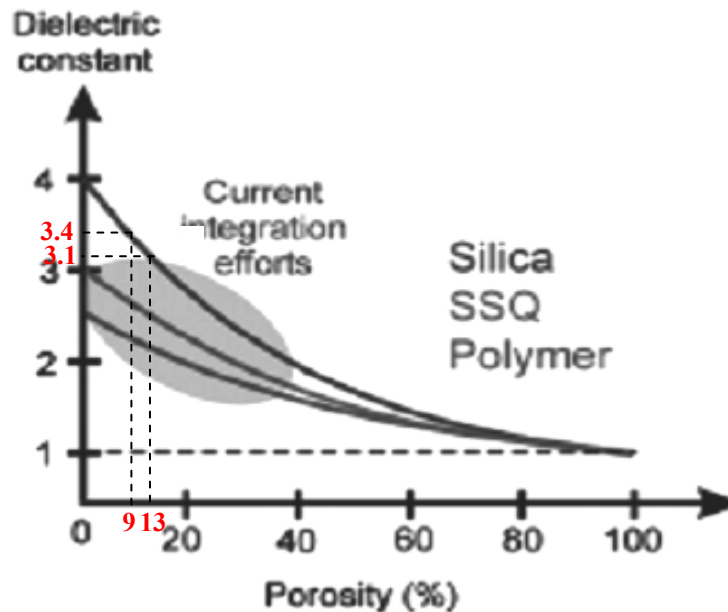


Figure 5.28 Evolution de la constante diélectrique du matériau en fonction de la porosité introduite [15]

Dans cette analyse, nous pouvons dire que la réduction de la constante diélectrique dans l'oxyde de silicium est due à la contribution des défauts chargés négativement et de la nanoporosité formés après l'implantation des gaz rares dans la matrice.

VI. Conclusion du chapitre

Le présent chapitre s'est intéressé à l'étude de la constante diélectrique et son évolution thermique pour l'oxyde de silicium amorphe après implantation du Kr et du Xe dans cette matrice oxyde. Les principaux résultats obtenus sont:

✓ Pour l'oxyde implanté Krypton

- La constante diélectrique k peut être réduite jusqu'à une valeur de 2.8,
- k évolue avec la températures égales ou supérieures à 400°C,
- A 1100°C, k remonte jusqu'à la valeur de la référence (SiO₂ non implanté $k \approx 3.9$),

✓ Pour l'oxyde implanté Xénon

- k peut être réduite jusqu'à 1.8,
- k reste stable jusqu'à 400°C,
- A 1100°C, k ne revient pas à la valeur de l'échantillon référence, elle est de 3.1 par mesure C(V) et 3.5 par mesure IR.

- ✓ L'implantation du Xe, reste avantageuse par rapport à celle du Kr, car :
 - La constante diélectrique est plus faible. Dans le cas du Xe, elle diminue jusqu'à une valeur moyenne de l'ordre de 2.2.
 - Cette valeur de k reste stable jusqu'à 400°C.
 - Même à des recuits à 1100°C, k n'atteint pas la valeur de la référence, elle est de l'ordre de 3.1 à 3.4 suivant la technique de mesure.
- ✓ La diminution de la constante diélectrique est dû principalement à la présence de défauts chargés négativement et à la présence de la nanoporosité.
- ✓ Même avec un faible taux de porosité (9 % à 13%), k diminue jusqu'à 3.1.

