

ETUDE DE FILMS MINCES DE SiO_x

Introduction

Ce chapitre est destiné à exposer les principaux résultats de la caractérisation des films minces d'oxyde de silicium élaborés en pulvérisation cathodique magnétron en conditions réactives. Comme dans le chapitre précédent, plusieurs procédés de pulvérisation cathodique réactive seront utilisés pour étudier leurs impacts sur les caractéristiques des films de SiO_x. Le but final sera de trouver les conditions de dépôt pour élaborer des couches minces de SiO_x ayant les meilleures caractéristiques pour créer des multicouches antireflets, soit trouver un indice de réfraction le plus faible possible.

La première partie a pour objectif de rappeler certains travaux marquants des couches minces de SiO_x permettant de mieux appréhender les différentes caractéristiques et propriétés obtenues de ces films.

Dans la deuxième partie, les différentes couches minces de SiO_x seront élaborées en procédé conventionnel (CP) par pulvérisation cathodique réactive. L'étude fera état des différentes caractéristiques et propriétés de ces couches suivant leurs conditions d'élaboration.

Dans la troisième partie, les couches de SiO_x seront élaborées par pulvérisation cathodique réactive en procédé gaz pulsé (RGPP). Leurs caractéristiques et propriétés optiques seront étudiées. D'après les résultats obtenus sur les films minces de SiN_y, cette méthode ne sera probablement pas idéale pour diminuer l'indice de réfraction des films de SiO_x.

En revanche, la pulvérisation cathodique réactive sous incidence oblique, notée GLAD, sera étudiée dans l'objectif de réduire l'indice de réfraction des couches minces de SiO_x. La quatrième partie sera consacrée à l'étude de ces couches suivant deux techniques GLAD.

La dernière partie fera l'objet d'une étude structurale théorique du SiO₂ pour mieux appréhender les propriétés des couches minces de SiO_x à l'échelle nanométrique. Différentes simulations numériques seront effectuées pour mieux comprendre les résultats expérimentaux obtenus.

1. Etude bibliographique des films minces de SiO₂

L'oxyde de silicium à l'état naturel est appelé communément silice. Sa composition chimique est le dioxyde de silicium (SiO₂). Il est connu depuis l'antiquité et existe sous différentes formes cristallines ou amorphes ou à l'état combiné dans les silicates. La silice fait partie d'une des familles les plus complexes et abondantes de matériaux, existant dans de nombreux minéraux à l'état naturel mais également couramment synthétisé dans l'industrie.

- Structure du SiO₂ :

L'unité structurelle de base de la silice est un atome de silicium entouré de quatre atomes d'oxygène constituant les sommets d'un tétraèdre (Figure 3.1).

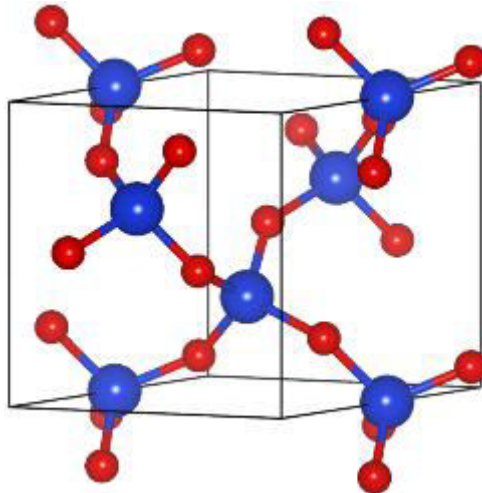


Figure 3.1 : Motif de base du SiO₂.

La silice est constituée d'un arrangement de tétraèdres de SiO₄ reliés entre eux par l'intermédiaire des sommets "oxygènes". Le SiO₂ possède plusieurs formes cristallines en plus de ses formes amorphes représentées dans la figure 3.2. Les paramètres de maille des structures les plus basiques du SiO₂ sont répertoriés dans le tableau 3.1.

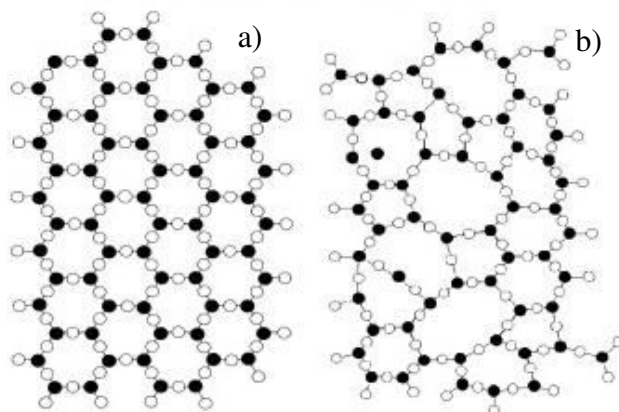


Figure 3.2 : Représentation schématique d'une structure du SiO₂ a) cristalline et b) amorphe.

| SiO ₂ | Paramètre de maille (nm) | | liaison Si-O-Si | |
|------------------|--------------------------|-------|-----------------|---------------|
| | a | c | Angle (°) | Longueur (nm) |
| α-quartz | 0,491 | 0,541 | 144 | 0,1610 |
| β-quartz | 0,49 | 0,545 | 146,9 | 0,1616 |
| amorphe | X | X | 120-180 | 0,162 |

Tableau 3.1 : Paramètres de maille des différentes structures de la silice [92].

- Propriétés du SiO₂ :

Les propriétés du SiO₂ sont complémentaires de celles du Si₃N₄. La silice possédant une densité plus faible que le nitrure de silicium, elle engendre des contraintes mécaniques plus faibles mais elle constitue une mauvaise barrière de diffusion des ions et dopants [1]. En revanche, la résistivité (de l'ordre de 10¹⁵ à 10¹⁶ Ω.cm) et la constante diélectrique élevée (environ 8) de la silice lui confèrent de meilleures propriétés isolantes [76,93]. Comme le Si₃N₄, le SiO₂ est transparent dans les longueurs d'onde du visible mais il possède un faible indice de réfraction de l'ordre de 1,46 pour une longueur d'onde de 633 nm [69,76,94]. Ce matériau apparaît donc tout naturellement comme un bon candidat, associé au SiN_y, pour réaliser des multicouches antireflets à performances optiques élevées.

2. Elaboration et caractérisation des films SiO_x en mode conventionnel

Deux séries ont été réalisées en pulvérisation cathodique magnétron par procédé conventionnel pour étudier le comportement des propriétés des films minces de SiO_x suivant leurs conditions de dépôt. Le but étant de trouver les paramètres pour lesquelles le film de SiO_x aura l'indice de réfraction le plus faible possible tout en restant transparent dans les longueurs d'onde du visible.

2.1. Procédés d'élaboration

Comme dans le chapitre précédent, l'indice de réfraction est déterminé par la méthode de Swanepoel [40,41]. Le temps de dépôt des échantillons a donc été calculé pour que leurs épaisseurs soient de l'ordre de 700 nm. Les différents dépôts ont été réalisés sur silicium pour déterminer les caractéristiques fondamentales (composition et morphologie) des couches minces obtenues et sur saphir pour les caractéristiques fonctionnelles (propriétés optiques). Le choix s'est porté sur le saphir car il est transparent dans le visible et son indice de réfraction est de 1,76 à 633 nm. La silice ayant un indice de réfraction d'environ 1,46 à 633nm, le saphir est le substrat idéal pour calculer l'indice de réfraction grâce à la méthode de Swanepoel.

2.1.1. Paramètres de dépôt

Deux séries ont été réalisées par pulvérisation cathodique réactive en procédé CP. Elles ont été élaborées à une puissance de 50 W et un débit d'argon constant de $Q_{Ar} = 3$ sccm. Dans la série 1, le débit d'oxygène varie de 0,5 à 2 sccm et la pression totale varie de 0,78 à 0,95 Pa. Dans la série 2, un débit d'azote constant de $Q_{N_2} = 1$ sccm est injecté dans l'enceinte de pulvérisation et le débit d'oxygène varie de 0,2 à 2 sccm et la pression totale varie de 0,88 à 1,15 Pa. Cette série a été réalisée pour savoir s'il était possible d'élaborer des films d'oxynitrides de silicium en procédé CP.

2.1.2. Vitesses de dépôt

L'influence du débit d'oxygène sur la vitesse de dépôt des films de SiO_x est exposée sur la figure 3.3. La vitesse de dépôt est déterminée grâce à des mesures au profilomètre. Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type de toutes ces mesures réalisées (mesures décrites dans le chap. I, § 3.2.1). La vitesse de dépôt du silicium dans ces conditions de pulvérisation dans une atmosphère non réactive, sans azote, est de l'ordre de 560 nm.h⁻¹. Ceci correspond au régime de pulvérisation élémentaire (RPE) où seuls les atomes de silicium sont expulsés de la cible pour atteindre le substrat. Dès l'instant où l'oxygène est introduit dans l'enceinte, la vitesse de dépôt chute brutalement (environ 2 fois plus lente). Cette forte diminution de la vitesse de dépôt correspond au passage du régime de pulvérisation élémentaire (RPE) au régime de pulvérisation de composé (RPC) où la pollution de la cible par l'oxygène provoque cette diminution. Ensuite, quelle que soit la série, l'augmentation de ce débit d'oxygène ne diminue que légèrement la vitesse de dépôt de 300 nm.h⁻¹ à 250 nm.h⁻¹. En revanche l'introduction d'azote, en même temps que l'oxygène, n'influe pas sur la vitesse de dépôt. L'oxygène étant plus réactif que l'azote vis à vis du silicium, l'introduction même en très faible quantité provoque une pollution par l'oxygène quasiment totale de la cible de silicium.

