



HAL
open science

Développement des matériaux dans le cadre des microtechnologies

Pierre Temple-Boyer

► **To cite this version:**

Pierre Temple-Boyer. Développement des matériaux dans le cadre des microtechnologies. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2004. tel-00011350

HAL Id: tel-00011350

<https://theses.hal.science/tel-00011350>

Submitted on 11 Jan 2006

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

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

HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

créée au Laboratoire d'Analyse et
d'Architecture des Systèmes du C.N.R.S.

par **Pierre TEMPLE BOYER**
Docteur - Ingénieur SUPELEC

Développement des matériaux dans le cadre des microtechnologies

soutenue le 22 janvier 2004, devant le jury:

Président	Guy ABLART, Professeur à l'Université Paul Sabatier
Directeur scientifique	Augustin MARTINEZ, Professeur à l'INSA de Toulouse
Rapporteurs	Bernard CRETIN, Professeur à l'ENSMM de Besançon Jacques GAUTIER, Directeur de recherche au CEA/LETI Patrice HESTO, Professeur à l'Université Paris-Sud
Examineurs	Brigitte CAUSSAT, Maître de Conférences à l'INP de Toulouse Philippe TAILHADES, Directeur de recherche au CNRS

Rapport LAAS N°04003
Habilitation créée au Laboratoire d'Architecture et d'Analyse des Systèmes du CNRS
7, avenue du colonel Roche, 31077 Toulouse Cedex 4, France

HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

réalisée au Laboratoire d'Analyse et
d'Architecture des Systèmes du C.N.R.S.

par **Pierre TEMPLE BOYER**
Docteur - Ingénieur SUPELEC

Développement des matériaux dans le cadre des microtechnologies

soutenue le 22 janvier 2004, devant le jury constitué de:

Monsieur Guy ABLART - Professeur à l'Université Paul Sabatier
Madame Brigitte CAUSSAT - Maître de Conférences à l'INP de Toulouse
Monsieur Bernard CRETIN - Professeur à l'ENSMM de Besançon
Monsieur Jacques GAUTIER - Directeur de recherche au CEA/LETI
Monsieur Patrice HESTO - Professeur à l'Université Paris-Sud
Monsieur Augustin MARTINEZ - Professeur à l'INSA de Toulouse
Monsieur Philipe TAILHADES - Directeur de recherche au CNRS

REMERCIEMENTS

Mes activités de recherche ont été effectuées au Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes du Comité National de la Recherche Scientifique (LAAS - CNRS) sous les directions successives de Messieurs Alain COSTES, Professeur à l'Institut National Polytechnique de Toulouse, Jean-Claude LAPRIE et Malik GHALLAB, Directeurs de recherche au CNRS.

Avant tout, j'exprimerai ma reconnaissance à Monsieur Augustin MARTINEZ, professeur à l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse et administrateur de l'Université Jean-François Champollion d'Albi, pour avoir encadré mes travaux de recherche au sein des groupes "Microstructures et Microsystèmes Intégrés" (M2I) et "Technologies des Micro- et Nano-structures" (TMN), et à Messieurs Gabriel BLASQUEZ et Gérard SARRABAYROUSE pour leur soutien en tant que responsable du groupe TMN.

Je remercie vivement Monsieur Guy ABLART, Professeur à l'université Paul Sabatier de Toulouse, pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail et pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant la présidence de notre commission d'examen.

Je tiens également à remercier Monsieur Bernard CRETIN, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et de Micromécanique de Besançon, Monsieur Jacques GAUTHIER, Directeur de Recherche au CEA-LETI, et Monsieur Patrice HESTO, Professeur à l'Université Paris-Sud, pour avoir bien voulu juger notre travail en tant que rapporteur et pour l'attention qu'ils ont portée à notre mémoire.

Je suis très honoré de la présence à mon jury d'habilitation à diriger des recherches et je tiens également à remercier Madame Brigitte CAUSSAT, Maître de conférences à l'Institut National Polytechnique de Toulouse, et Monsieur Philippe TAILHADES, Directeur de recherche au CNRS, pour leur participation à ce jury et pour la caution scientifique qu'ils ont bien voulu apporter à notre travail.

Je n'oublierai pas de remercier Madame Danielle BIELLE-DASPET, directeur de recherche au CNRS, et Monsieur Emmanuel SCHEID, chargé de recherche au CNRS, pour les conseils, discussions, et autres commentaires qui ont contribué à l'accomplissement de mes travaux de recherche "Matériaux".

Tous mes remerciements iront également:

- à l'ensemble du personnel de la centrale de technologie du LAAS-CNRS, et plus particulièrement à Messieurs Laurent BOUSCAYROL (l'aveyronnais), Paul FADEL (le saint), Lionel FURGAL (le motard) et Bernard ROUSSET (le chef), pour leur support technique en matière de dépôt chimique en phase vapeur sous basse pression LPCVD.

- à tous les doctorants et/ou stagiaires qui se sont succédés et ont largement contribué à la réussite de mes travaux de recherche "Matériaux". Citons par ordre d'apparition Gilles FAUGERE, Eric IMBERNON, Laurent JALABERT, Lilian MASAROTTO, Emmanuel COUDERC, David JACQUES, Anabelle FULOP, Didier PUJOS, Laurent MARINIER et Yann CIVALE.

- à tous les personnes impliquées dans les travaux de recherche de l'équipe "Microcapteurs chimiques", pour m'avoir permis de trouver du temps pour mes activités de recherche "Matériaux". Citons sans distinction de statut Sandrine ASSIE, David COLIN, Véronique CONEDERA, Thierry DO CONTO, Xavier DOLLAT, Jean-Baptiste DOUCET, Bernard FRANCK, Bekkay HAJJI, Iryna HUMENYUK, Denis LAGRANGE, Jérôme LAUNAY, Patrick MARCOUL, Nicolas MAURAN, Daniel MEDALE, Marie-Laure POURCIEL, Ludovic SALVAGNAC, William SANT et Benoît TORBIERO.

- à l'ensemble du personnel du service 2I, et plus particulièrement à Madame Marie-Dominique CABANNE et Monsieur Jean-Michel PONS, pour le temps passé à régler mes problèmes informatiques dans le cadre du conflit Apple - Microsoft...

- à Monsieur Christian BERTY sans qui la reproduction de mes travaux de recherche aurait pu être toute autre...

- à l'ensemble du personnel des différents services administratifs du laboratoire, pour avoir minimiser les problèmes bureaucratiques liés à l'organisation de mes travaux de recherche...

- à tous les rescapés de "la fine équipe": Emmanuel, Christian, Eric, François, Jean-Pierre, Patrick, Fuccio, Liviu, Jaja, Mathieu,..., pour ne pas m'avoir oublié lors des repas de midi et pour m'avoir régulièrement proposé des problèmes mathématiques avec des résolutions intéressantes...

- à tous les membres du laboratoire et plus précisément des groupes CIP, CISHT, MIS, Nano, Photonique et TMN ainsi que du service TEAM, pour l'excellente ambiance de travail (amicale ou conflictuelle selon les jours et les débats d'idée...) et pour tous les différents moments de détente: discussions, clins d'œil, rires, apéritifs, repas, soirées, déménagements, matchs de rugby, ballades en canoë, sorties aux champignons, parties de Bridge,...

- à tous ceux qui nous ont prodigué leur aide et leur amitié.

Enfin, je n'oublierai pas de remercier ANNE et toute ma petite famille, JULIEN, MARIE et SOPHIE pour le soutien et la patience qu'ils ont démontrés pendant ces années et pour l'ensemble des soirées, samedis, dimanches et jours fériés sacrifiés pour la réussite de mes travaux de recherche et la rédaction de mon habilitation.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I: Etudes des films SiN_x déposés par LPCVD	7
Introduction	9
I- Etude expérimentales	11
I.1 - Présentation du dépôt chimique en phase vapeur sous basse pression LPCVD	11
I.2 - Procédure de dépôt des films étudiés	13
I.3 - Procédure de caractérisation des films étudiés	14
I.4 - Présentation des autres moyens de caractérisation utilisés	16
I.4.1 - La microscopie électronique en transmission	16
I.4.2 - La spectroscopie des photo-électrons X	16
II- Etude des films de silicium	17
II.1 - Description des conditions de dépôt	17
II.2 - Cinétiques de dépôt	18
II.3 - Propriétés des films déposés	20
II.3.1 - Propriétés optiques et structurales	21
II.3.2 - Etude des contraintes résiduelles	25
II.3.3 - Etude des films polycristallins	31
II.4 - Compétition entre mécanismes de dépôt et de cristallisation	32
II.5 - Synthèse de l'étude des films de silicium	38
III- Etude des films SiN _x	39
III.1 - Description des conditions de dépôt	39
III.2 - Théorie du milieu effectif appliqué au matériau SiN _x	40
III.3 - Etude de la filière disilane/ammoniac Si ₂ H ₆ /NH ₃	43

III.3.1 - Chimie du mélange $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{NH}_3$	43
III.3.2 - Cinétiques de dépôt des films SiN_x	44
III.3.3 - Propriétés optiques et structurales des films SiN_x	46
III.3.4 - Contraintes résiduelles des films SiN_x	48
III.3.5 - Propriétés électriques des films SiN_x	50
III.4 - Etude de la filière silane/ammoniac SiH_4/NH_3	51
III.4.1 - Chimie du mélange SiH_4/NH_3	51
III.4.2 - Etude des films de nitrure stœchiométrique Si_3N_4	52
III.4.3 - Vitesses de dépôt des films SiN_x	55
III.4.4 - Propriétés optiques et stœchiométriques des films SiN_x ...	57
III.4.5 - Contraintes résiduelles des films SiN_x	58
III.4.6 - Propriétés électriques des films SiN_x	60
III.5 - Synthèse de l'étude des films SiN_x	61
IV- Valorisation des études "Matériaux"	62
IV.1 - Développement des films de polysilicium non contraints	63
IV.2 - Développement des membranes minces	65
IV.2.1 - Développement des membranes $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$	65
IV.2.2 - Développement des membranes SiN_x	68
IV.3 - Développement des films SiN_x pour les applications optiques ...	69
IV.4 - Optimisation du dépôt LPCVD des films SiN_x	71
Conclusion	77
CHAPITRE II: Prospectives de développement des matériaux dans le cadre des microtechnologies	79
Introduction	81
I- Développement des matériaux dans le cadre des microtechnologies	82
I.1 - Politique de développement des matériaux	82
I.2 - Développement des procédés technologiques d'intégration	83
II- Prospectives de recherche pour les années à venir	85
II.1 - Développement des matériaux LPCVD pour les microsystèmes opto-électromécaniques	85
II.1.1 - Etude des films SiN_x	85
II.1.2 - Etude du matériau SiO_xN_y	86

II.1.3 - Développement du procédé de dépôt LPCVD dans le cadre des microtechnologies	88
II.2 - Développement des matériaux de détection pour les microcapteurs chimiques	90
II.2.1 - Préambule	90
II.2.2 - Développement des techniques de dépôt	92
II.2.3 - Développement des techniques d'implantation ionique	94
II.2.4 - Développement des techniques de microlithographie	95
Conclusion	101
<u>CONCLUSION GENERALE</u>	103
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	109
Références bibliographiques du chapitre I	111
Références bibliographiques du chapitre II	113
<u>ANNEXE 1: CURRICULUM VITAE</u>	117
<u>ANNEXE 2: ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT</u>	131
<u>ANNEXE 3: PUBLICATIONS SIGNIFICATIVES</u>	135

Introduction générale

Le développement industriel des microsystèmes (microcapteurs et micro-actionneurs) nécessite impérativement des techniques de fabrication en grande série et à moindre coût. Cette politique de développement a déjà été poussée à l'extrême pour les technologies de la microélectronique silicium et il s'agit donc maintenant d'adapter ses principes et optimisations à la conception de micro-capteurs/actionneurs. Deux solutions peuvent ainsi être définies en fonction du niveau de compatibilité avec les technologies silicium.