VII. Bibliographie du chapitre 5

- [1] E.P. EerNisse, J. Appl. Phys. 45 (1974) 167.
- [2] F. Piao, W.G. Oldham, E.E. Haller, J. Non-Cryst. Solids 276 (2000) 61.
- [3] R.H. Magurder III, S.H. Morgan, R.A. Weeks, R.A. Zuhr, J. Non-Cryst. Solids 120 (1990) 241.
- [4] K. Fukumi, A. Chayahara, H. Yamanaka, K. Fujii, J. Hayakawa, M. Satou, J. Non-Cryst. Solids 163 (1993) 59
- [5] H. Amekura, N. Umedam, N. Kishimoto, J. Vacuum tech 74 (2004) 549.
- [6] Devine RAB. J Vac Sci Technol A 1988;6:3154.
- [7] Lucovsky G, Manitini MJ, Srivastava JK, Irene EA. J Vac Sci Technol B 1987;5:530.
- [8] H. Amekura, N. Umeda, N. Okubo, N. Kishimoto, Nucl. Instr. and Meth. B 206 (2003) 1101
- [9] J. Y. Kim, M. S. Hwang, Y. K. Kim, H. J. Kim, Y. Lee J of Applied Phy 90 (2001) 2469
- [10] P. K. Chu, C. Chan, *Surf. and coat. Techn.* 136 (2001)151.
- [11] A. Jain, S. Rogojevic, S. Ponoth, N. Agarwal, I. Matthew, W. N. Gill, P. Persans, M. Tomozawa, J.L. Plawsky, E. Simonyi, Thin solid Film 398&399 (2001) 513.
- [12] Y. Mochizuki Nakamura, K. Usami, Y. Itoh T. Nozaki, Solid State Commun. 50 (1984) 1079.
- [13] H.R. Philipp, J. Phys. Chem. Solids, 32, (1971) 1935
- [14] H. Assaf, "Etude des nano-bulles induites par implantation de gaz rares dans l'oxyde de silicium" thèse 2006
- [15] J.H. Golden, C.J. Hawker, P.S. Ho, *Semiconductor International*, 24 (2001) 79.
- [17] J. Y. Kim, M. S. Hwang, Y. K. Kim, H. J. Kim, Y. Lee J of Applied Phy 90 (2001) 2469.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

La principale motivation de ce travail de thèse a été de poursuivre l'étude sur l'implantation des gaz rares (Kr et Xe) dans l'oxyde de silicium pour son application dans la technologie low-*k*. Et proposer des solutions aux différentes questions lors de la précédente thèse sur ce sujet. Les principales préoccupations de cette étude se résumaient ainsi :

- une étude structurale (nanoporosité et défauts) plus complète de l'oxyde de silicium implanté Kr et Xe par l'utilisation de nouvelles méthodes de caractérisations dont la photoluminescence (PL),
- approfondir l'étude sur l'évolution de la constante diélectrique de l'oxyde de silicium en fonction des paramètres d'implantation et de recuit à l'aide de nouvelles techniques de caractérisation telle la spectroscopie IR et la mise au point de modèles théoriques,
- discuter des principales contributions responsables de la diminution de la constante diélectrique.

Les principaux résultats que nous avons obtenus dans cette étude peuvent être présentés en deux grandes parties :

A Etude structurale de l'oxyde de silicium implanté Kr et Xe

I. Implantation du Kr dans le SiO₂ (220KeV et 5×10^{16} Kr/cm²) :

Notre étude a montré que la distribution en profil du Kr est homogène sur tout le parcours de l'ion contrairement à ce qui a été observé dans d'autres types de silices où la distribution a un profil gaussien quelque soit la dose. Le peu d'études sur le comportement du Kr rend difficile l'explication de ce type de distribution. Les conditions d'implantation (flux, température d'implantation) peuvent peut être expliquer cette différence de comportement. Il faudrait étudier leur impact en réalisant des implantations avec différents paramètres. Avec un recuit jusqu'à 400°C, le Kr garde son profil homogène et exodiffuse d'une manière "homothétique". A 600°C, il désorbe totalement de la matrice. On note aussi qu'une concentration seuil de l'ordre de 2.4×10^{21} at/cm³ est nécessaire pour former les bulles.

II Implantation du Xe dans le SiO₂:

Nous avons en particulier, montré que:

1. Comportement du Xe:

Quelque soit la dose ($1 \times 10^{16} \text{Xe/cm}^2$ ou $5 \times 10^{16} \text{Xe/cm}^2$), le profile de distribution en profondeur de Xe est quasi-gaussien. Le Xe reste stable dans le SiO₂ jusqu'à 900°C et désorbe à 1100°C.

2. Mécanisme de formation et croissance des bulles

✓ **Formation des bulles:** en l'absence des bulles, le Xe est localisé à $R_{p(\text{Xe})}$ (120nm), alors qu'en présence des bulles le pic du Xe est positionné au $R_{p(\text{lacunes})}$ (85nm). Les bulles sont donc formées à $R_{p(\text{lacunes})}$ sans doute par des complexes XeV qui sont les précurseurs de ces dernières. Il apparaît par ailleurs que tout le Xe a migré (athermiquement) de $R_{p(\text{Xe})}$ à $R_{p(\text{lacunes})}$.