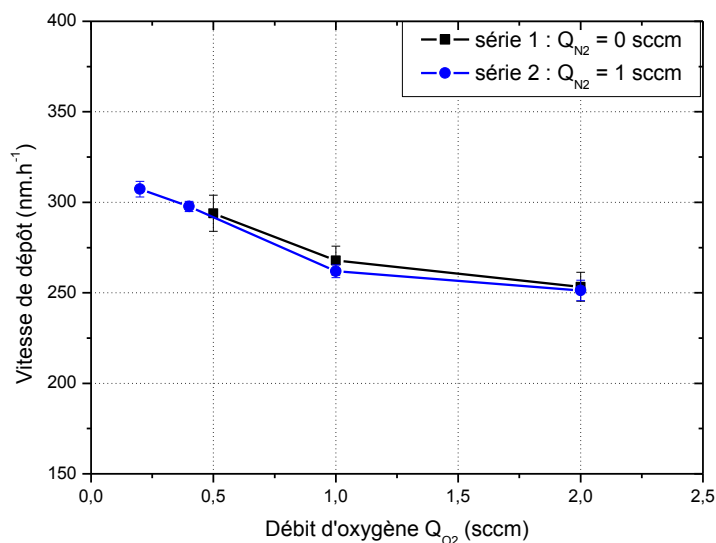


Figure 3.3 : Evolution de la vitesse de dépôt des séries 1 et 2 en fonction du débit d'oxygène introduit dans l'enceinte de pulvérisation.

2.2. Composition, morphologie et propriétés optiques

2.2.1. Composition chimique

Les compositions chimiques des films des séries 1 et 2, représentées sur la figure 3.4, sont obtenues à partir de mesures EDS. Les barres d'erreur correspondent au plus grand écart des mesures réalisées sur différents échantillons ayant les mêmes conditions de dépôt. La composition chimique des films d'oxyde de silicium (séries 1 et 2) reste identique. Les pourcentages atomiques de silicium et d'oxygène sont respectivement de 30 et 70 %. La composition chimique des films de SiO_x est proche de la stœchiométrie du SiO₂ (33,3 % at. de silicium et 66,7% at. d'oxygène), mais les échantillons expérimentaux ont tous tendance à être sur-stœchiométriques en oxygène. En pulvérisation cathodique réactive conventionnelle, l'introduction d'un débit d'oxygène même le plus faible possible ($Q_{O_2} = 0,2$ sccm) avec de l'azote ($Q_{N_2} = 1$ sccm) ne permet pas de former des films d'oxynitrides de silicium. Ils deviennent des films de SiO_x, avec $x \geq 2$. Cela provient du fait que l'oxygène est beaucoup plus réactif que l'azote vis-à-vis du silicium.

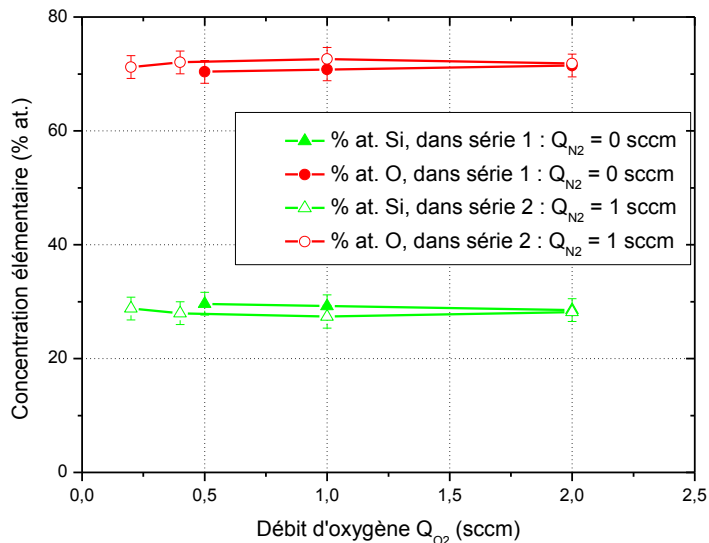
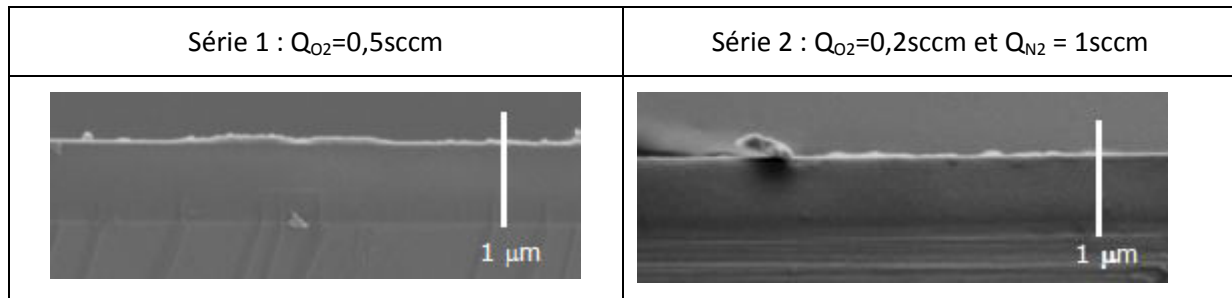


Figure 3.4 : Evolution de la composition chimique des séries 1 et 2 en fonction du débit d'oxygène.

2.2.2. Morphologie : MEB

Les morphologies des couches minces déposées sur silicium sont observées par microscopie électronique à balayage. Le tableau 3.2 représente deux fractographies transverses de la série 1 et 2. Le film de SiO_x de la série 1 et de la série 2 semble dense et non poreux.

Tableau 3.2 : Micrographies MEB, vues en coupe des films de SiO_x des séries 1 et 2, déposés sur silicium.

2.2.3. Propriétés optiques

La figure 3.5 montre les spectres de transmission des films minces des séries 1 et 2 sur substrat en saphir en fonction de la longueur d'onde. Il apparaît que le substrat de saphir possède une transmission plus faible (85 % dans le visible) que le quartz (92 % dans le visible). Ceci est dû à sa composition chimique (Al₂O₃) et à sa structure, lui permettant d'avoir un indice de réfraction important $n_{633} = 1,78$ tout en restant transparent dans le visible. Les spectres de transmission des films des séries 1 et 2 sont semblables. La diminution de quelques pourcents des franges d'interférence minimum (T_m) des échantillons expérimentaux comparés au substrat est due à une légère absorption de celui-ci. La méthode de Tauc [47] permet de calculer la band gap optique grâce au spectre de transmission du matériau et plus précisément dans la zone de longueur d'onde proche du seuil d'absorption. Le seuil d'absorption des films de SiO_x n'apparaissant pas, la band gap optique ne peut pas être déterminée. Les spectres de transmission permettent seulement de dire que la band gap optique des échantillons de SiO_x est supérieure à 6,5 eV donc supérieure aux films de SiN_y.

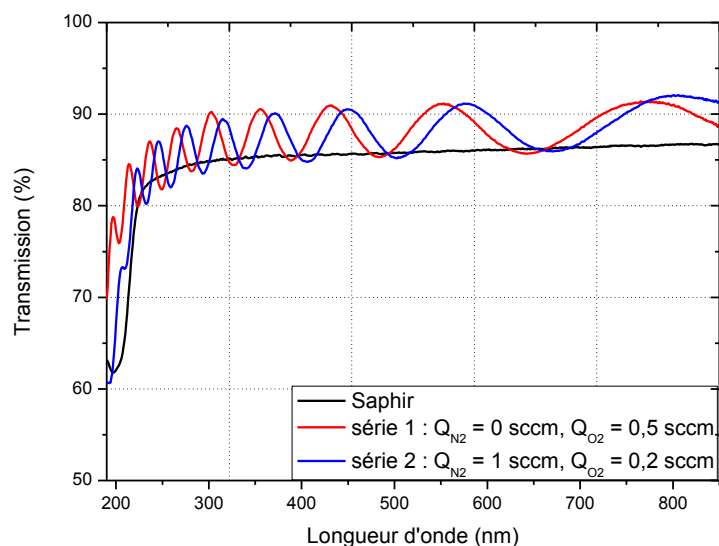


Figure 3.5 : Spectres de transmission d'un échantillon des séries 1 et 2 en fonction de la longueur d'onde dans le visible.

L'indice de réfraction est déterminé par la méthode de Swanepoel. Les barres d'erreur ont été déterminées suite à des tests sur divers échantillons avec différents "fit" de calcul (cf. chap. I, § 3.3.2) Les indices de réfraction des échantillons expérimentaux de SiO_x sont tous équivalents à celui du SiO₂ (soit 1,46 à 633 nm), quelles que soient les conditions de dépôt comme observé dans la figure 3.6.