La première solution consiste à adapter les microsystèmes aux technologies de la microélectronique. Elle propose ainsi l'utilisation de la technologie CMOS pour la conception, l'intégration et la réalisation de micro-capteurs/actionneurs, avec les avantages suivants:

- maîtrise et contrôle des procédés de fabrication
- compatibilité CMOS des microsystèmes
- intégration monolithique du microsysteme et de ses circuits de commande et de traitement du signal

La deuxième solution consiste à adapter les technologies silicium à la réalisation des microsystèmes. Elle propose ainsi le développement et l'adaptation des procédés de fabrication microtechnologiques en vue de la réalisation et de l'optimisation des micro-capteurs/actionneurs. Les avantages liés à cette solution sont les suivants:

- optimisation des propriétés de détection et/ou d'actionnement
- intégration hybride du microsysteme
- adéquation du microsysteme avec son application

Le choix entre ces deux solutions dépend évidemment du microsysteme développé. Pour l'analyser clairement, il convient de prendre en compte le contexte économique de la microélectronique et des microtechnologies.

Dans le cadre de la microélectronique, c'est généralement l'offre qui crée la demande, i.e. c'est le composant qui crée l'application. La sortie d'un nouveau microprocesseur plus performant crée au niveau grand public un besoin accru en

performance et donc une demande financièrement intéressante... Ainsi, même si sa mise en œuvre nécessite des investissements financiers lourds, la technologie CMOS a permis la mise en place des procédés rigoureux de fabrication en grande série (10^6 - 10^{12} composants par an). Elle a ainsi répondu parfaitement aux impératifs industriels et économiques en apportant une solution à cette perpétuelle course en avant (caractérisée par la loi de Moore).

Dans le cadre des microtechnologies, un microsystème pourra être industriellement développé à l'aide de la technologie CMOS seulement si son concept est compatible CMOS et si son marché économique permet de rentabiliser les investissements financiers lourds liés à cette technologie. Ces deux critères ne sont actuellement remplis que dans le cas des microsystèmes électromécaniques (microcapteurs de pression, micro-accéléromètres, microgyromètres,...) qui doivent être considérés comme des exceptions plutôt que comme des exemples.

Dans les faits, le contexte économique du marché des microsystèmes est généralement très différent de celui de la microélectronique. C'est en effet la demande qui y crée normalement l'offre, i.e. c'est l'application qui décide du composant. De plus, la pluridisciplinarité des microsystèmes multiplie les applications et les développements technologiques: un capteur chimique donné (pour la détection du pH par exemple...) sera ainsi différent selon qu'il est utilisé dans le cadre d'applications médicales (durée maximale d'utilisation: 1 jour) ou environnementales (durée minimale d'utilisation: 3 mois). Tout cela entraîne que le marché des microsystèmes est en fait très fractionné et nécessite généralement des fabrications en petite série (10^3 - 10^6 composants par an) de micro-capteurs/actionneurs spécifiques. La technologie CMOS ne pourra alors plus répondre à la demande: elle ne donnera pas de solutions techniques adaptés à la pluridisciplinarité et à la spécificité des microsystèmes développés, et ne pourra pas non plus être rentabilisée financièrement.

Ainsi, à part dans des cas particuliers qui ont maintenant été optimisés et industrialisés, nous pensons que l'utilisation de la technologie CMOS est aujourd'hui une erreur stratégique pour le développement industriel de bons nombres de microsystèmes. Nous avons donc choisi dans le cadre de nos recherches de développer et/ou d'adapter les procédés de fabrication des microtechnologies à la conception des micro-capteurs/actionneurs. Ce choix nécessite néanmoins toujours de répondre à l'incompatibilité technico-économique créée par l'utilisation de la technologie silicium pour la fabrication collective de microsystèmes bon marché et par l'existence de petites séries de fabrication industrielle (10^3 - 10^6 composants par an). La solution à cette problématique passe finalement par la mise en place du processus de développement suivant:

- développement de structures génériques de micro-capteurs/actionneurs en technologie silicium
- spécification des micro-capteurs/actionneurs génériques en fonction de l'application industrielle (matériaux de détection, encapsulation, intégration hybride,...)

Cette solution nécessite le partenariat d'industriels (généralement des petites et moyennes entreprises...) d'horizons très différents afin de mutualiser des moyens microtechnologiques lourds et de pouvoir ainsi fabriquer des microstructures génériques en grande série et à faible coût. Ensuite, chaque partenaire impliqué pourra spécialiser ses propres micro-capteurs/actionneurs génériques en fonction de l'application industrielle concernée et de ses contraintes technico-économiques (potentialités du marché, coût de fabrication,...). En matière de propriété industrielle, ce processus aboutit à la mise en commun des procédés de fabrication microtechnologiques et au développement d'un savoir-faire lié à l'application concernée et propre au partenaire impliqué.

Au niveau de la recherche, l'adaptation des outils de la microélectronique à la conception des microsystèmes nécessite de travailler selon les axes suivants:

- développement des procédés technologiques de fabrication
- étude des matériaux
- développement des techniques et des matériaux d'encapsulation
- développement des techniques d'intégration hybride

En tenant compte du programme de recherche présenté pour notre admission au CNRS "Développement des matériaux: des techniques de la microélectronique aux techniques des microsystèmes", nous avons choisi de ne pas parler dans ce mémoire du développement des techniques d'encapsulation et d'intégration hybride pour ne nous intéresser qu'à l'étude des matériaux.

Cette thématique de recherche intitulée "Développement des matériaux dans le cadre des microtechnologies" est très vaste car la gamme des matériaux potentiellement utilisables ne se limite plus à la filière silicium. Le développement de la technologie "cuivre" pour la microélectronique a en effet démontré aux yeux des plus sceptiques que tout matériau, aussi incompatible puisse-t-il être avec la technologie silicium, peut être développé avec succès. Ainsi, nous avons organisé notre réflexion en regroupant les matériaux en deux grandes catégories:

- les matériaux de structure (a priori issus de la microélectronique)
- les matériaux de détection

Depuis mon entrée au CNRS en 1995, au laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes (LAAS) et plus précisément dans les groupes "Microstructures et Microsystèmes Intégrés" (M2I) puis "Technologies des Micro et nano-structures (TMN), nos travaux de recherche "Matériaux" se sont entre autres inscrits dans le cadre du développement des matériaux de structure et ont été plus précisément consacrés à l'étude des films de stœchiométrie générale SiN_x obtenus par dépôt chimique en phase vapeur sous basse pression LPCVD (low pressure chemical vapour deposition). Le premier chapitre de ce mémoire en fera une synthèse en s'appuyant sur les résultats de la thèse de Monsieur Laurent Jalabert et des stages de Mademoiselle Anabelle Fulop et de Messieurs Yann Civale, Emmanuel Couderc, Gilles Faugère, Eric Imbernon, Laurent Marinier, Lilian Masarotto et Didier Pujos (au cours des années et par ordre alphabétique...).

Ensuite, dans un deuxième chapitre, nous étudierons brièvement les perspectives de développement de la thématique de recherche "Développement des matériaux dans le cadre des microtechnologies". Cette réflexion nous conduira à présenter notre prospective de recherche pour les années à venir, en mettant en avant:

- l'utilisation de procédés de fabrication collective homogènes et reproductibles
- l'étude et l'optimisation des matériaux de structure et de détection en fonction de l'application
- le développement des microsystèmes opto-électro-mécaniques et des microcapteurs chimiques à effet de champ

Enfin, nous conclurons ce mémoire en résumant nos travaux et notre prospective de recherche, et en établissant leurs retombées dans le cadre du développement industriel des microsystèmes opto-électromécaniques et des microcapteurs chimiques.

Chapitre I

Etude des films SiN_x déposés par LPCVD

Introduction

Le dépôt chimique en phase vapeur sous basse pression (low pressure chemical vapour deposition LPCVD) est aujourd'hui un des procédés clés du développement des matériaux en microélectronique [I.1]. Dans ce secteur, les exigences industrielles en termes de productivité et de qualité deviennent toujours plus draconiennes. Or, il est maintenant établi que les propriétés d'usage des films LPCVD sont gouvernées par leur microstructure et leur stœchiométrie, ces caractéristiques étant elles-mêmes étroitement liées à l'agencement interne des équipements industriels et aux conditions opératoires de dépôt. De nombreux articles ont ainsi été consacrés à l'étude des films LPCVD issus de la filière silicium: silicium intrinsèque ou dopé, oxyde de silicium SiO_2 , nitrure de silicium Si_3N_4 , oxynitrure de silicium SiO_xN_y ,... [I.1]. Nous n'en ferons pas un état de l'art exhaustif pour nous intéresser à la politique de recherche qui leur est généralement commune.

La grande majorité des études est généralement dédiée à la mise au point et à l'optimisation du procédé LPCVD pour une application spécifique donnée. Cette spécialisation permet le développement rapide d'applications industrielles, mais les corrélations empiriques établies ne sont généralement valables que pour l'équipement étudié, ne reflètent pas la nature réelle des phénomènes physico-chimiques impliqués et ne permettent donc pas une compréhension globale des mécanismes de dépôt et/ou des propriétés des films déposés [I.2]. Au final, des relations réellement universelles et fiables entre conditions d'élaboration et propriétés des dépôts LPCVD n'ont pas vraiment été obtenues.

L'état des connaissances actuellement accessibles au niveau du procédé LPCVD est schématiquement représenté sur la figure I.1 [I.2]. Les spécialistes du génie chimique des procédés savent, depuis quelques années, calculer les conditions de fonctionnement locales des procédés (bloc 2) à partir de la globalité des paramètres géométriques et technologiques des réacteurs (bloc 1) via des modèles numériques de simulation. En parallèle, les gens des sciences des matériaux et/ou des microtechnologies ont entrepris depuis longtemps de caractériser et de corrélérer la microstructure (bloc 3) et les propriétés des films LPCVD (bloc 4).