✓ **Croissance thermique des bulles:** pour la dose $5 \times 10^{16} \text{Xe/cm}^2$ et 300KeV, les bulles remplies de Xe subissent une croissance entre 600°C et 900°C. Le Xe présent dans les épaulements observés sur le profil alimente la croissance thermique des grosses bulles. Le Xe des épaulements est pompé par les bulles localisées à 85nm. La désorption totale du Xe à 1100°C transforme les bulles en cavités.

3. Défauts créés après implantation

Pour la dose $5 \times 10^{16} \text{Xe/cm}^2$ et 300KeV, les défauts détectés sont essentiellement des défauts chargés négativement de type paramagnétique E' situés principalement dans la zone implantée. Une partie des défauts négatifs a disparue après un recuit à 400°C, alors que jusqu'à 900°C le Xe piégé dans les bulles est détecté par PAS, par contre les défauts négatifs disparaissent dès 750°C. On peut proposer que le défaut négatif déterminé par PAS est le défaut E'.

III. Effet de l'interface SiO₂/Si

Dans le cas du Xe et du Kr, nous avons montré que la forme des bulles est influencée par l'interface SiO₂/Si: une forme sphérique ou quasi-sphérique des bulles si l'interface SiO₂/Si est proche de la bande des bulles et une forme plus aléatoire des bulles si l'interface SiO₂/Si est loin la bande des bulles. La différence du module de Young entre le SiO₂ et Si ne permet pas d'expliquer cette différence.

B Etude de l'évolution de la constante diélectrique k du SiO_2

Le développement d'un modèle de la fonction diélectrique des spectres de réflectance IR ainsi que les mesures électriques ($C(V)$) de l'oxyde de silicium implanté Kr (220KeV, $5 \times 10^{16} \text{Xe/cm}^2$) et Xe (300KeV, $5 \times 10^{16} \text{Xe/cm}^2$) ont permis de suivre l'évolution de la constante diélectrique k . Les principaux résultats obtenus se résument ainsi :

1. Après implantation du Kr dans le SiO_2 :

- ✓ La constante diélectrique k peut être réduite jusqu'à une valeur de 2.8,
- ✓ Avec le recuit thermique, k évolue avec la température,
- ✓ A 1100°C , k retrouve la valeur de l'échantillon référence (SiO_2 non implanté $k \approx 3.9$).

2. Après implantation du Xe dans le SiO_2

- ✓ k peut être réduite à une valeur entre 1.8 et 2.5,
- ✓ k reste stable jusqu'à 400°C ,
- ✓ A 1100°C , k reste bien inférieure à la valeur de l'échantillon référence: 3.1-3.4.

De ces principaux résultats, nous pouvons dire que l'implantation du Xe, reste avantageuse par rapport à celle du Kr, à cause que la valeur de la constante diélectrique qui est plus faible. Même à des recuits à 1100°C , k ne revient pas à la valeur de la référence contrairement au cas du Kr.

Ces résultats nous ont permis de conclure que la diminution de la constante diélectrique est dû principalement à la contribution de:

- la diminution de la polarisabilité prouvée par la rupture des liaisons Si-O sous la présence des défauts chargés négativement E' .
- La présence de la porosité où un faible taux de porosité (9% à 13%) et absence des défauts négatifs dans l'oxyde de silicium, fait diminuer k jusqu'à 3.1 à 3.4.

Les résultats obtenus ici sont meilleurs que ceux rapportés par [1] qui obtenait une diminution de 10% de k .

Perspectives

Comme complément de ce travail, il est intéressant de chercher une explication qui soit convaincante de la distribution homogène du Kr et des bulles dans le SiO₂, en réalisant des implantations dans différentes conditions (flux, température d'implantation). Il faudrait également établir un modèle qui étudie l'effet de l'interface sur la forme des bulles, ainsi que le mécanisme de croissance des bulles observées par microscopie électronique pour le cas de l'oxyde de silicium implanté Xe au cours des traitements thermiques par le développement d'un modèle théorique adéquat. Une étude supplémentaire s'avère nécessaires pour statuer définitivement les défauts existants.