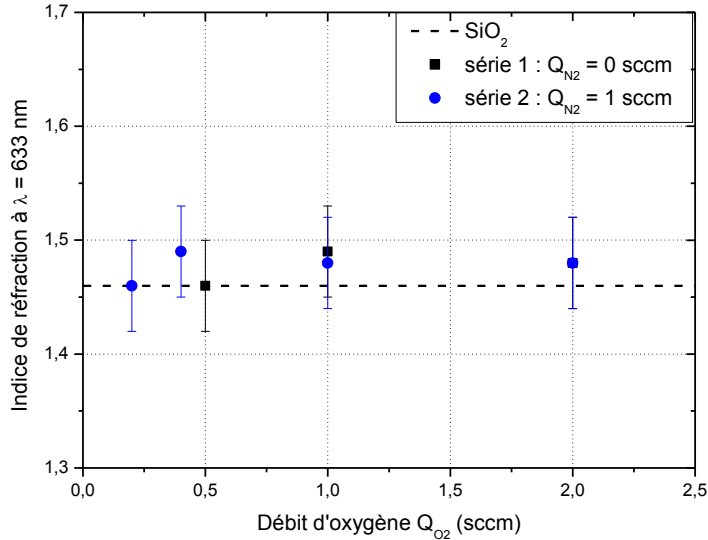


Figure 3.6 : Indice de réfraction à 633 nm des séries 1 et 2 en fonction du débit d'oxygène.

En conclusion, lors d'une pulvérisation cathodique réactive conventionnelle, dès que de l'oxygène est introduit dans l'enceinte de pulvérisation (avec ou sans azote), les films minces élaborés deviennent des films de SiO_x avec des propriétés optiques similaires à celles du SiO₂.

3. Elaboration et caractérisation des films SiO_x en mode gaz pulsé

Après avoir vu les caractéristiques des couches minces de SiO_x obtenues en procédé conventionnel, d'autres séries ont été réalisées en pulvérisation cathodique magnétron en procédé RGPP pour essayer de changer leurs propriétés. Le but est donc d'étudier le comportement des propriétés optiques des films minces de SiO_x suivant leurs conditions de dépôt en procédé RGPP.

3.1. Procédés d'élaboration

Comme précédemment, les différents dépôts ont été réalisés sur silicium et sur saphir avec une épaisseur d'environ 700 nm. Tous les échantillons élaborés en procédé RGPP ont été réalisés avec un signal de forme exponentielle en faisant varier les différents paramètres de dépôt comme représenté dans la figure 3.7. Le choix d'utiliser le signal exponentiel a été effectué après quelques

recherches et réflexions car c'est le signal le plus polyvalent. En effet, il permet de choisir de nombreux créneaux d'introduction de gaz réactif compris entre le créneau carré et triangulaire en changeant simplement l'un de ses paramètres, en particulier τ_{mou} et τ_{des} .

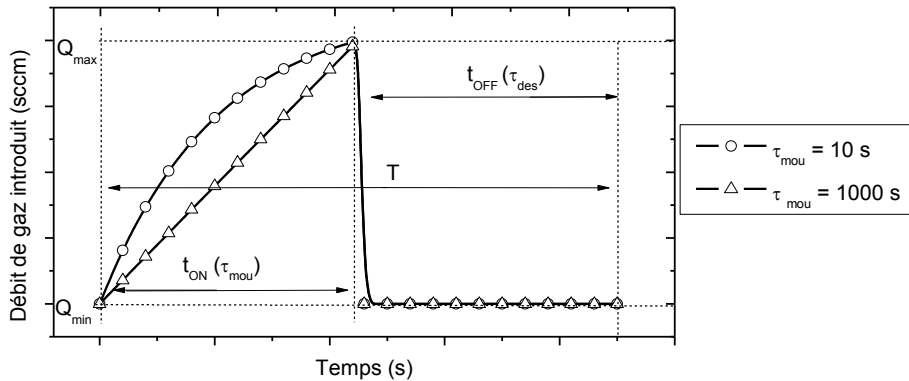


Figure 3.7 : Forme du signal exponentiel utilisé en procédé RGPP pour les échantillons de SiO_x.

Le signal exponentiel possédant plusieurs paramètres, il faut choisir sa période (T) avec le temps d'injection (t_{ON}) et le temps de coupure (t_{OFF}) puis les temps d'augmentation et de diminution du débit de gaz (τ_{mou} et τ_{des}) et enfin les débits minimum et maximum de gaz injecté (Q_{min} et Q_{max}). Pour les différentes séries, les paramètres inchangés sont la période $T = 45 \text{ s}$ et le temps de descente $\tau_{\text{des}} = 0,1 \text{ s}$, L'influence des autres paramètres a donc été étudiée.

3.1.1. Paramètres de dépôt

Dans les deux séries RGPP, l'étude est réalisée selon la durée d'injection du gaz introduit (t_{ON}) dans l'enceinte de pulvérisation et suivant le temps τ_{mou} (cf. figure 3.7). Les échantillons ont été élaborés avec une puissance de 50 W et un débit d'argon constant de $Q_{\text{Ar}} = 3 \text{ sccm}$. Les différents paramètres du signal exponentiel utilisé sont résumés dans le tableau 3.3. Les débitmètres des gaz réactifs permettent d'injecter un débit minimal de 0,2 sccm. Sachant que pour la pulvérisation CP, les échantillons sont complètement oxydés avec ce débit d'oxygène, le débit minimal d'oxygène ($Q_{\text{O}_2, \text{min}}$) en RGPP sera égal à 0 sccm. Les différents résultats élaborés en procédé RGPP seront représentés suivant la quantité d'oxygène introduite ($Q^{\text{té}}(\text{O}_2)$) dans l'enceinte de pulvérisation par période (T) calculée à partir de l'équation I-6 (cf. chapitre I.2.4).

| Nom | Paramètres temporels (s) | | Débit oxygène (sccm) |
|--------|---|---|--|
| CP | | | Q_{O_2} constant |
| RGPP 1 | $T = 45$ $t_{\text{ON}} = 20, 30 \text{ et } 40$ | $\tau_{\text{mou}} = 10$ $\tau_{\text{des}} = 0,1$ | $Q_{\text{O}_2, \text{max}} = 1$ $Q_{\text{O}_2, \text{min}} = 0$ |
| RGPP 2 | $T = 45$ $t_{\text{ON}} = 30 \text{ et } 40$ | $\tau_{\text{mou}} = 1000$ $\tau_{\text{des}} = 0,1$ | $Q_{\text{O}_2, \text{max}} = 1$ $Q_{\text{O}_2, \text{min}} = 0$ |

Tableau 3.3 : Paramètres du signal exponentiel pour les différents échantillons de SiO_x réalisés selon les procédés RGPP et comparés au procédé conventionnel.

3.1.2. Vitesse de dépôt

La figure 3.8 montre la vitesse de dépôt des films élaborés en procédé RGPP et CP en fonction de la quantité d'oxygène injectée par période dans l'enceinte de pulvérisation. Pour les deux séries RGPP, la vitesse de dépôt diminue lorsque la quantité d'oxygène introduite dans l'enceinte de pulvérisation augmente. En revanche, pour le procédé conventionnel, la vitesse de dépôt reste approximativement similaire (environ 280 nm.h⁻¹) quelle que soit la quantité d'oxygène introduite dans l'enceinte. Comme observé dans la partie 2.1.2, en procédé conventionnel, le régime de pulvérisation de composé (RPC) et la pollution complète de la cible pour les films d'oxyde de silicium est très rapide et nécessite peu d'oxygène. Cependant, pour les séries RGPP, l'augmentation de la vitesse de dépôt provient de la dépollution de la cible pendant la durée t_{OFF} car $Q_{O_2, min}$ est égale à 0 sccm. Si la durée t_{OFF} est assez importante, il est donc possible de passer du régime RPC au régime RPE (pulvérisation élémentaire) permettant l'augmentation de la vitesse de dépôt des films de SiO_x. En revanche, avec le passage du régime RPC en régime RPE, il est fort probable que les échantillons élaborés en RGPP soient formés de multicouches SiO_x/Si.

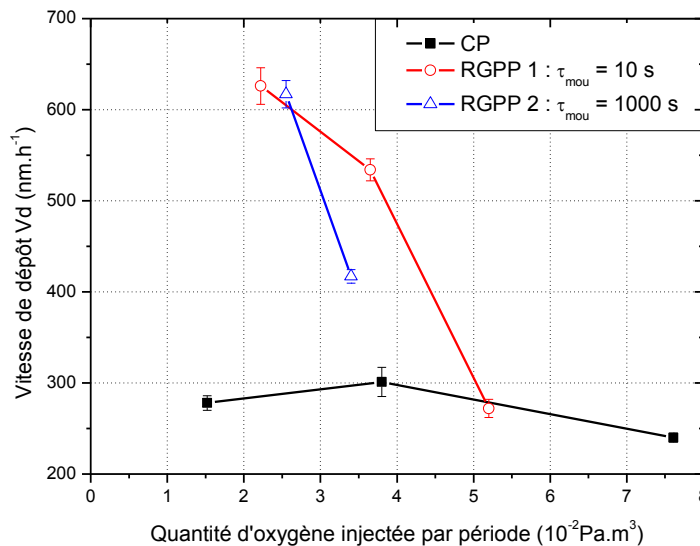


Figure 3.8 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la quantité d'oxygène injectée dans l'enceinte de pulvérisation pour les différents procédés RGPP et CP.