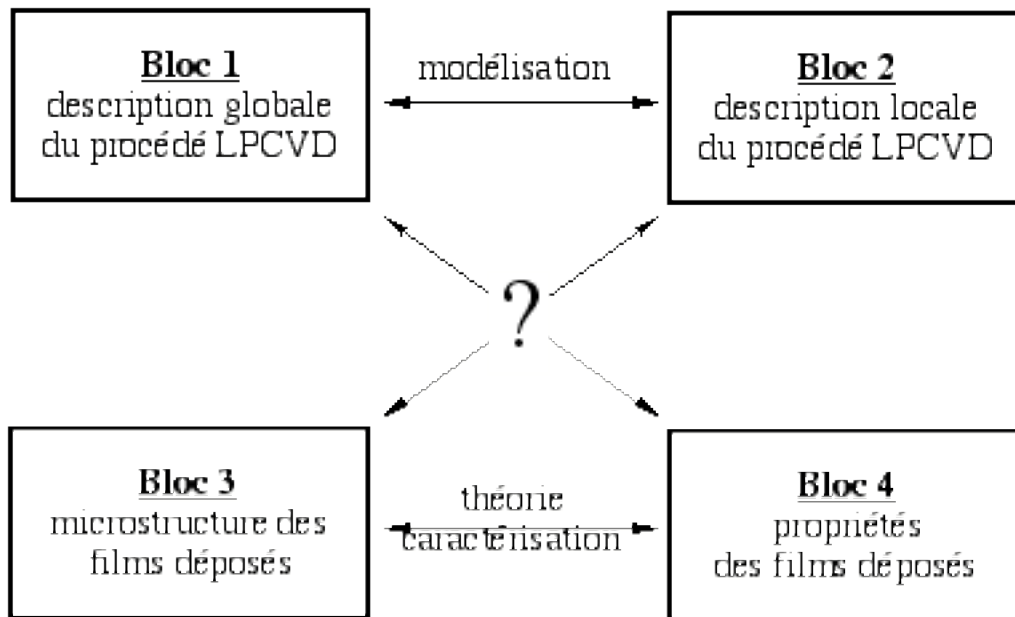


Figure I.1: blocs de connaissance autour du procédé LPCVD

Afin de répondre aux besoins du développement des procédés LPCVD, nous avons entrepris d'étudier les relations existant entre les paramètres de dépôt (relatifs aux blocs 1 et 2) et les différentes propriétés des films déposés (issues des blocs 3 et 4). Cependant, pour nous assurer d'une vision globale et générique de la problématique en question, nous avons choisi d'effectuer une étude systématique du dépôt LPCVD au travers des différentes filières gazeuses et des différents paramètres de dépôt.

Cette démarche a été mise en place au LAAS-CNRS par Madame Danielle Bielle-Daspét et M. Emmanuel Scheid en collaboration avec Madame Brigitte Caussat et Monsieur Jean-Pierre Couderc du laboratoire de génie chimique (LGC). Nous l'avons poursuivie dans le cadre du comité de travail des Pyrénées (CTP) en consacrant nos travaux de recherche "Matériaux" à l'étude des films de stœchiométrie générale SiN_x déposés par dépôt chimique en phase vapeur sous basse pression. Leur but a été de dégager une compréhension globale des mécanismes physico-chimiques liés au dépôt LPCVD des films SiN_x . Notre démarche scientifique a ainsi consisté à corréler les paramètres technologiques de dépôt (température, pression, distance inter-plaquette, débits des gaz,...) avec les différentes propriétés des films déposés (cinétiques, structurales, optiques, mécaniques et/ou électriques) au travers de lois théoriques, semi-empiriques et/ou empiriques.

Dans ce chapitre, nous ferons tout d'abord une présentation générale du dépôt chimique en phase vapeur et nous détaillerons les moyens expérimentaux utilisés pour nos études "Matériaux LPCVD".

Nous ferons ensuite la synthèse des résultats de nos travaux de recherche "Matériaux". Dans un premier temps, nous nous intéresserons aux films de silicium amorphe a-Si et/ou polycristallin p-Si déposés à partir des gaz silane SiH_4 et disilane Si_2H_6 . Ces deux filières gazeuses seront comparées afin de distinguer les influences des procédés de dépôt LPCVD et de recuit thermique sur les propriétés structurales, optiques et mécaniques des films de silicium. Dans un deuxième temps, nous étudierons les films de stœchiométrie générale SiN_x déposés à partir des sources gazeuses silane/ammoniac SiH_4/NH_3 et disilane/ammoniac $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{NH}_3$. Les influences de l'atome d'azote au sein d'une matrice de silicium seront ainsi analysées, permettant la distinction de deux matériaux distincts, i.e. le silicium dopé azote et le nitrure riche en silicium, au travers de leurs propriétés structurales, optiques, mécaniques et électriques.

Enfin, nous mettrons en avant la valorisation de nos études "Matériaux LPCVD" en présentant les applications microtechnologiques concrètes dont elles ont permis le développement, ainsi que les travaux de recherche nécessaires à leur optimisation en vue d'applications industrielles.

I - Etudes expérimentales consacrées au dépôt LPCVD

Nos travaux de recherche "Matériaux LPCVD" se sont principalement déroulés au sein de la centrale de technologie du LAAS-CNRS, gérée par le service TEAM (Techniques et Equipements appliqués à la Microélectronique) et dirigée par Monsieur Norbert Fabre, et plus précisément dans le cadre des secteurs d'activités "Fours" et "Caractérisation". Ils ont eu au cours des années le soutien technique de Messieurs Laurent Bouscayrol, Paul Fadel, Lionel Furgal et Bernard Rousset (par ordre alphabétique...).

I.1 - Présentation du dépôt chimique en phase vapeur sous basse pression LPCVD

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur sous basse pression LPCVD met en présence un ou plusieurs substrats avec des gaz réactifs spécifiques. Pour des conditions de température et de pression données, le mélange gazeux subit un ensemble de transformations chimiques qui aboutit à la formation d'une couche solide à la surface des substrats.

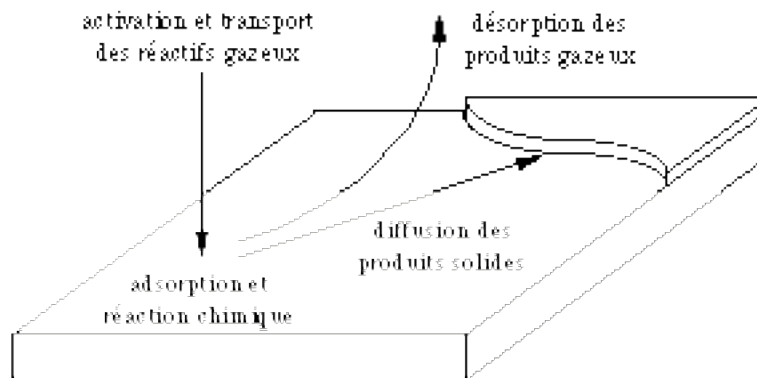


Figure I.2: mécanismes de dépôt chimique en phase vapeur sous basse pression

La compréhension des mécanismes de dépôt LPCVD est particulièrement complexe car elle nécessite la prise en compte simultanée des lois de la chimie, de la mécanique des fluides, de la thermodynamique voire de l'électromagnétisme. Nous ne traiterons pas de ce sujet de recherche et nous nous limiterons donc à une approche générale du sujet. Les mécanismes du dépôt chimique en phase vapeur peuvent alors se décomposer de la manière suivante (figure I.2) [I.1]:

- activation et transport des réactifs gazeux vers la surface du substrat
- adsorption et réaction chimique des réactifs gazeux à la surface du substrat
- désorption des produits de réaction gazeux
- diffusion des produits de réaction solides à la surface du substrat vers des sites de plus basse énergie

En fait, le dépôt LPCVD est régi principalement par le transport des réactifs gazeux vers la surface et par la réaction chimique qui en suit. Deux cas peuvent ainsi être distingués.

Premièrement, la vitesse de transport des réactifs gazeux est très supérieure à la vitesse de réaction chimique. La cinétique de dépôt est alors contrôlée par la réaction chimique de surface activée thermiquement. La vitesse de dépôt dépend ainsi uniquement des conditions de température et de pression. Ce sont là les conditions généralement recherchées en matière de dépôt LPCVD.

Deuxièmement, la vitesse de transport des réactifs gazeux est très inférieure à la vitesse de réaction chimique, la cinétique de dépôt est alors contrôlée par le transport des réactifs gazeux. La vitesse de dépôt va ainsi dépendre des débits de gaz et des coordonnées spatiales à l'intérieur du four. Ces conditions opératoires sont finalement responsables d'hétérogénéités de dépôt.

L'optimisation des procédés LPCVD nécessite donc de garantir que la vitesse de transport des réactifs gazeux soit très supérieure à la vitesse de réaction chimique, i.e. que le dépôt soit contrôlé par la réaction chimique de surface. Dans le cadre de la microélectronique, la course à la miniaturisation, i.e. la recherche de faibles épaisseurs et vitesses de dépôt, a permis de répondre naturellement à cette problématique. Ainsi, selon qu'une activation thermique, électromagnétique, optique ou chimique des réactifs gazeux est utilisée, cette stratégie a abouti à différents procédés de dépôt chimique en phase vapeur sous basse pression LPCVD: standard, assisté par plasma (plasma-enhanced low-pressure chemical vapour deposition PE-LPCVD ou PECVD), par rayonnement ultra-violet (UV-assisted low-pressure chemical vapour deposition UV-LPCVD ou UVCVD) ou par organo-métalliques (organo-metallic low-pressure chemical vapour deposition OM-LPCVD ou OMCVD) [I.1].

I.2 - Procédure de dépôt des films étudiés

Les dépôts ont été effectués dans un bâti de dépôt en phase vapeur sous basse pression regroupant trois fours horizontaux de type TEMPRESS, dimensionnés pour des plaquettes de 100 millimètres de diamètre (diamètre intérieur du tube quartz: 135mm), et plus précisément dans le tube "Recherche" équipé des sources gazeuses suivantes: silane SiH_4 , disilane Si_2H_6 , ammoniac NH_3 , protoxyde d'azote N_2O (figure I.3).

Les films LPCVD ont été déposés sur des substrats silicium, de 100 millimètres de diamètre, orientés (111), oxydés (120nm de SiO_2) ou non selon les cas. Les plaquettes sont positionnées verticalement sur une nacelle en quartz, leur face polie tournée vers l'avant pour recevoir le flux des gaz. L'écartement entre plaquettes est choisi constant afin d'avoir une bonne homogénéité de dépôt le long de la charge. Six plaquette-écrans, trois à l'avant et trois à l'arrière de la nacelle, permettent de s'affranchir de l'influence des zones d'entrée et de sortie du tube de dépôt.

La nacelle chargée de plaquettes est positionnée au centre du four, i.e. au centre de la zone isotherme, puis est laissée le temps que le four retrouve son équilibre thermique et sa température de consigne (≈ 10 minutes). Ce laps de temps est utilisé pour purger l'atmosphère du four par l'intermédiaire d'une série de cycles de pompage et de remplissage en azote N_2 .

Après un dernier pompage, les gaz réactifs sont introduits dans le tube et le dépôt commence alors effectivement. Il faut quelques secondes pour que la pression et les débits de gaz se stabilisent aux valeurs de consigne. Ce régime transitoire est généralement court devant le temps de dépôt et ses effets seront négligés.