[1]"Method for reduced capacitance interconnect system using gaseous implants into the ILD" United States Patent 2002090791 (A1)

Étude de l'oxyde de silicium implanté Krypton ou Xénon: Évolution de la constante diélectrique

Résumé : Ce travail de thèse consiste en une étude approfondie du comportement de l'oxyde de silicium implanté Kr ou Xe pour son application comme matériau à faible constante diélectrique. Deux volets sont examinés: une étude structurale par l'utilisation de plusieurs techniques (RBS, PL, MET et PAS) et une étude de la variation de la constante diélectrique par utilisation de la spectroscopie IR avec le développement d'un modèle de la fonction diélectrique et des mesures C(V).

Pour la caractérisation structurale, les principaux résultats confirment pour le cas du Kr, une distribution homogène de ce dernier jusqu'à 400°C. Pour le cas du Xe, le profil de distribution en profondeur de Xe est quasi-gaussien. Le Xe reste stable dans le SiO₂ jusqu'à 900°C et désorbe à 1100°C et les bulles se transforment en cavités. Les bulles sont formées au niveau du pic des lacunes ($R_{p(lacunes)}$). Alors qu'en l'absence des bulles, le Xe se localise à la profondeur de fin de parcours du Xe (R_{pXe}) calculée par SRIM. On note aussi la présence de défauts chargés négativement et des défauts paramagnétiques E'. Ces défauts négatifs disparaissent après un recuit à 750°C. La forme des bulles, pour les deux cas Xe et Kr, est influencée par la position de l'interface SiO₂/Si; sans doute à cause de la différence des modules d'Young des deux matrices.

L'IR et les mesures C(V) ont permis de montrer que l'implantation des deux gaz fait diminuer la valeur de la constante diélectrique jusqu'à 2.8 pour le cas Kr et entre 1.8 et 2.4 pour le cas Xe. La cohérence des résultats obtenus par les deux techniques montrent bien que ces deux gaz rares peuvent être utilisés pour la réalisation de SiO₂ de faible constante diélectrique avec un impact plus important quand le Xe est utilisé.

Cette étude a permis aussi de montrer la contribution de la polarisabilité et de la porosité sur la réduction de la valeur de la constante diélectrique du SiO₂ implanté.

Mots clés : Low k, SiO₂, Kr, Xe, Implantation ionique, Porosité, Fonction diélectrique.

Study of Silica implanted Krypton or Xenon: Evolution of dielectric constant

Summary : This thesis aims to get a deep insight of Kr and Xe-implanted amorphous SiO₂ for its possible application as low-k material. This work is divided in two parts: Two sides are examined: a structural study by using several techniques (RBS, PL, MET et PAS) and investigation of the evolution of the dielectric constant by using IR spectroscopy with a dielectric function model developing and C-V measurements.

From structural characterization, our main results confirm, in the case of Kr implantation, an homogeneous distribution for temperature up to 400°C. For Xe, the distribution profile is quasi-gaussian. Xe remains stable in SiO₂ then desorbs completely at 1100°C. We demonstrated that Xe-bubbles are located at the projected range of vacancies (RPV) as simulated by SRIM. However, we also showed that if Xe dose is not higher enough to induce bubbles, Xe is located at RP. Such a behavior helps understanding the formation of Xe-bubbles in SiO₂.

We reported the presence of negative defects charge and the paramagnetic defects E'. These defects disappear after 750°C annealing. The shape of bubbles induced by both Kr and Xe is SiO₂/Si interface dependent. They are spherically shaped when interface is closed and quite irregular when this one is far. Differences in Young Modulus of Si and SiO₂ can probably explain such a behavior.

IR and C-V measurements show that Xe and Kr implantation result in decreasing the dielectric constant value down to 2.8 in the Kr case and in the range 1.8-2.4 in the Xe case. The good agreement between k values provided by IR and C-V measurements clearly validates the fact that Kr or Xe-implantation in SiO₂ is a powerful approach to building low-k dielectrics. With Xe leading to a higher decrease. This study has also pointed out the contribution of both the polarisability and the porosity in the reduction of the dielectric constant of the implanted SiO₂.

Keywords : Low k, SiO₂, Kr, Xe, Ionic implantation, Porosity, Dielectric function.