3.2. Composition et propriétés optiques

3.2.1. Composition chimique

La composition chimique des échantillons de SiO_x élaborés par procédés RGPP et CP en fonction de la quantité d'oxygène injectée dans l'enceinte de pulvérisation est représentée dans la figure 3.9. La composition chimique des films élaborés en RGPP ayant une quantité d'oxygène supérieure à $3,4 \times 10^{-2}$ Pa.m³ est similaire à celle des films élaborés en CP avec une teneur en

silicium égale à 29 % at. et une teneur en oxygène de 71 % at. Ces différents films ont tous tendance à être sur-stœchiométriques en oxygène. En revanche, les films élaborés en RGPP ayant une quantité d'oxygène inférieure à $3,4 \times 10^{-2} \text{ Pa.m}^3$ sont sous-stœchiométriques en oxygène avec une teneur en oxygène variant de 58 à 50 % at. Au vu de ces résultats, il apparait que le procédé RGPP permet d'élaborer des films avec une stœchiométrie proche de celle du SiO₂ avec une vitesse de dépôt plus rapide que celle du procédé conventionnel (pour $Q^{te}(\text{O}_2)$ entre $3,4$ et $3,7 \times 10^{-2} \text{ Pa.m}^3$). Pour ces films, la durée de dépôt en régime de pulvérisation élémentaire (RPE) est donc soit très faible soit inexistante. Cependant, pour les films RGPP ayant une quantité d'oxygène inférieure à $3,4 \times 10^{-2} \text{ Pa.m}^3$, la durée du régime RPE est plus importante, formant probablement des multicouches SiO_x/Si.

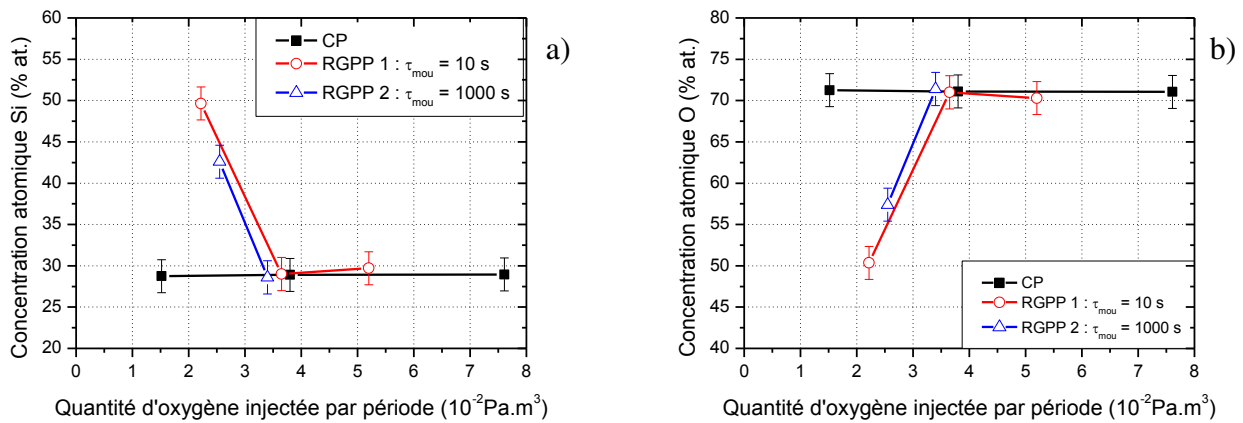


Figure 3.9 : Evolution des concentrations atomiques a) en silicium et b) en oxygène en fonction de la quantité d'oxygène injectée dans l'enceinte de pulvérisation selon différents procédés RGPP et CP.

3.2.2. Propriétés optiques

La figure 3.10 représente la transmission moyenne à 633 nm des différents films élaborés en procédés RGPP et CP en fonction de la quantité d'oxygène introduite dans l'enceinte de pulvérisation. Les échantillons de SiO_x élaborés en RGPP ayant une quantité d'oxygène inférieure à $3,4 \times 10^{-2} \text{ Pa.m}^3$ sont quasiment opaques dans le visible. Leurs indices de réfraction ne peuvent donc plus être calculés par la méthode de Swanepoel (cf. chap. I, § 3.3.1). Pour les autres films élaborés en RGPP, la transmission reste similaire à ceux élaborés en CP soit 88 %. L'indice de réfraction à 633 nm de ces films est représenté dans la figure 3.11. Les résultats sont semblables à ceux du SiO₂ ($n_{633} = 1,46$). Les propriétés optiques des films minces élaborés en pulvérisation cathodique réactive RGPP sont soit similaires à celles du SiO₂ soit les films ne sont pas assez transparents pour déterminer leurs indices optiques par la méthode de Swanepoel.

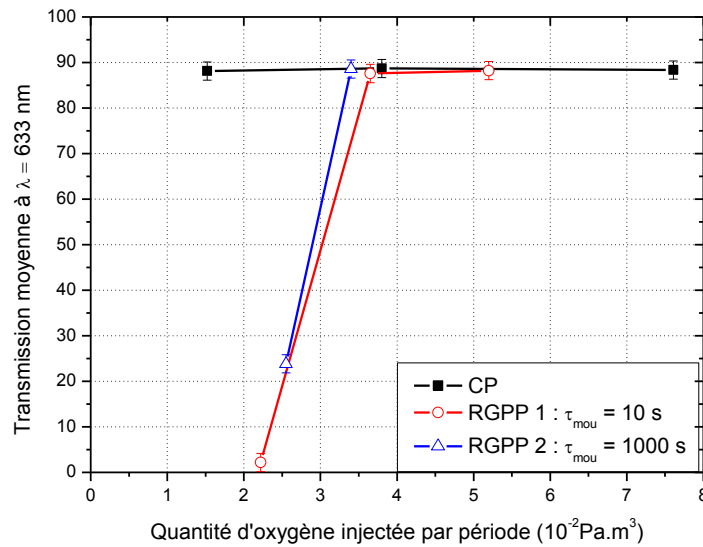


Figure 3.10 : Transmission moyenne à 633 nm en fonction de la quantité d'oxygène injectée dans l'enceinte de pulvérisation selon différents procédés RGPP et CP.

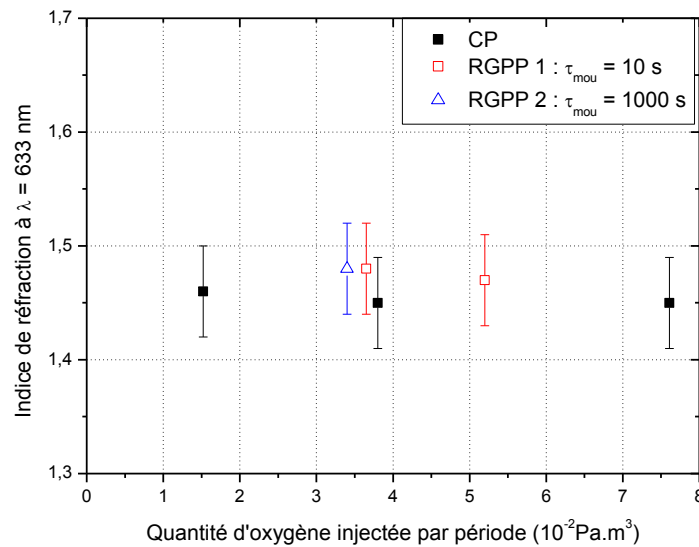


Figure 3.11 : Indice de réfraction à 633 nm en fonction de la quantité d'oxygène injectée dans l'enceinte de pulvérisation selon différents procédés RGPP et CP.

En conclusion, la pulvérisation cathodique réactive en procédé RGPP permet d'élaborer des films avec des propriétés optiques similaires à celles du SiO₂ avec une vitesse de dépôt plus importante que la pulvérisation réactive en procédé conventionnel. En revanche, si la quantité d'oxygène introduite dans l'enceinte est trop faible, la teneur en silicium des films augmente ; ce qui est sûrement dû à la formation de multicouches SiO_x/Si. Ainsi, il est probable que ce procédé RGPP soit excellent pour réaliser des films d'oxynitride de silicium. Si un débit d'azote est introduit en

continu ou pendant le temps t_{OFF} du débit d'oxygène, il est réaliste de penser que le film sera formé de multicouches SiO_x/SiN_y. De plus, des travaux ont été publiés, montrant la possibilité d'élaborer des films minces d'oxynitrides selon le procédé RGPP avec un signal rectangulaire [23].

4. Elaboration et caractérisation des films SiO_x par la technique GLAD

Après avoir examiné les caractéristiques des couches minces de SiO_x obtenues en procédé RGPP, d'autres échantillons ont été réalisés en pulvérisation cathodique magnétron en procédé conventionnel par la technique GLAD. Le but est d'étudier l'incidence de cette technique sur les caractéristiques optiques des films minces de SiO_x, pour essayer de diminuer leur indice de réfraction.

4.1. Procédés d'élaboration

Les différents dépôts ont été réalisés sur silicium, sur saphir et sur quartz avec une épaisseur d'environ 700 nm ou plus. Les échantillons ont été élaborés sur quartz pour confirmer la valeur de l'indice de réfraction déterminé sur saphir. Sachant que la pulvérisation cathodique par technique GLAD permet d'incliner le substrat par rapport à la cible, comme observé dans le chapitre I, § 1.3, les couches minces élaborées devraient être colonnaires et poreuses donc avec un indice de réfraction plus faible. En effet, d'après les travaux de Xi et al. [95,96], il est possible d'élaborer des couches minces de SiO_x à très bas indice de réfraction. Dans leurs travaux, les films préparés par évaporation en inclinant le substrat de 85°, les auteurs élaborent un film de SiO_x très poreux avec un angle β de colonnes de 45° et un indice de réfraction de 1,08.