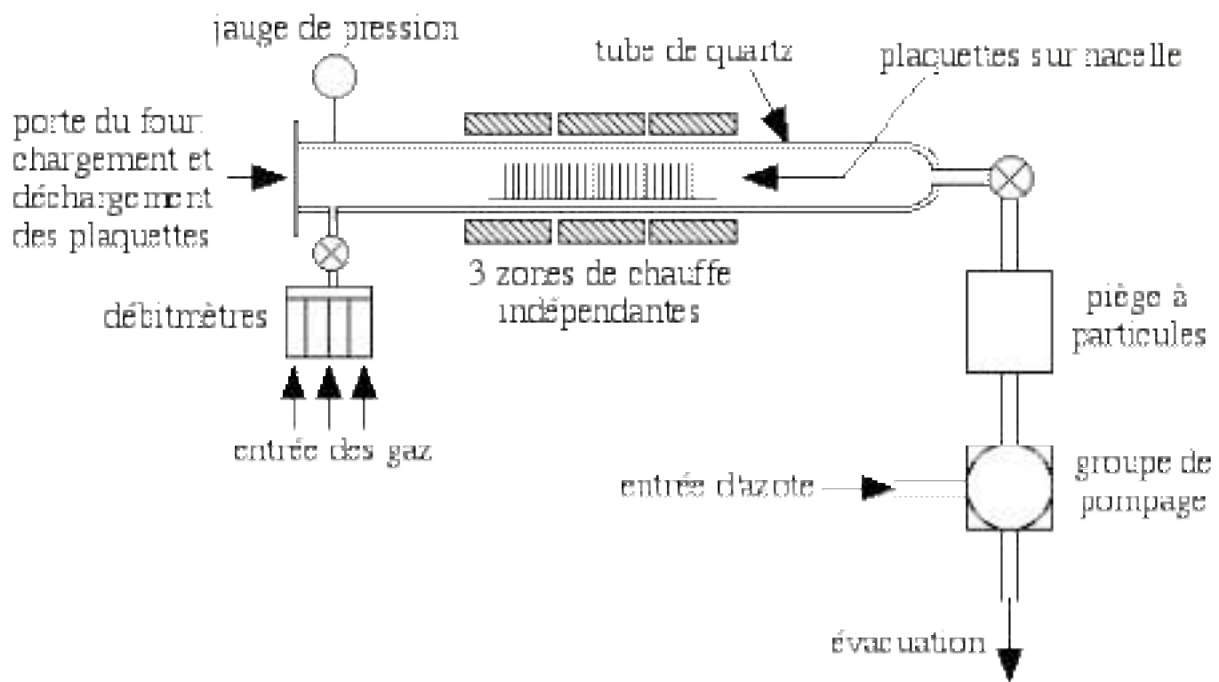


Figure I.3: représentation schématique du four LPCVD

À la fin du dépôt, le pompage est mis en route et l'arrivée des gaz est coupée. La pression totale et ainsi les pressions partielles en espèces réactives diminuent donc brutalement et le dépôt cesse en quelques secondes. Ici aussi, l'influence du transitoire sera considérée comme négligeable devant les temps de dépôt.

Quelques cycles de pompage et de purge sont finalement nécessaires afin de débarrasser l'atmosphère du four de toute trace de gaz réactifs et de pouvoir décharger les plaquettes en vue de caractérisation.

I.3 - Procédure de caractérisation des films étudiés

La procédure de caractérisation utilisée nous a permis de déterminer simplement les cinétiques de dépôt ainsi que les propriétés structurales, optiques, mécaniques et électriques des films déposés. Elle regroupe les expériences de caractérisation suivantes (mises en place au sein de la salle blanche du LAAS-CNRS par l'équipe TEAM):

- l'ellipsométrie (RUDOLPH Research AutoEL)
- la profilométrie (TENCOR P15)
- la mesure de résistivité par test quatre-pointes (CMT-SR2000N)
- la microscopie électronique à balayage (MEB JEOL JSM 840)

Pour un dépôt donné, il est ainsi possible de déterminer les valeurs expérimentales suivantes (avec une erreur inférieure à $\pm 5\%$):

- l'épaisseur de dépôt e
- la rugosité du dépôt r
- l'indice de réfraction à 830nm n
- la variation de la courbure de la plaquette $\delta\rho$
- la résistance par carré $R_{\text{carré}}$

Connaissant la durée de dépôt t_d et l'épaisseur du film e , il est aisé de déterminer la vitesse de dépôt V_d :

$$V_d = \frac{e}{t_d} \quad (\text{I.1})$$

À partir de la formule de Stoney [I.3], il sera ensuite possible de déterminer la contrainte résiduelle σ d'un film déposé en fonction de la variation de courbure $\delta\rho$ et de l'épaisseur du film e :

$$\sigma \approx \delta\rho \frac{G_s e_s^2}{6e} \quad (\text{I.2})$$

où e_s et G_s sont respectivement l'épaisseur et le coefficient d'élasticité du substrat.

De plus, comme la résistance par carré $R_{\text{carré}}$ est définie comme la résistance d'un barreau dont la longueur serait égale à la largeur pour une épaisseur donnée e , la résistivité du film étudié ρ sera donnée par:

$$\rho = eR_{\text{carré}} \quad (\text{I.3})$$

Enfin, le microscope électronique à balayage (MEB) présent au laboratoire a été utilisé pour déterminer la structure et/ou caractériser les propriétés de cristallisation des films de stœchiométrie générale SiN_x . Dans ce cas et avant toute observation MEB, les différents échantillons ont subi une révélation chimique SECCO composée de deux volumes d'acide fluorhydrique HF(40%) et d'un volume d'une solution de dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dilué à 44 g/l, afin de révéler les grains de polysilicium au sein de la matrice de silicium amorphe et d'avoir ainsi le meilleur contraste possible [I.4].

I.4 - Présentation des autres moyens de caractérisation utilisés

Nos études "Matériaux LPCVD" ont nécessité des moyens lourds de caractérisation physique que le LAAS-CNRS ne possède pas. Nous avons donc fait appel à des collaborations dans le cadre du comité de travail des Pyrénées (CTP) ou de l'Université Polytechnique de Catalogne (UPC). Nous décrivons ici les moyens de caractérisation ayant donné les résultats les plus significatifs.

I.4.1 - La microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) permet d'obtenir une meilleure définition que la microscopie électronique à balayage (MEB) en analysant les électrons transmis et/ou diffractés plutôt que les électrons réfléchis. Les analyses MET s'appliquent donc seulement à l'étude d'objets minces, i.e. transparents aux électrons (épaisseur $\approx 20 \mu\text{m}$), et nécessitent donc la préparation des échantillons par amincissement afin d'obtenir des coupes minces. En contrepartie, elle permet plusieurs modes d'imagerie suivant les taches de diffraction sélectionnées: imagerie en champ clair, imagerie en champ sombre, imagerie en haute résolution [I.5].

Les préparations d'échantillons et les expériences MET ont été réalisées en champ clair par Madame Bernadette de Mauduit du Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES - CNRS) dans un microscope JEOL 200CX. Elles nous ont permis d'étudier et de comparer les différentes structures polycristallines du silicium.

I.4.2 - La spectroscopie par photo-électrons X

La spectroscopie par photo-électrons X (X-ray photoelectron spectroscopy XPS) étudie l'émission d'électrons d'un échantillon soumis à l'excitation d'un faisceau monochromatique de rayons X. Chaque photo-électron émis est collecté et sélectionné à la sortie du matériau selon son énergie cinétique. L'étude de leur nombre en fonction de leur énergie permet ensuite de caractériser la concentration et la nature des divers éléments de l'échantillon.

Les analyses XPS ont été réalisées en collaboration avec Monsieur Juan Ramon Morante au Laboratoire de Caractérisation des Matériaux de la Microélectronique (LCMM) de l'université de Barcelone, grâce à un spectroscope PERKIN ELMER ESCA utilisant la source de rayons X Mg $K\alpha$ à une puissance de 300W. Dans le cas du matériau SiN_x , les spectres énergétiques obtenus ont été déconvolués en considérant les différents états possibles de nitruration pour le silicium: Si (ou $\text{Si}2p$),

Si_3N , Si_3N_2 , SiN (ou Si_3N_3) et Si_3N_4 notés respectivement Si^0 , Si^{+1} , Si^{+2} , Si^{+3} et Si^{+4} . Chaque état de nitruration a été représenté par une gaussienne dont les différents pics ont été respectivement centrés en 98,4 eV, 99 eV, 99,6 eV, 100,2 eV et 100,8 eV, et dont les largeurs à mi-hauteur ont été choisies en augmentant dans l'ordre suivant: Si^0 , Si^{+1} , Si^{+2} , Si^{+3} et Si^{+4} [I.6]. Le rapport N/Si des différents échantillons analysés a finalement été déterminé en considérant la contribution de chaque état de nitruration du spectre XPS dans la région liée à la liaison Si2p du silicium.

II - Etude des films de silicium

Dans le cadre de la microélectronique, la plupart des travaux de recherche a été consacrée à l'étude et à la caractérisation des dépôts LPCVD de silicium pour le développement de films polycristallins [I.1]. Cette politique réductrice a abouti à une connaissance accrue en matière de silicium polycristallin déposé à des températures supérieures à 625°C, mais n'a pas permis une connaissance globale des mécanismes physico-chimiques des dépôts de silicium et/ou des relations entre propriétés des films déposés et paramètres de dépôt.

Au travers de mes travaux personnels et des stages de fin d'études de Messieurs Gilles Faugère (INSA/DEA - 1996) et Eric Imbernon (DEA - 1997), nous avons donc entrepris d'étudier systématiquement les dépôts LPCVD de silicium en profitant des différentes filières gazeuses présentes au LAAS-CNRS.

II.1 – Description des conditions de dépôt

Le dépôt de silicium à partir des gaz silane SiH_4 et disilane Si_2H_6 a été étudié dans le cadre des travaux de Messieurs Philippe Taurines, Juan José Pedroviejo-Poyatos et Eric Campo sous la direction de Madame Danielle Bielle-Daspét et Monsieur Emmanuel Scheid [I.7, I.8, I.9]. Ils ont permis de définir les paramètres optimaux en matière d'homogénéité de dépôt sur la plaquette. Ces paramètres sont résumés pour les deux filières gazeuses dans le tableau I.1.

Par la suite, nous n'avons pas étudié l'influence des débits des gaz silane $\text{d}(\text{SiH}_4)$ et disilane $\text{d}(\text{Si}_2\text{H}_6)$. En fait, les travaux effectués précédemment au laboratoire ont montré qu'ils doivent seulement être suffisamment élevés afin que la cinétique de dépôt soit contrôlée par la température plutôt que par le transfert de masse en phase gazeuse (cf. chapitre I - §I.1). Les gammes de débits choisies répondent à ce critère pour toutes nos expériences de dépôt.

	filière disilane Si ₂ H ₆	filière silane SiH ₄
température de dépôt T (°C)	420 - 520	520 - 750
pression de dépôt P (mtorr)	100 - 400	100 - 300
distance interplaquette δ (mm)	10 - 20	10 - 20
débit de gaz d (cm ³ /min)	40 - 160	50 - 150

Tableau I.1: paramètres de dépôt pour les filières disilane Si₂H₆ et silane SiH₄

II.2 – Cinétiques de dépôt

Les vitesses de dépôt V_d à partir de silane SiH₄ et de disilane Si₂H₆ ont été étudiées pour différentes pressions de dépôt P (figure I.4). Elles mettent toutes en évidence un comportement type "loi d'Arrhénius" caractérisé par une énergie d'activation E_a :

$$V_d = V_{d_0} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (\text{I.4})$$

avec: $E_a(\text{SiH}_4) \approx 1,5 \text{ eV}$

$E_a(\text{Si}_2\text{H}_6) \approx 2,25 \text{ eV}$

Pour expliquer les résultats obtenus, il faut étudier les réactions en phase gazeuse de chaque filière. De manière simplifiée et en introduisant le radical silylène SiH₂, les équations chimiques de pyrolyse des silanes Si_nH_{2n+2} peuvent se mettre sous la forme (quel que soit l'entier n non nul):

- $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2} \rightleftharpoons \text{Si}_{(n-1)}\text{H}_{2p} + \text{SiH}_2$
- $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2} \rightleftharpoons n\text{Si}_{\text{adsorbé}} + (n+1)\text{H}_2$
- $\text{SiH}_2 \rightleftharpoons \text{Si}_{\text{adsorbé}} + \text{H}_2$

Pour le gaz silane SiH₄, ce système de réactions en phase gazeuse peut être limité à l'ordre 1 [I.10]:

- $\text{SiH}_4 \rightleftharpoons \text{SiH}_2 + \text{H}_2$
- $\text{SiH}_4 \rightleftharpoons \text{Si}_{\text{adsorbé}} + 2\text{H}_2$
- $\text{SiH}_2 \rightleftharpoons \text{Si}_{\text{adsorbé}} + \text{H}_2$

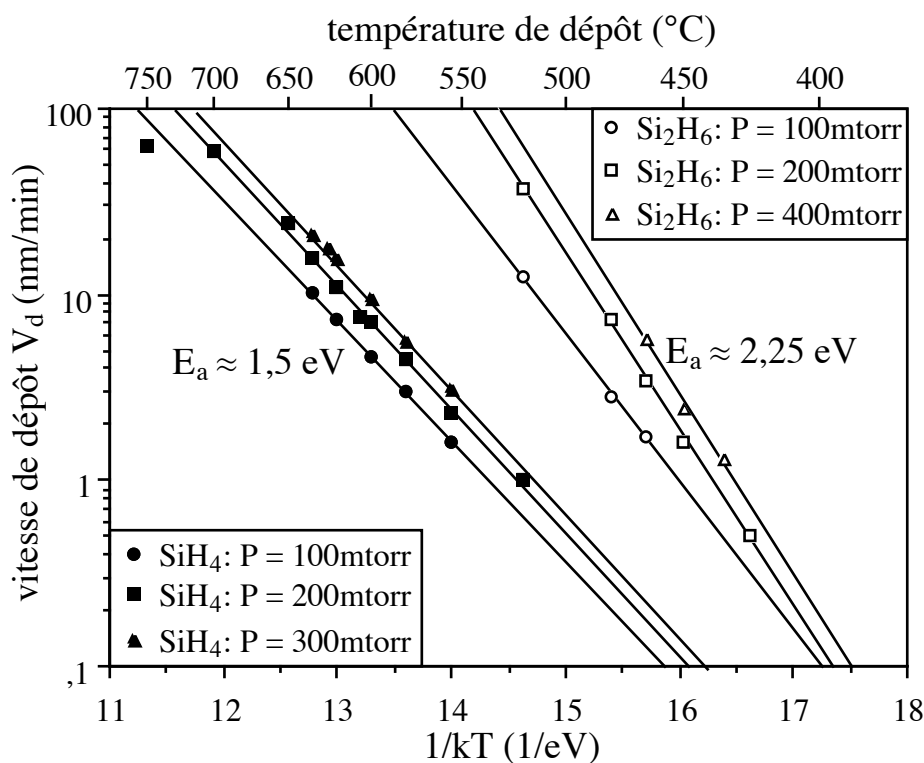
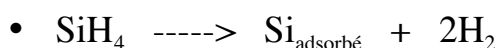
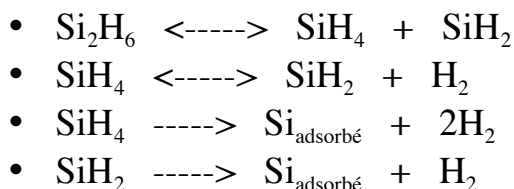


Figure I.4: cinétiques de dépôt à partir de silane SiH₄ et de disilane Si₂H₆

En fait, aux températures d'utilisation choisies (520 - 750°C), la synthèse du silylène SiH₂ est négligeable [I.2]. Les réactions en phase gazeuse se ramènent donc finalement à la seule pyrolyse de la molécule de silane SiH₄:



Dans le cas du disilane Si₂H₆, les réactions en phase gazeuse doivent prendre en compte les silanes d'ordre 2. Elles peuvent donc être résumées par:



Par rapport au silane SiH₄, l'intérêt du disilane Si₂H₆ est d'introduire en grande quantité la molécule de silylène SiH₂ en phase gazeuse. Comme la pyrolyse du silane SiH₄ est négligeable aux températures d'utilisation choisies (420 - 520°C), le radical silylène SiH₂ est finalement le principal responsable du dépôt de silicium:

- $\text{Si}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{SiH}_4 + \text{SiH}_2$
- $\text{SiH}_2 \rightleftharpoons \text{Si}_{\text{adsorbé}} + \text{H}_2$

Le radical silylène SiH_2 étant très réactif, il est responsable d'une augmentation de la vitesse de dépôt et explique que, pour des conditions de dépôt données, les vitesses de dépôt à partir de disilane Si_2H_6 sont nettement supérieures à celles qui sont obtenues à partir de silane SiH_4 (figure I.4).

En contrepartie, il est aussi responsable d'une détérioration de l'homogénéité de l'épaisseur du film déposé [I.8, I.9]. Ainsi, en pratique, il ne permet pas d'obtenir des vitesses de dépôt réellement plus élevées, mais permet de déposer des films de silicium à de plus basses températures, i.e. inférieures à 520°C.

Cette propriété du disilane Si_2H_6 va cependant être particulièrement intéressante. Dans le cadre de la filière silane SiH_4 , les températures de dépôt avoisinent 600°C et coïncident donc avec la température de cristallisation du silicium. Cette coïncidence entraîne les interventions simultanées des mécanismes de dépôt et de cristallisation du silicium. La réduction de la température de dépôt à des valeurs inférieures à 520°C va ainsi nous permettre d'étudier séparément les mécanismes de dépôt et de cristallisation du silicium. Les résultats seront finalement appliqués à la filière silane SiH_4 afin d'avoir une compréhension globale des mécanismes physico-chimiques du dépôt de silicium.

II.3 – Propriétés des films déposés

Au cours de nos travaux de recherche, nous avons mis en évidence que les propriétés des films de silicium déposés dépendent directement de la température de dépôt T et plus indirectement de la pression de dépôt P ou de la distance interplaquette δ . Nous avons en fait montré que ces deux dernières grandeurs ont des influences similaires et qu'elles peuvent être étudiées simultanément en considérant uniquement la vitesse de dépôt V_d (cf. chapitre I - §II.4).

En tenant compte de ces résultats, nous avons choisi de présenter tout d'abord l'influence de la température de dépôt T sur les propriétés des films déposés pour une pression P et une distance inter-plaquette δ respectivement égales à 200 mtorr et à 20 mm. Ceci étant fait, nous serons amenés à étudier globalement l'influence de la vitesse de dépôt V_d dans le paragraphe suivant (chapitre I - §II.4) pour finir par expliciter l'influence de la pression de dépôt P et/ou de la distance inter-plaquette δ .

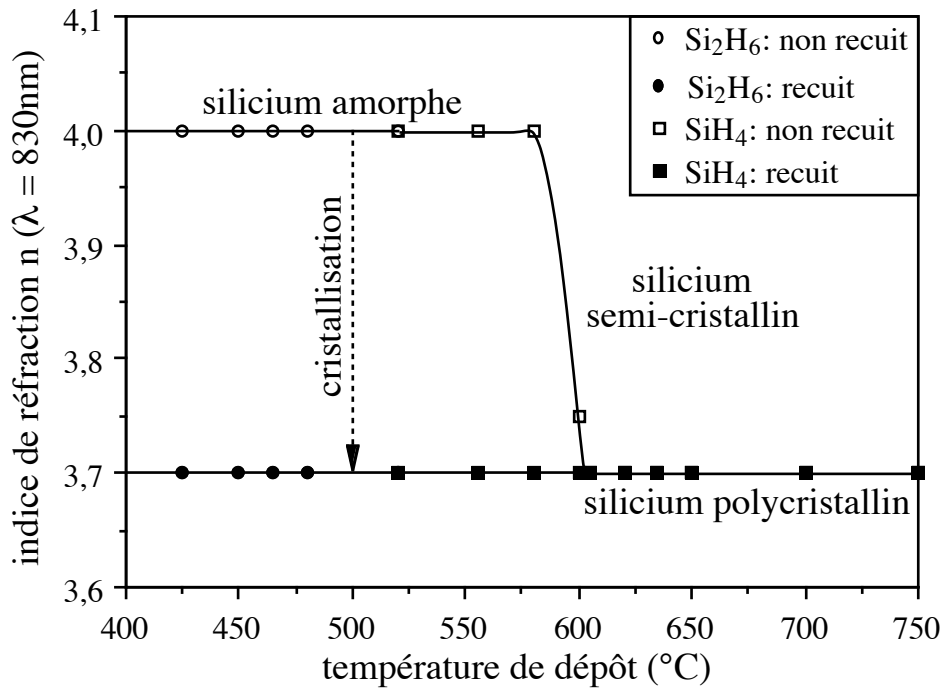


Figure I.5: variations de l'indice de réfraction à 830nm n en fonction de la température de dépôt (filières silane SiH_4 et disilane Si_2H_6)

II.3.1 - Propriétés optiques et structurales

Par propriétés optiques, nous entendons étudier l'indice de réfraction à 830nm des films déposés (cf. chapitre I - §III.2). La figure I.5 représente ainsi les variations de cette grandeur en fonction de la température de dépôt pour les films non recuits et recuits 16 heures à 600°C, les filières silane SiH_4 et disilane Si_2H_6 étant regroupées.

Pour les températures de dépôt inférieures à 600°C, température de cristallisation du silicium, les films déposés sont caractérisés par une structure amorphe (a-Si) et par un indice de réfraction à 830nm n égal à 4 (figure I.5), soit:

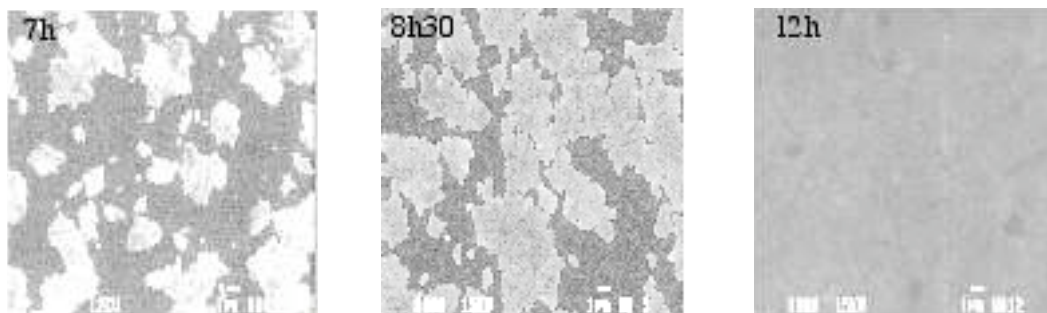
$$n_{\text{a-Si}} \approx 4,0 \quad (\text{I.5})$$

Aux environs de 600°C, l'indice de réfraction n diminue brutalement de 4,0 à 3,7. Afin de démontrer que cette diminution est effectivement liée à l'intervention des phénomènes de cristallisation du silicium au cours du dépôt [I.11], l'influence d'un recuit thermique à 600°C a été étudiée pour les films caractérisés par les conditions de dépôt suivantes:

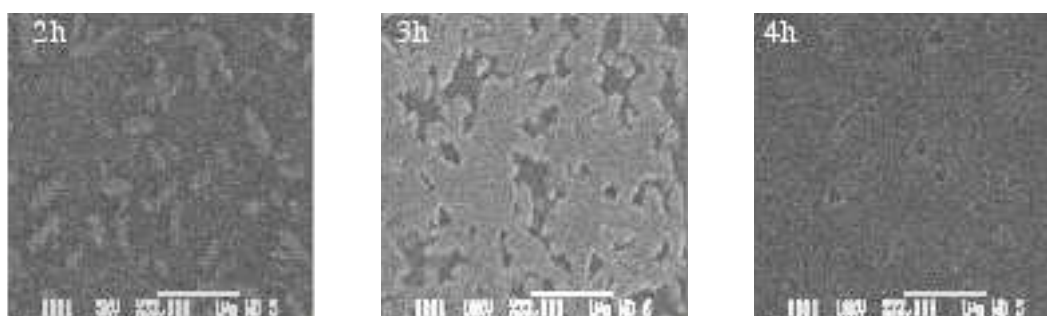
- #1: filière Si_2H_6 - $T = 465^\circ\text{C}$
- #2: filière SiH_4 - $T = 555^\circ\text{C}$
- #3: filière SiH_4 - $T = 600^\circ\text{C}$

Les figures I.6 a) et b) représentent respectivement les différentes structures semi-cristallines des échantillons #1 et #2 (caractérisées au microscope électronique à balayage) en fonction du temps de recuit à 600°C . Elles mettent en évidence la croissance volumique des cristaux de silicium (ou cristallisation "volumique") ainsi que la transition du silicium amorphe (a-Si) vers le silicium polycristallin (p-Si) en passant par le silicium semi-cristallin (s-Si). Afin de quantifier ces résultats, nous avons introduit un paramètre χ représentant la cristallinité d'un film de silicium:

- $0 \leq \chi \leq 1$
- silicium amorphe: $\chi = 0$
- silicium polycristallin: $\chi = 1$



a) filière Si_2H_6 - $T = 465^\circ\text{C}$



b) filière SiH_4 - $T = 555^\circ\text{C}$

Figure I.6: structures semi-cristallines et polycristallines des films de silicium étudiés en fonction du temps de recuit à 600°C

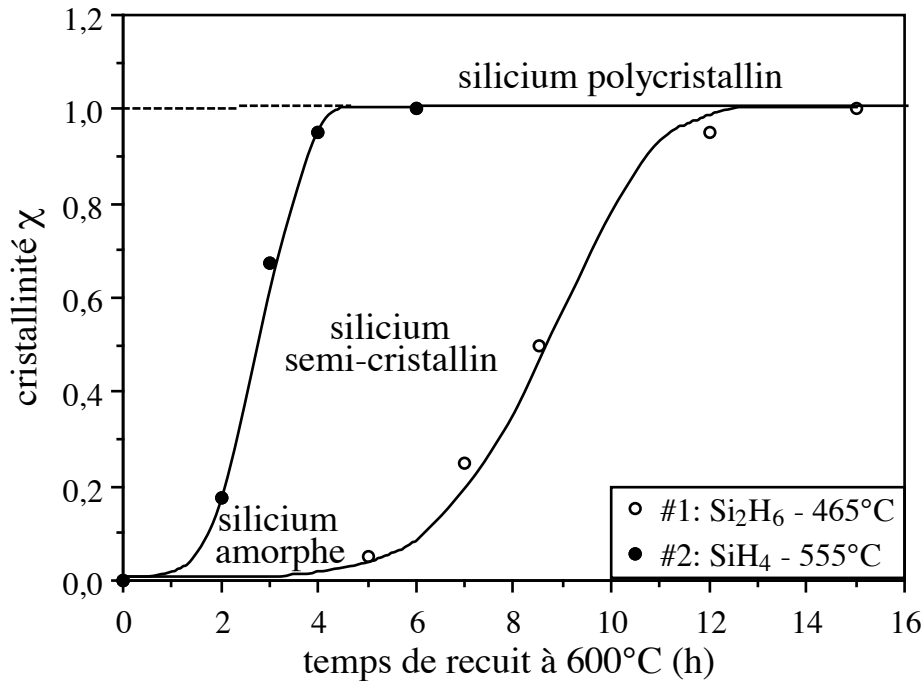


Figure I.7: variations de la cristallinité χ en fonction du temps de recuit à 600°C

Pour les deux échantillons analysés (figures I.6 a et b), la cristallinité χ a été estimée en analysant les proportions des phases amorphe et polycristalline. En accord avec la littérature [I.5, I.12], les variations de la cristallinité avec le temps de recuit à 600°C mettent en évidence une courbe de type sigmoïde incluant une période de latence dite phase de germination ($\chi = 0$) et une phase de cristallisation ($0 < \chi < 1$) aboutissant à la structure polycristalline ($\chi = 1$) (figure I.7).

En parallèle avec cette étude, les variations de l'indice de réfraction à 830nm n avec le temps de recuit ont été caractérisées (figure I.8).

Pour les échantillons #1 et #2 déposés amorphes à 465°C et 555°C respectivement, le recuit à 600°C est bien responsable d'une diminution de l'indice de réfraction n entre 4,0 et 3,7. L'obtention d'une courbe sigmoïdale en accord temporel avec la précédente (figure I.7) démontre que cette diminution d'indice de réfraction est directement liée à la cristallisation du silicium.

Pour l'échantillon #3 déposé à 600°C, la cristallisation a commencé pendant le dépôt mais la transition amorphe/polycristalline ne s'est faite que partiellement. Un film semi-cristallin, caractérisé par un indice de réfraction inférieur à 4 a ainsi été obtenu. Le recuit à 600°C a ensuite permis d'achever la cristallisation du film dans sa totalité (figure I.8).

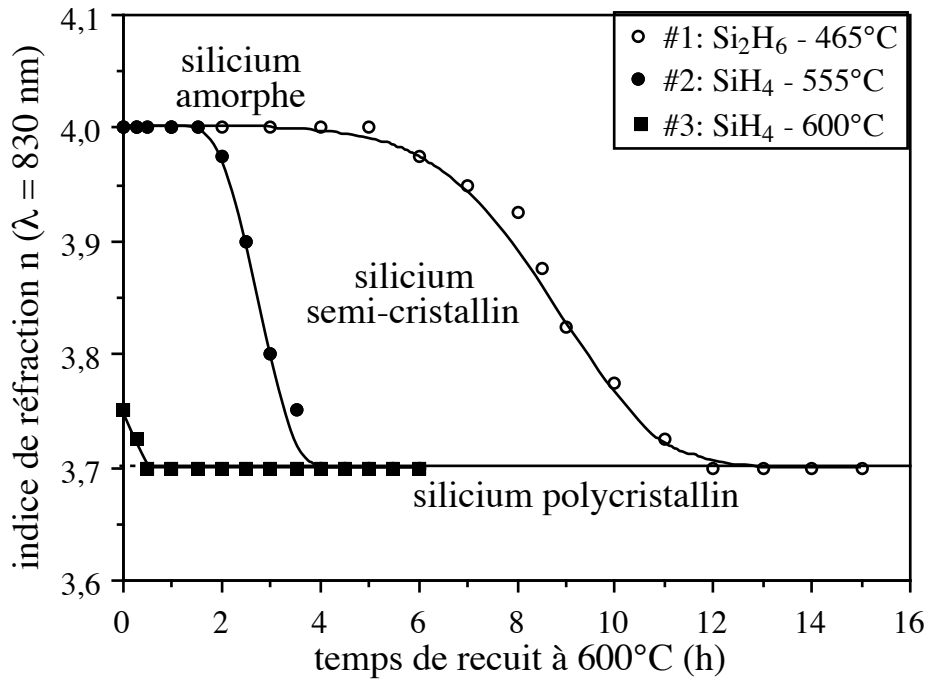


Figure I.8: variations de l'indice de réfraction n ($\lambda = 830$ nm) en fonction du temps de recuit à 600°C

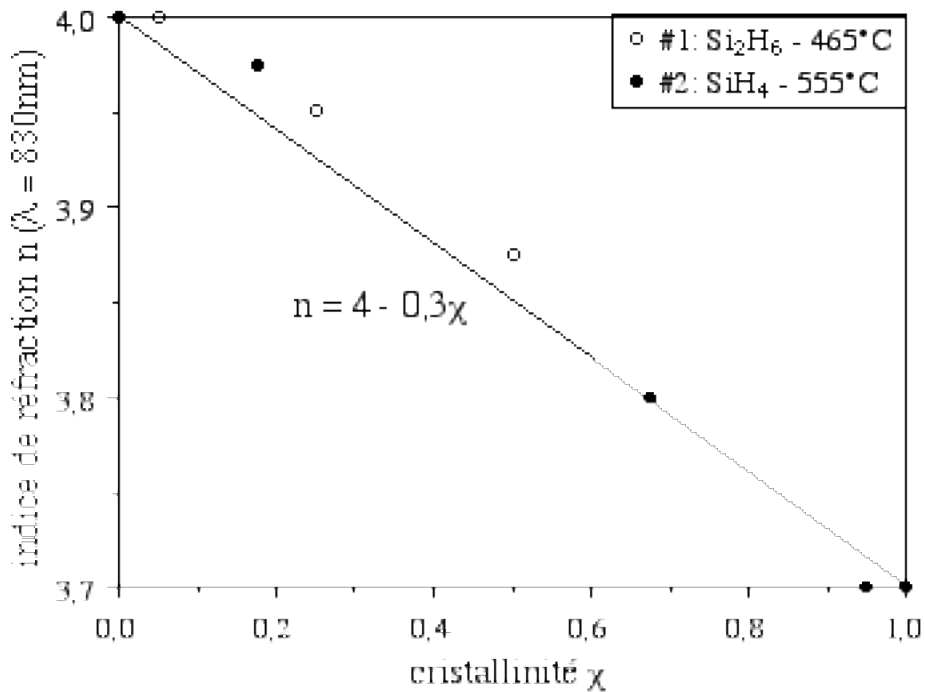


Figure I.9: variations de l'indice de réfraction n ($\lambda = 830$ nm) en fonction de la cristallinité χ

Comme la valeur finale d'indice de réfraction est constante quelle que soit la filière étudiée (silane SiH_4 ou disilane Si_2H_6), elle est caractéristique du silicium polycristallin (p-Si):

$$n_{\text{p-Si}} \approx 3,7 \quad (\text{I.6})$$

En prenant en compte la cristallinité χ , l'indice de réfraction à 830nm n peut finalement être exprimé de la manière suivante (figure I.9):

$$n \approx n_{\text{a-Si}} + \chi(n_{\text{p-Si}} - n_{\text{a-Si}}) = 4 - 0,3\chi \quad (\text{I.7})$$

Ainsi, l'indice de réfraction à 830nm n pourra être utilisé afin de définir la cristallinité χ des films de silicium.

II.3.2 – Etude des contraintes résiduelles

La contrainte résiduelle d'un film sera considérée comme une grandeur algébrique: une contrainte positive sera associée à un film en tension, une contrainte négative sera associée à un film en compression.