4.1.1. Paramètres de dépôt

Comme pour le chapitre II, § 4.1.1, dans un premier temps, deux séries de SiO_x ont été élaborées par les techniques GLAD : une série par la technique GLAD classique et l'autre par la technique GLAD Moteur. Les propriétés optiques des couches minces de SiO_x en pulvérisation réactive conventionnelle étant indépendants de Q_{O_2} , les conditions de pulvérisation seront les mêmes que celles utilisées pour les films de SiN_y (sauf Q_{N_2} remplacé par Q_{O_2}) soit : $P = 50$ W, $Q_{Ar} = 3$ sccm, $Q_{O_2} = 0,5$ sccm. Différents angles d'inclinaison ont été testés pour élaborer des couches minces de SiO_x suivant ces deux techniques GLAD. Leurs caractéristiques sont présentées dans les paragraphes suivants.

4.2. Vitesse de dépôt, composition, morphologie et propriétés optiques

4.2.1. Comparaison GLAD classique et GLAD Moteur

- Vitesse de dépôt

La figure 3.12 représente la vitesse de dépôt des différents films élaborés par les deux techniques GLAD en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat. Pour la technique GLAD classique, la vitesse de dépôt diminue de 300 nm.h^{-1} pour un angle de 0° à 150 nm.h^{-1} pour l'angle d'inclinaison le plus élevé (soit 80°). Pour un flux de vapeur équivalente, augmenter l'angle d'inclinaison du substrat va diminuer le nombre d'atomes reçus sur la surface du substrat (pour une unité de surface donnée). La diminution de la vitesse de dépôt par la technique GLAD provient donc de cette diminution du nombre d'atomes reçus ainsi que de l'effet d'ombrage. Pour la technique GLAD Moteur, la vitesse de dépôt diminue de 300 nm.h^{-1} pour un angle de 0° à 40 nm.h^{-1} pour l'angle moteur de 50° . Comme pour les films de SiN_y (cf. chap. II, § 4.1.2), la technique GLAD Moteur provoque une plus forte diminution de la vitesse de dépôt car l'angle moteur ne correspond pas à l'angle d'inclinaison réel du substrat et de ce fait le substrat ne se retrouve plus exactement en face du flux de particules. Pour ces deux techniques, l'épaisseur de la couche mince n'est plus homogène sur toute la longueur du substrat. Cette inhomogénéité en épaisseur des échantillons est due au changement de la distance cible-substrat entre les deux côtés de l'échantillon et à l'effet d'ombrage.

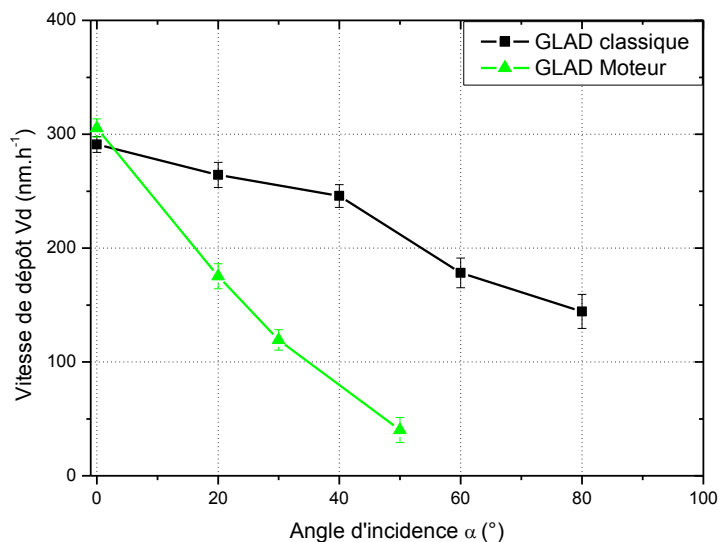


Figure 3.12 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat pour les deux techniques GLAD.

- Composition chimique

La figure 3.13 présente l'influence de l'angle d'inclinaison du substrat sur la composition chimique suivant les deux techniques GLAD. Il apparaît que les concentrations atomiques de silicium et d'oxygène restent similaires pour ces deux techniques GLAD quel que soit l'angle d'inclinaison du substrat. La teneur en silicium est de 30% at. et celle en oxygène de 70% at.

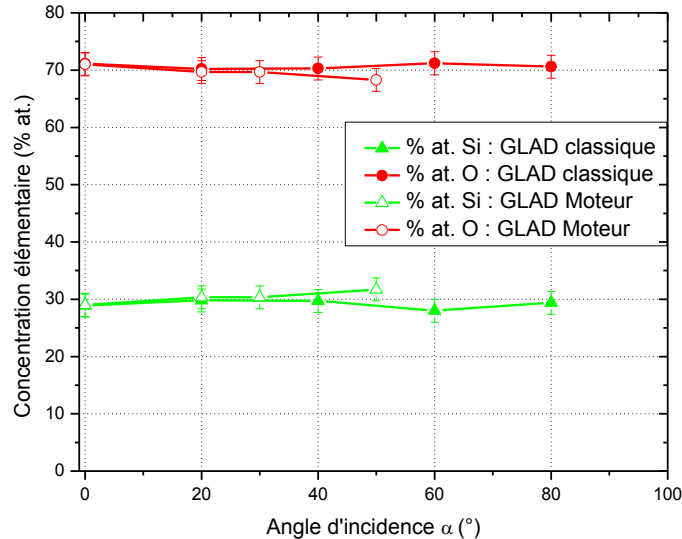


Figure 3.13 : Evolution de la concentration élémentaire de films de SiO_x en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat pour les deux techniques GLAD.

- Morphologie : MEB

Les figures du tableau 3.4 représentent un comparatif des fractographies des films de SiO_x sans angle d'inclinaison et avec l'angle d'inclinaison le plus important pour les deux techniques GLAD. Ces différentes images MEB permettent de voir la morphologie et de retrouver l'angle des colonnes formées (β) comparé à l'angle d'incidence (α) des couches minces élaborées par les deux techniques GLAD. L'image a) représente le film de SiO_x élaboré sans incliner le substrat. Il apparaît dense et sans porosité. Les deux autres images b) et c) correspondent respectivement aux films préparés suivant un angle de 80° en GLAD classique et un angle de 50° en GLAD Moteur. Ces deux images montrent une structure colonnaire et poreuse avec des angles de colonnes (β) de 25°. Comme observé dans le chapitre II, § 4.2.1, pour les films minces de SiN_y obtenus par les deux techniques GLAD, l'angle d'inclinaison du substrat le plus important par la technique GLAD classique (soit 80°) semble correspondre à un angle moteur de 50°.

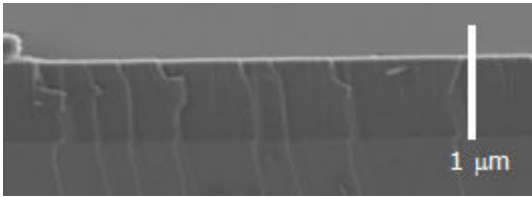
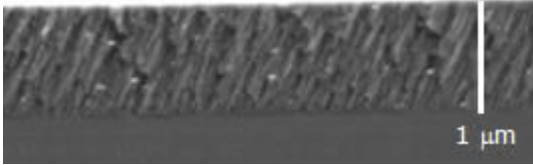
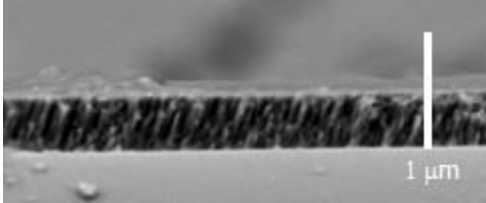
| Image MEB : série GLAD | Image MEB : série GLAD Moteur |
|---|--|
|  <p>a) $\alpha=0^\circ$</p> | |
|  <p>b) $\alpha=80^\circ / \beta=25^\circ$</p> |  <p>c) $\alpha_M=50^\circ / \beta=25^\circ$</p> |

Tableau 3.4 : Images MEB de trois échantillons de SiO_x élaborés par les deux techniques GLAD.

- Propriétés optiques

L'évolution de l'indice de réfraction à 633 nm en fonction de l'angle d'incidence d'inclinaison du substrat pour les deux techniques GLAD est représentée dans la figure 3.14. Pour les deux techniques GLAD, l'indice de réfraction des échantillons SiO_x (environ 1,48 à 633 nm) a tendance à rester similaire à l'indice de réfraction du SiO₂. Seul l'angle le plus important pour les deux techniques GLAD ($\alpha=80^\circ$ et $\alpha_M=50^\circ$) provoque une légère diminution de l'indice de réfraction (1,44 à 633 nm). Contrairement aux films minces de SiN_y (cf. chap. II, § 4.2.3), l'indice de réfraction des couches minces de SiO_x ne diminue quasiment pas quel que soit l'angle d'inclinaison du substrat.