L'origine de la contrainte résiduelle σ dans les films issus de la filière silicium est double, soit intrinsèque, soit thermique. La contrainte intrinsèque σ_{int} est liée aux mécanismes physico-chimiques intervenant au cours de la réalisation du film et dépend donc des conditions technologiques de dépôt (procédé, géométrie du réacteur, source gazeuse, paramètres thermodynamiques,...) et des paramètres technologiques correspondants (température, pression,...). La contrainte thermique σ_{th} est liée aux phénomènes de dilatation thermique. Lors de la diminution de température de la température de fabrication T à la température ambiante T_a , la différence entre les coefficients de dilatation thermique α_f et α_s du film et du substrat respectivement, introduit une déformation et donc une contrainte de la forme:

$$\sigma_{\text{th}} = G_f(\alpha_f - \alpha_s)(T - T_a) \quad (\text{I.8})$$

où G_f est la constante d'élasticité du film

Au final, la contrainte résiduelle d'un film sera la somme de sa contrainte intrinsèque et de sa contrainte thermique:

$$\sigma = \sigma_{\text{int}} + \sigma_{\text{th}} \quad (\text{I.9})$$

Nous supposons qu'en tant que grandeur macroscopique, le coefficient d'extension thermique d'un matériau ne dépend pas de ses propriétés microscopiques, i.e. de sa microstructure. Ainsi, dans le cas de films de silicium amorphes a-Si, semi-cristallins s-Si ou polycristallins p-Si déposés sur un substrat en silicium monocristallin (c-Si) et en tenant compte de l'équation I.8, nous aurons:

$$\begin{aligned} & \alpha_f = \alpha_s \\ \text{soit: } & \sigma = \sigma_{\text{int}} + \sigma_{\text{th}} = \sigma_{\text{int}} \end{aligned} \quad (\text{I.10})$$

Afin de définir les origines physico-chimiques de la contrainte intrinsèque σ_{int} , il faut étudier les propriétés intrinsèques des films LPCVD de silicium.

Tout d'abord, la présence d'hydrogène H_2 et de silylène SiH_2 en phase gazeuse nécessite la prise en compte des phénomènes d'hydrogénation et donc de l'obtention de films de silicium hydrogéné Si:H [I.13].

Ensuite, Nakazawa a introduit la notion de désordre structural des films de silicium amorphe pour d'explicitier leurs propriétés de cristallisation [I.14]. Nous avons gardé cette phénoménologie en définissant l'ordonnancement θ d'un film de silicium afin de quantifier l'ordre existant au sein de sa structure microscopique.:

- $0 \leq \theta \leq 1$
- silicium amorphe "parfaitement" désordonné: $\theta = 0$
- silicium monocristallin "parfaitement" ordonné: $\theta = 1$

Enfin, pour les hautes températures de dépôt (filière SiH_4), les phénomènes de cristallisation doivent être pris en compte au travers de la cristallinité χ des films de silicium (l'ordonnancement θ ne doit pas être confondu avec la cristallinité χ même si ces deux grandeurs sont étroitement liées, la cristallisation créant de l'ordre).

Au total, la contrainte intrinsèque σ_{int} des films de silicium sera finalement supposée ne dépendre que de leur hydrogénation [H], de leur ordonnancement θ et de leur cristallinité χ , soit:

$$\sigma = \sigma_{\text{int}} = \sigma_{[\text{H}]} + \sigma_{\theta} + \sigma_{\chi} \quad (\text{I.11})$$

Dans le cas de la filière disilane Si_2H_6 , l'utilisation de basses températures de dépôt ($T < 600^\circ\text{C}$) permet de négliger les phénomènes de cristallisation ($\sigma_{\chi} = 0$). L'étude peut être encore simplifiée en mesurant la contrainte σ' des films déposés après un recuit de 15 minutes à 600°C . Un tel recuit permet en effet l'exo-diffusion des atomes d'hydrogène sans modification de la microstructure du silicium. Au final, l'équation (I.11) s'écrira:

$$\sigma = \sigma_{[H]} + \sigma_{\theta} \quad (\text{I.12})$$

$$\sigma' = \sigma_{\theta} \quad (\text{I.13})$$

Dans le cas de la filière silane SiH_4 , les phénomènes d'hydrogénation sont négligeables de par la faible intervention du radical silylène SiH_2 en phase gazeuse et de par l'utilisation de fortes températures de dépôt. Ainsi, la contrainte résiduelle des films déposés s'écrira:

$$\sigma = \sigma_{\theta} + \sigma_{\chi} \quad (\text{I.14})$$

La figure I.10 représente finalement les variations de la contrainte résiduelle en fonction de la température de dépôt pour les films non recuits, déshydrogénés, i.e. recuits 15 minutes à 600°C , et cristallisés, i.e. recuits 16 heures à 600°C .

Dans le cas de la filière disilane Si_2H_6 , des contraintes compressives ont été obtenues quelle que soit la température de dépôt. Nos travaux ont par ailleurs montré que les contraintes σ et σ' augmentent avec une augmentation de la vitesse de dépôt V_d (à température constante) ou une diminution de la température de dépôt T (à vitesse de dépôt constante) [**I.15(annexe)**]. Ici, la pression de dépôt P étant constante, l'augmentation de la température est responsable d'une augmentation de la vitesse de dépôt et les variations des contraintes σ et σ' présentent finalement une valeur maximale en fonction de la température de dépôt.

L'influence du recuit de cristallisation à 600°C (cf. chapitre I - §II.3.1) est responsable d'une transition compression/tension (figure I.11), i.e. d'une contraction de volume [**I.16, I.17**]. La valeur finale obtenue ne dépend pas de la température de dépôt et est donc caractéristique de la cristallisation "volumique" des films de silicium polycristallin pv-Si obtenus par recuit en filière disilane Si_2H_6 :

$$\sigma_{\text{pv-Si}}(\text{Si}_2\text{H}_6) \approx + 425 \text{ MPa} \quad (\text{I.15})$$

Dans le cas de la filière silane SiH_4 , les variations de la contrainte des films non-recuits présentent une variation compression/tension/compression [**I.18**]. Quatre grands domaines de température doivent en fait être distingués (figure I.10).

Tout d'abord, pour les plus basses températures de dépôt ($T < 580^{\circ}\text{C}$), les phénomènes de cristallisation sont inexistantes et du silicium amorphe a-Si est déposé. Pendant le dépôt, la dissociation des liaisons Si-H afin de former les liaisons Si-Si est responsable d'une contrainte en compression. Cette contrainte ne dépend pas de la température de dépôt et est donc caractéristique des films de silicium amorphes déposés à partir de silane SiH_4 :

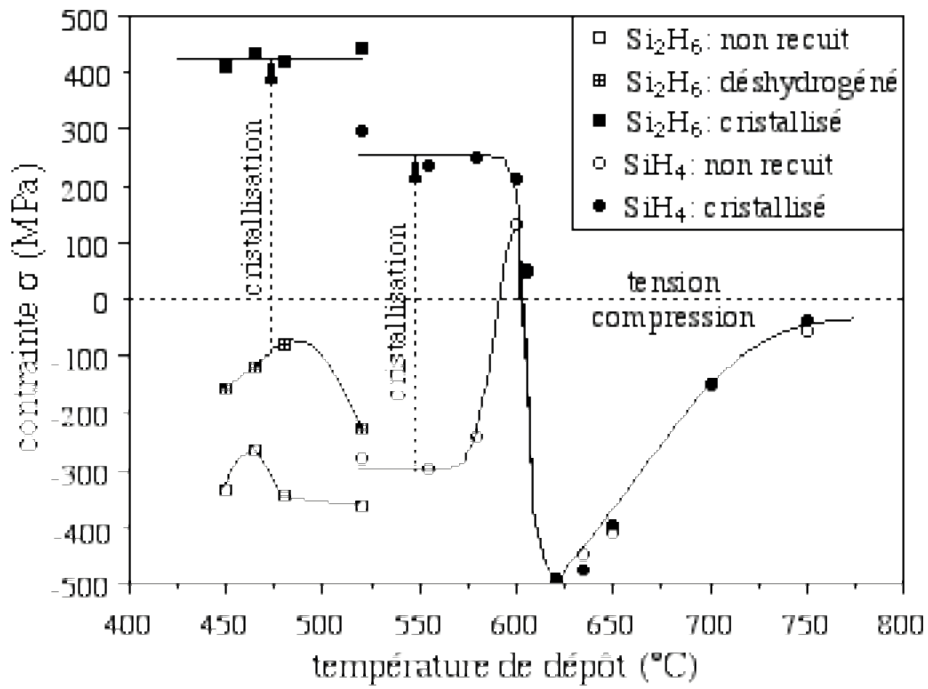


Figure I.10: variations de la contrainte résiduelle σ en fonction de la température de dépôt (filères silane SiH_4 et disilane Si_2H_6)

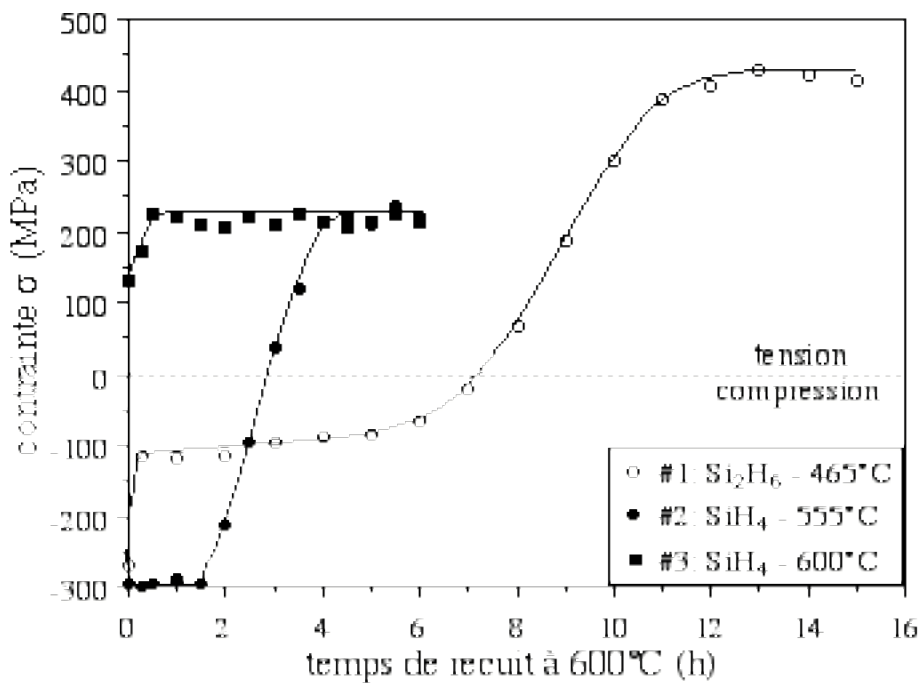


Figure I.11: variations de la contrainte résiduelle σ en fonction du temps de recuit à 600°C

$$\sigma_a(\text{SiH}_4) \approx - 300 \text{ MPa} \quad (\text{I.16})$$

Le recuit de cristallisation "volumique" à 600°C est de nouveau responsable d'une transition compression/tension (figure I.11). La valeur finale ainsi obtenue est encore indépendante de la température de dépôt T et est donc caractéristique des films de silicium polycristallin pv-Si obtenus par recuit thermique en filière silane SiH₄:

$$\sigma_{\text{pv-Si}}(\text{SiH}_4) \approx + 250 \text{ MPa} \quad (\text{I.17})$$

Pour les températures de dépôt T comprises entre 580°C et 600°C, les films sont toujours déposés amorphes mais la cristallisation "volumique" a lieu au cours du dépôt et du silicium semi-cristallin s-Si est finalement obtenu ($0 < \chi < 1$). La contrainte résiduelle σ augmente et tend vers la valeur $\sigma_{\text{cv}}(\text{SiH}_4)$. Le recuit de cristallisation à 600°C permet ensuite d'atteindre cette valeur limite (figure I.11).