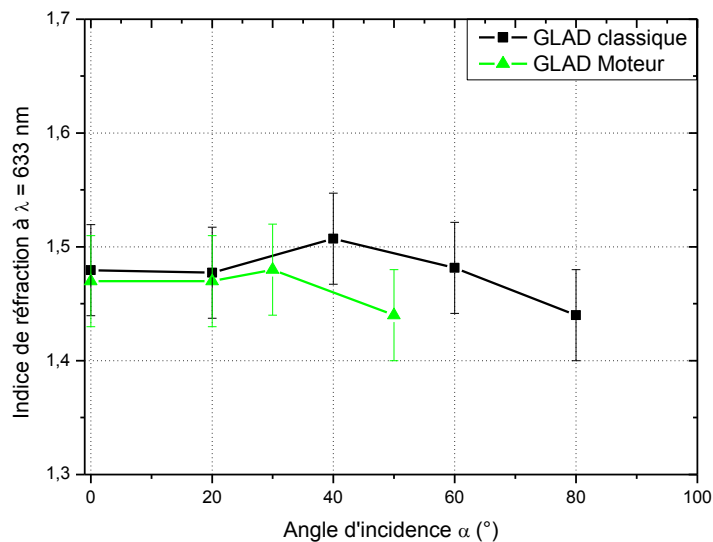


Figure 3.14 : Evolution de l'indice de réfraction à 633 nm en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat pour les deux techniques GLAD.

Même si cette étude n'a pas permis de réellement diminuer l'indice de réfraction des films de SiO_x, la comparaison des différentes caractéristiques obtenues des films de SiO_x entre les deux méthodes GLAD a mis en corrélation les deux angles $\alpha=80^\circ$ et $\alpha_M=50^\circ$ semblant donner les mêmes résultats. La technique GLAD Moteur ayant l'avantage de ne pas avoir à ouvrir l'enceinte de pulvérisation pour changer l'angle d'inclinaison ou changer d'échantillon et permettant d'obtenir des résultats similaires à la technique GLAD classique, elle sera essentielle lors de la création des multicouches.

4.2.2. GLAD Moteur suivant d'autres conditions de dépôt

Pour ces différentes séries, seule la technique GLAD Moteur avec un angle d'inclinaison de 50° a donc été retenue pour essayer de diminuer davantage l'indice de réfraction des films de SiO_x. Les propriétés les plus importantes pour élaborer des multicouches antireflets ont été déterminées comme étant la vitesse de dépôt et l'indice de réfraction. Différentes séries ont donc été effectuées suivant la technique GLAD Moteur avec un angle d'inclinaison de 50° et un débit d'argon $Q_{Ar} = 3$ sccm.

- Effet de la puissance

Pour cette série, la puissance de pulvérisation est modifiée de 50 à 260 W pour examiner son effet sur les caractéristiques des films de SiO_x élaborés par la technique GLAD. Le débit d'argon reste constant à 3 sccm et les débits d'oxygène varient de 0,5 à 1,1 sccm pour garder une pression totale de travail constante de 0,78 Pa. La tension d'autopolarisation varie de -215 V à -800 V. La figure 3.15 représente la vitesse de dépôt et l'indice de réfraction à 633 nm en fonction de la puissance de pulvérisation. Il apparaît une augmentation de la vitesse de dépôt de 42 à 384 nm.h⁻¹ pour une puissance variant de 50 à 260 W. Cette augmentation de la vitesse de dépôt est proportionnelle à la puissance appliquée. Elle est due à l'augmentation de l'énergie cinétique et du flux des ions du plasma quand la puissance croît, ce qui provoque une augmentation du taux d'atomes pulvérisés et un nombre d'atomes déposés plus important. L'indice de réfraction a tendance à diminuer avec l'augmentation de la puissance mais cette diminution reste très faible (de 1,44 à 1,39 pour le minimum).

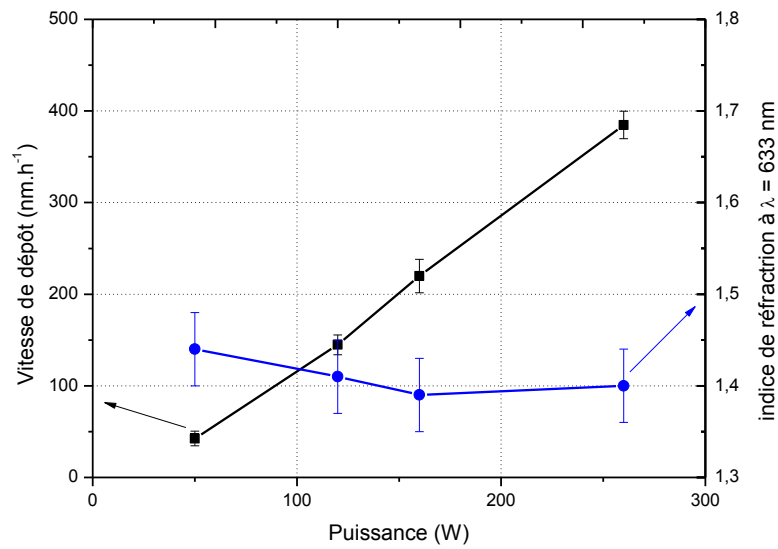


Figure 3.15 : Evolution de la vitesse de dépôt et de l'indice de réfraction à 633 nm en fonction de la puissance de pulvérisation selon la technique GLAD Moteur avec $\alpha_M = 50^\circ$.

Les figures du tableau 3.5 représentent les fractographies des films de SiO_x élaborés en GLAD Moteur avec un angle de 50° suivant différentes puissances de pulvérisation. Les images a), b), c) et d) représentent respectivement les films de SiO_x élaborés à une puissance de 50, 120, 160 et 240 W. Il apparaît sur ces quatre images une structure colonnaire et poreuse similaire quelle que soit la puissance de pulvérisation, l'angle des colonnes (β) formé restant très proche (entre 15° et 20°).

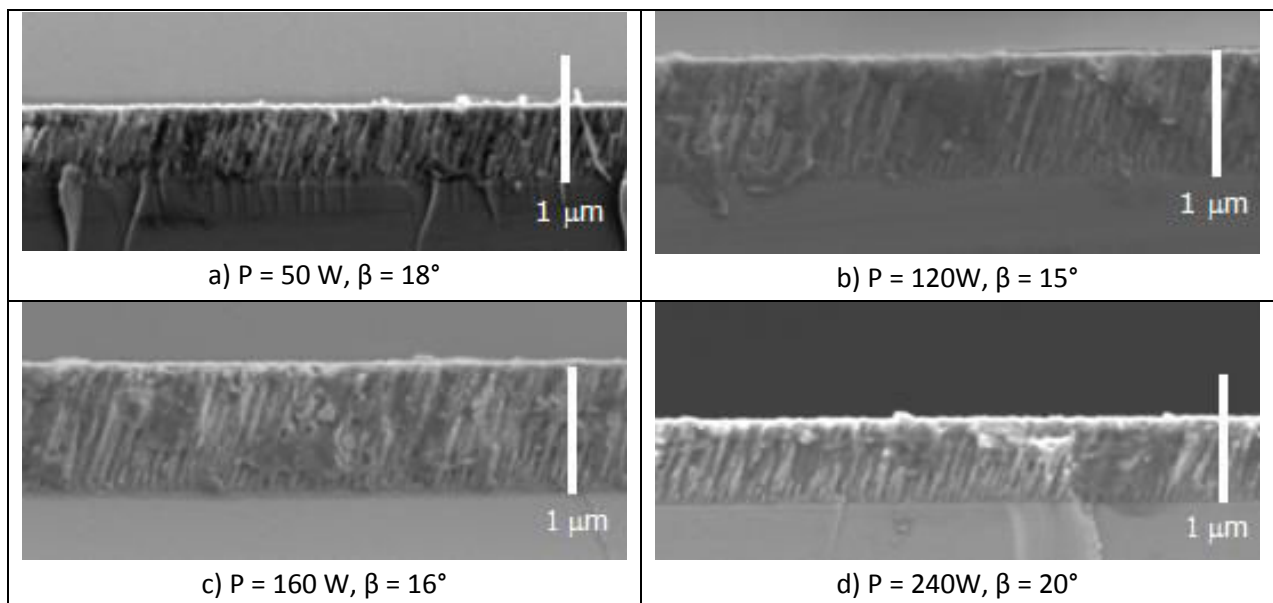


Tableau 3.5 : Images MEB d'échantillons de SiO_x élaborés suivant la puissance de pulvérisation selon la technique GLAD Moteur avec $\alpha_M = 50^\circ$.

L'effet de la puissance de pulvérisation ne joue donc pas un rôle important dans la structure du film. En revanche, une puissance élevée permet une vitesse de dépôt plus rapide, ce qui est recherché pour la production industrielle et semble légèrement réduire l'indice de réfraction.

- **homogénéité en épaisseur de la couche**

Pour élaborer une couche mince homogène en épaisseur par la technique GLAD, il faut changer l'angle d'inclinaison de $+X^\circ$ à $-X^\circ$ à la moitié du temps de dépôt (dépôt en zigzag). Les conditions pour cet échantillon sont celles qui ont donné le meilleur résultat concernant l'indice de réfraction de la série effectuée en fonction de la puissance. Ces conditions sont donc $P = 160$ W, $Q_{Ar} = 3$ sccm, $Q_{O_2} = 0,75$ sccm et $\alpha_M = 50^\circ$ pendant 2 h puis $\alpha_M = -50^\circ$ pendant 2 h. Après caractérisation de cet échantillon, la vitesse de dépôt et l'indice de réfraction sont similaires pour les deux films de SiO_x élaborés par la technique GLAD Moteur en zigzag ou non ($V_d = 205 \pm 15$ nm.h⁻¹ contre 220 ± 15 nm.h⁻¹ et $n_{633} = 1,39$). La figure 3.16 représente une observation sur la tranche du film de SiO_x élaboré par la technique GLAD Moteur en zigzag. Il apparaît sur cette image deux couches poreuses et colonnaires avec un angle de colonnes de $\beta = 15^\circ$ pour la première couche et de $\beta = -15^\circ$ pour la deuxième.

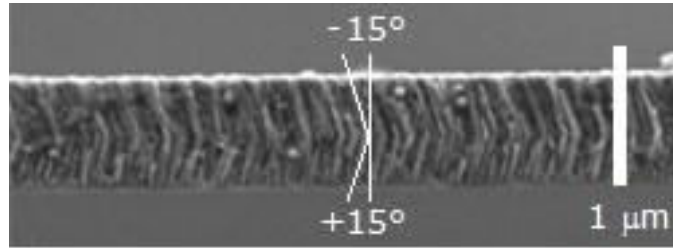


Figure 3.16 : Micrographie MEB vue en coupe du film de SiO_x déposé sur silicium par la technique GLAD Moteur.

En conclusion, la technique GLAD permet d'élaborer des films d'oxyde de silicium ayant un indice de réfraction plus faible qu'en procédé conventionnel. De plus, en élaborant des films en zigzag avec la technique GLAD Moteur, l'épaisseur du film est homogène sans changer son indice de réfraction.

5. Comparaison des différents procédés et simulations

Les différents résultats expérimentaux, exposés dans les paragraphes précédents, obtenus par la méthode conventionnelle ou RGPP, nous ont permis de déterminer les jeux de paramètres optimaux pour élaborer des films minces de SiO_x. Ces résultats nous ont toutefois permis de mettre en évidence une sur-stœchiométrie en oxygène entre les compositions obtenues et celle du SiO₂. Nous avons donc voulu, par l'utilisation des méthodes de simulations théoriques, déterminer les caractéristiques des films obtenus. Comme dans le chapitre II, § 5, différentes simulations numériques ont été effectuées avec le code VASP [48] sur la plateforme de calculs du mésocentre de Besançon.

5.1. Comparaison des différents procédés de pulvérisation du SiO_x

La figure 3.17 représente l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde des deux films de SiO_x ayant l'indice de réfraction le plus faible selon les procédés conventionnel et GLAD. En pulvérisation cathodique réactive selon le procédé conventionnel, l'indice de réfraction du SiO étant le même quelles que soient les conditions de dépôt ($n_{633} = 1,48$), nous garderons donc pour réaliser les multicouches ces conditions : $P = 50\text{W}$, $Q_{\text{Ar}} = 3\text{ sccm}$ et $Q_{\text{O}_2} = 0,5\text{ sccm}$ et $P_T = 0,78\text{ Pa}$. Le procédé RGPP ne permettant pas de diminuer l'indice de réfraction, il ne sera pas utilisé dans les multicouches pour les films de SiO_x. En revanche, la pulvérisation cathodique par technique GLAD diminue légèrement l'indice de réfraction ($n_{633} = 1,39$). Des multicouches seront réalisées avec des couches de SiO_x élaborées par la technique "GLAD Moteur" avec ces conditions de dépôt : $P = 160\text{ W}$, $Q_{\text{Ar}} = 3\text{ sccm}$, $Q_{\text{O}_2} = 0,75\text{ sccm}$ et $P_T = 0,78\text{ Pa}$ et des angles moteurs maintenus successivement à $\alpha_M = 50^\circ$ pendant la moitié du temps de dépôt et à $\alpha_M = -50^\circ$ pour l'autre moitié du temps de dépôt.

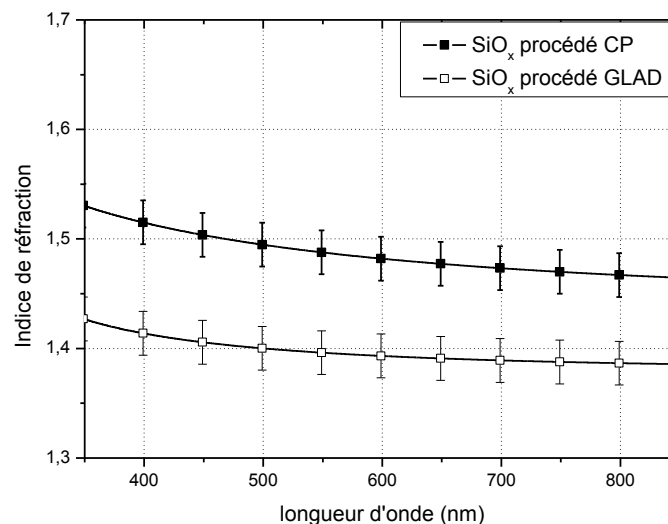
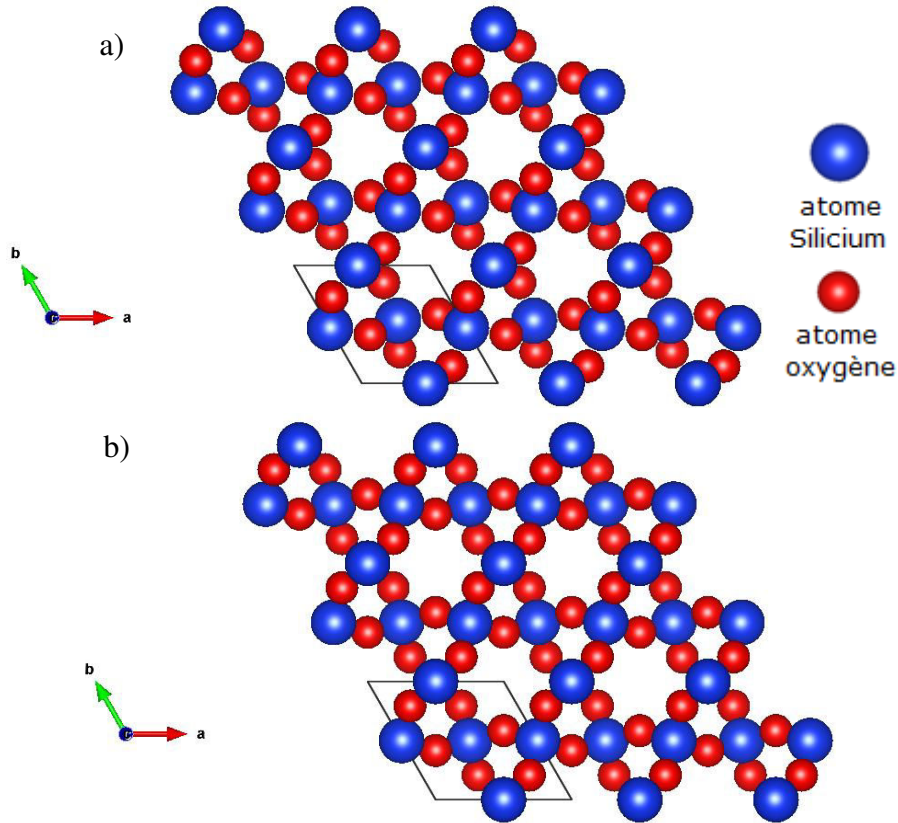


Figure 3.17 : Evolution des indices de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour les films de SiO_x élaborés selon le procédé CP et GLAD.

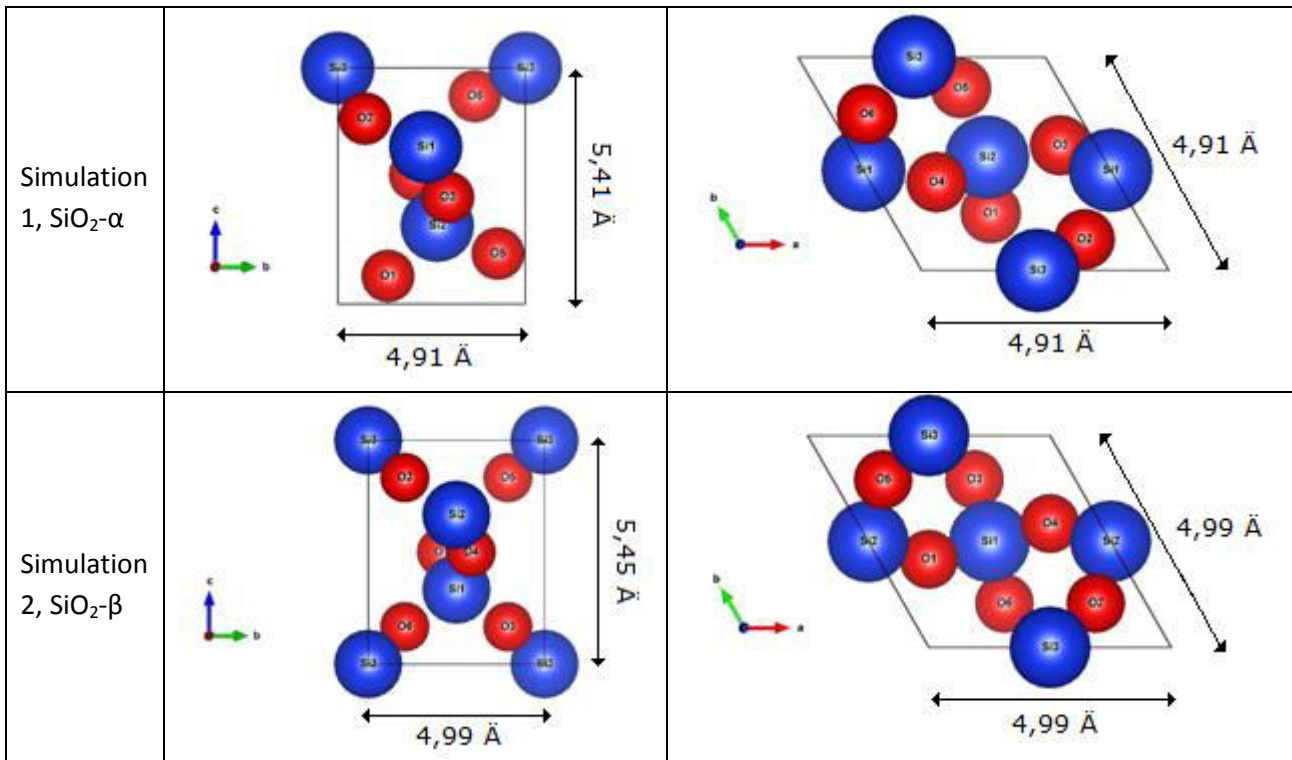
5.2. Simulations des structures SiO₂

Il existe plusieurs phases cristallographiques d'oxyde de silicium mais seules ont été étudiées les phases α -SiO₂ et β -SiO₂ (quartz α et β) présentées dans le chapitre III, § 1. Les deux figures 3.18 a) et b) représentent respectivement les deux structures cristallines α et β du SiO₂ utilisées dans les simulations numériques. Ces images sont réalisées grâce au logiciel Vesta [82] qui permet la visualisation 3D des modèles de structures au niveau atomique. Dans les figures, les boules bleues

représentent les atomes de silicium et les boules rouges sont les atomes d'oxygène. Les deux représentations des structures cristallines β et α du SiO₂ sont réalisées sur 27 mailles. Une maille correspond à 3 motifs de SiO₂ soit 3 atomes de silicium et 6 atomes d'oxygène par maille.



Les mailles du SiO₂ phase- α et β utilisées pour les simulations théoriques (1 et 2) de l'indice de réfraction sont représentées dans le tableau 3.6.

Tableau 3.6 : Représentation des structures du SiO₂ phase-α et phase-β.

La figure 3.19 montre l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde du visible pour des films d'oxyde de silicium expérimentaux et simulés. L'échantillon expérimental : SiO_{2,4} correspond au film d'oxyde de silicium élaboré selon le procédé conventionnel dans les conditions suivantes : P = 50W, Q_{Ar} = 3 sccm et Q_{O₂} = 0,5 sccm. La silice fondue correspond à un film de SiO₂ amorphe de Maliston [97]. Les simulations 1 et 2 correspondent aux simulations d'un film de SiO₂ phase α et β. Il apparaît que l'indice de réfraction de la simulation 1 (α-SiO₂) est plus élevé (environ 3 %) que celui de la simulation 2 (β-SiO₂). L'indice de réfraction de la silice fondue (1,46 à 633 nm) se retrouve compris entre les deux indices de réfraction du SiO₂ phase α et β (1,48 et 1,44 à 633 nm) mais l'allure générale de la courbe sur toutes les longueurs d'onde du visible semble plus proche de celle du SiO₂ phase-α. En revanche, pour l'échantillon expérimental, la valeur de l'indice (1,48 à 633 nm) correspond à celle simulée du SiO₂ phase-α mais l'allure générale de la courbe est plus proche de celle du SiO₂ phase-β.

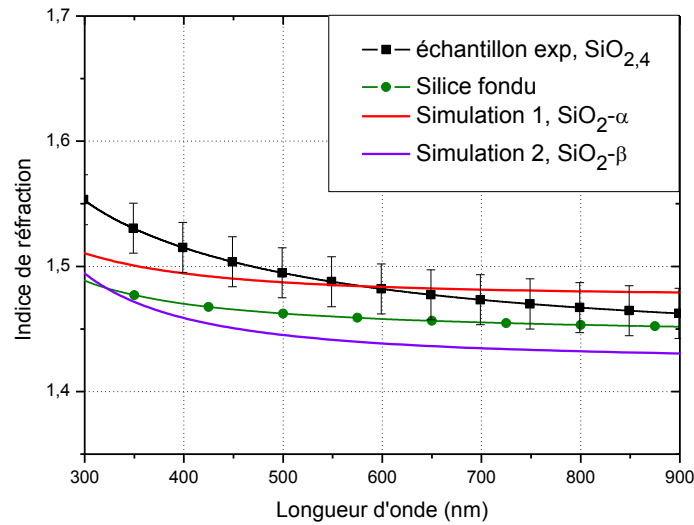


Figure 3.19 : Evolution des indices de réfraction mesurés et simulés en fonction de la longueur d'onde pour les films d'oxyde de silicium.

La composition des échantillons d'oxyde de silicium étant sur-stœchiométrique en oxygène, un test a été effectué en insérant un atome d'oxygènes dans la cavité hexagonal de la structure du SiO₂ phase-α (cf. figure 3.18). Le résultat obtenu a nécessité un grand temps de calcul et n'est pas concluant car l'indice de réfraction simulé est de 1,64 à 633 nm. L'insertion d'atomes d'oxygène dans la structure SiO₂ n'a pas été poursuivie. Au final, les indices de réfraction des échantillons d'oxyde de silicium élaborés en pulvérisation cathodique selon le procédé conventionnel (1,46 à 1,49 à 633 nm), se retrouvent similaires à ceux du SiO₂ phase α et β (1,44 à 1,48 à 633 nm). De plus, les films expérimentaux d'oxyde de silicium sont amorphes. Il est donc possible de conclure que ces films de SiO_x peuvent être constitués d'un mélange de petit domaine de type SiO₂ phases α et β.

CONCLUSION

Ce chapitre a permis de présenter différentes caractéristiques et propriétés des films minces d'oxyde de silicium élaborés par pulvérisation cathodique réactive selon différents procédés (CP, RGPP et GLAD).

Au départ, l'étude des propriétés des films minces élaborés en pulvérisation cathodique réactive conventionnelle a été réalisée. Pour l'élaboration des films minces de SiO_x, changer les conditions de dépôt n'a pas permis de changer les caractéristiques de nos films minces. Ils ont tous la même composition chimique (sur-stœchiométriques d'environ 3% at. comparé au SiO₂) et le même indice de réfraction (1,48 à 633 nm semblable à celui du SiO₂). De plus, il n'a pas été possible avec cette méthode de pulvérisation conventionnelle de réaliser des couches minces d'oxynitride de silicium malgré l'introduction d'azote à faible débit.

Ensuite, les échantillons de SiO_x élaborés en pulvérisation cathodique réactive selon le procédé RGPP présentent soit les caractéristiques des films minces de SiO_x élaborés en CP soit deviennent moins transparents, à cause de la formation probable de multicouches SiO_x/Si. Ce procédé RGPP ne sera pas utilisé pour élaborer des films de SiO_x dans les multicouches antireflets. En supposant la formation de multicouches SiO_x/Si, il semble que ce procédé RGPP soit excellent pour réaliser des films d'oxynitrides de silicium ou encore des multicouches SiO_x/SiN_y.

Puis, l'étude des propriétés des films minces de SiO_x élaborés en pulvérisation cathodique par la technique GLAD a permis de réaliser un comparatif des deux techniques moteur et classique. Comme dans le chapitre II, § 4, l'utilisation de cette technique permet d'élaborer des couches minces colonnaires et poreuses. Les caractéristiques des films de SiO_x pour un angle de 80° par la technique GLAD classique semble correspondre aux caractéristiques des films de SiO_x pour un angle de 50° en GLAD Moteur. En revanche, faire varier les conditions de dépôt change très peu les propriétés optiques des films minces de SiO_x élaborés sauf à forte puissance (composition chimique autour de SiO_{2,4} et indice de réfraction variant de 1,44 à 1,38 à 633 nm).

Enfin, les différentes simulations numériques théoriques ont permis de déterminer les possibles structures des films minces de SiO_x élaborés. Les films minces d'oxydes de silicium élaborés seraient donc un mélange de petit domaine de type SiO₂ phases α et β .

Au final, l'objectif fixé pour cette étude étant d'obtenir un indice de réfraction le plus faible possible tout en restant transparent dans le domaine du visible a été atteint. Pour cela, deux procédés de pulvérisation cathodique ont donc été retenus. La première condition correspond à la pulvérisation cathodique réactive en procédé conventionnel avec : $P = 50 \text{ W}$, $Q_{Ar} = 3 \text{ sccm}$ et $Q_{O_2} = 0,5 \text{ sccm}$ et $P_T = 0,78 \text{ Pa}$ permettant d'obtenir un indice de réfraction de 1,48 à 633 nm. La deuxième condition correspond à la pulvérisation cathodique réactive en procédé GLAD Moteur avec : $P = 160 \text{ W}$, $Q_{Ar} = 3 \text{ sccm}$, $Q_{O_2} = 0,75 \text{ sccm}$ et $P_T = 0,78 \text{ Pa}$ avec l'angle moteur maintenu successivement à $\alpha_M = 50^\circ$ pendant la moitié du temps de dépôt et à $\alpha_M = -50^\circ$ pour l'autre moitié du temps de dépôt. Ces conditions permettront d'élaborer un film ayant un indice de réfraction de 1,39

à 633 nm. L'étude des films minces de SiN_y et de SiO_x étant terminée, le prochain chapitre sera consacré à l'étude des propriétés des multicouches de SiN_y/SiO_x en fonction des différentes conditions de pulvérisation cathodique.