$$- 300 \text{ MPa} \leq \sigma_{\text{s-Si}} < 250 \text{ MPa} \quad (\text{I.18})$$

L'augmentation de la température de dépôt T ne permet cependant pas d'atteindre la valeur maximale $\sigma_{\text{cv}}(\text{SiH}_4)$. Pour les températures de dépôt T comprises entre 600°C et 620°C, la contrainte résiduelle σ chute vers une valeur compressive de l'ordre de -500 MPa. En fait, avec l'augmentation de la température, la formation et surtout la cristallisation des liaisons Si-Si est possible dès l'adsorption des espèces chimiques à la surface du film et le silicium est donc déposé directement polycristallin. Cette cristallisation "surfactive" remplace graduellement la cristallisation "volumique" et des films de silicium polycristallin mixte pm-Si sont obtenus:

$$- 500 \text{ MPa} \leq \sigma_{\text{pm-Si}} < + 250 \text{ MPa} \quad (\text{I.19})$$

Enfin, pour les plus fortes températures de dépôt ($T > 620^\circ\text{C}$), seule la cristallisation "surfactive" intervient et du silicium polycristallin ps-Si est directement déposé. L'augmentation de la température de dépôt T est finalement responsable de l'augmentation de la contrainte résiduelle σ de -500 MPa à 0 MPa, i.e. de la relaxation de la contrainte résiduelle:

$$- 500 \text{ MPa} \leq \sigma_{\text{ps-Si}} < + 0 \text{ MPa} \quad (\text{I.20})$$

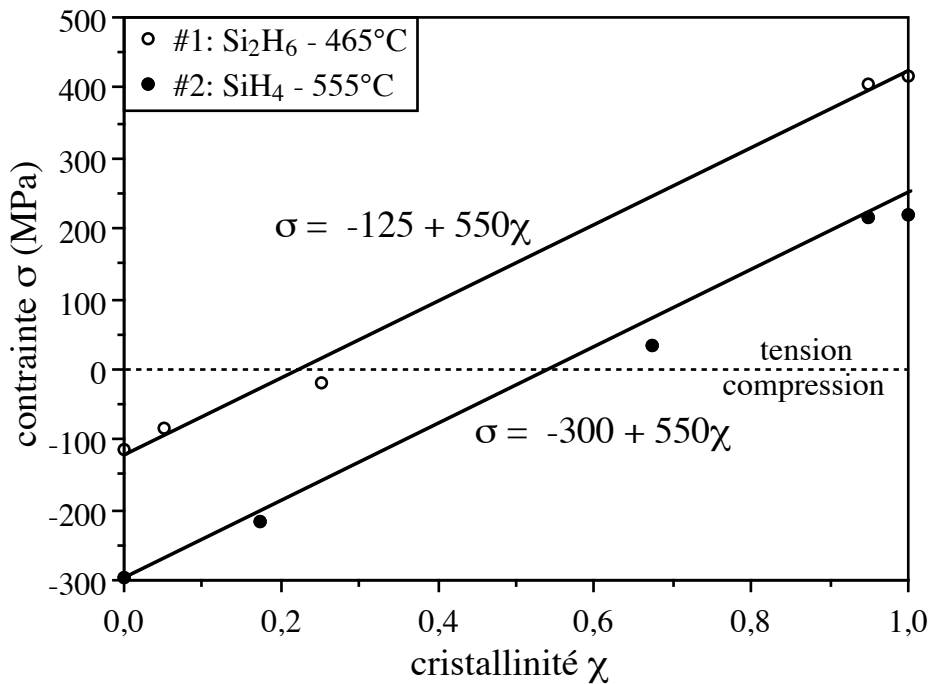


Figure I.12: variations de la contrainte résiduelle σ en fonction de la cristallinité χ

Les films polycristallins pm-Si et ps-Si étant déposés polycristallins, le recuit de cristallisation à 600°C n'a aucune influence sur leur contrainte résiduelle.

Pour les films de silicium déposés amorphes à 465°C (filière disilane Si_2H_6) et à 555°C (filière silane SiH_4), la synthèse des résultats obtenus au cours d'un recuit de cristallisation à 600°C (figure I.11) et des études de microstructure (cf. chapitre I - §II.3.1) a finalement permis de tracer les variations de la contrainte résiduelle σ en fonction de la cristallinité χ (figure I.12). Une relation linéaire a ainsi été mise en évidence pour chaque source gazeuse:

$$\sigma \approx \sigma_{\text{a-Si}} + (\sigma_{\text{pv-Si}} - \sigma_{\text{a-Si}}) \chi \quad (\text{I.21})$$

Dans le cas de la filière disilane Si_2H_6 , cette relation dépend des conditions de dépôt au travers de la valeur de $\sigma_{\text{a-Si}}$. En revanche, dans le cas de la filière silane SiH_4 et d'après les équations I.16 et I.17, cette relation s'écrit quelles que soient les conditions de dépôt:

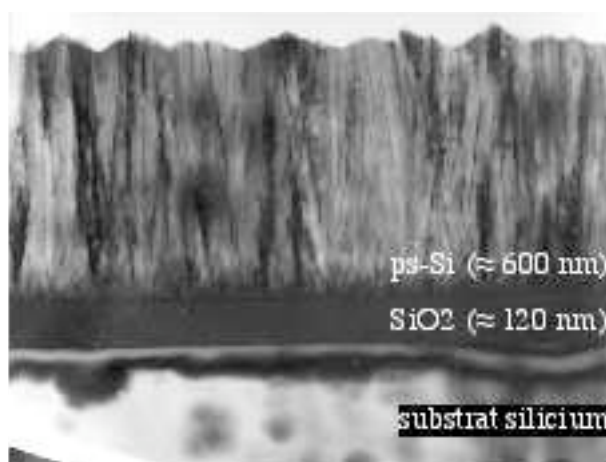
$$\sigma \text{ (MPa)} \approx -300 + 550\chi \quad (\text{I.22})$$

II.3.3 - Etude des films polycristallins

Après le recuit de cristallisation à 600°C, tous les échantillons sont polycristallins et sont caractérisés par un indice constant égal à 3,7 (figure I.5). En revanche, leur contrainte résiduelle est caractérisée par une transition tension/compression en fonction de la température de dépôt T (figure I.10) [I.19]. Ce résultat ne peut être expliqué que par une variation de la microstructure des films de polysilicium. Une étude par microscopie électronique en transmission (MET) a donc été effectuée après le recuit de cristallisation à 600°C pour les deux échantillons suivants (figure I.13):



a) structure granulaire aléatoire obtenue par cristallisation "volumique"



b) structure colonnaire obtenue par cristallisation "surfactive"

Figure I.13: microstructures des polysilicia pv-Si et ps-Si (coupes TEM)

- #3: filière SiH₄ - T = 600°C - P = 200 mtorr
- #4: filière SiH₄ - T = 620°C - P = 200 mtorr

Pour l'échantillon #3 déposé semi-cristallin, la cristallisation "volumique" aboutit à un polysilicium pv-Si caractérisée par une structure granulaire aléatoire (figure I.13 - a) [I.20, I.21] alors que, pour l'échantillon #4 déposé polycristallin, la cristallisation "surfactive" donne un polysilicium ps-Si caractérisée par une structure colonnaire orientée <110> (figure I.13 - b) [I.21, I.22]. La transition tension/compression mise en évidence est ainsi due au changement de microstructure du polysilicium et les films polycristallins mixtes pm-Si sont finalement représentatifs d'un mélange à l'échelle microscopique des microstructures "granulaire" et "colonnaire".

II.4 – Compétition entre mécanismes de dépôt et de cristallisation

Les résultats du paragraphe II.3 mettent en évidence les influences croisées des mécanismes de dépôt et de cristallisation sur les propriétés des films de silicium [I.23, I.24(annexe)]. Afin de quantifier ces résultats, les vitesses de dépôt V_d et de cristallisation V_c ont été introduites en tant que paramètres principaux, en considérant que [I.5]:

$$V_c = V_{c_0} \exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right) \quad (\text{I.23})$$

avec: $E_c \approx 2,5 \text{ eV}$
 et: $V_{c_0} \approx 1,6 \times 10^{15} \text{ nm/min}$

À l'aide de l'équation I.23, la microstructure des différents films a pu être étudiée en fonction des cinétiques de dépôt et de cristallisation (figure I.14). Il apparaît que les structures amorphe a-Si, semi-cristalline s-Si, polycristalline mixte pm-Si et polycristalline ps-Si, sont respectivement obtenues lorsque la vitesse de dépôt V_d est très supérieure, légèrement supérieure, à peu près égale et inférieure à la vitesse de cristallisation V_c , c'est-à-dire:

- $V_d \gg V_c$: dépôt de silicium amorphe a-Si
- $V_d > V_c$: dépôt de silicium semi-cristallin s-Si
- $V_d \approx V_c$: dépôt de silicium polycristallin mixte pm-Si
- $V_d < V_c$: dépôt de silicium polycristallin ps-Si

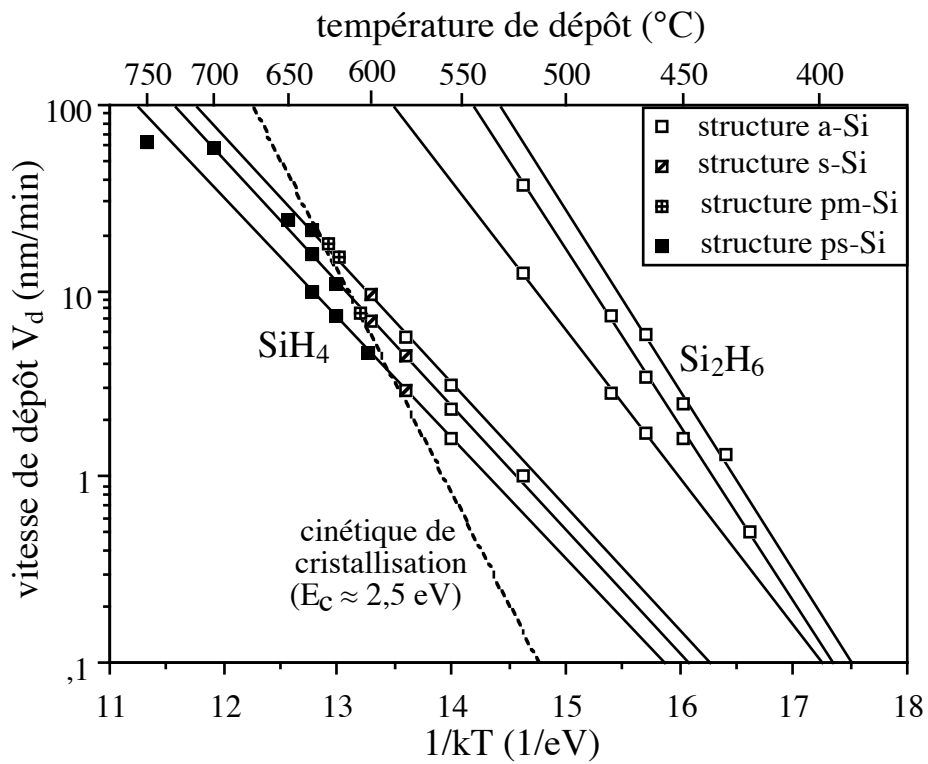


Figure I.14: microstructure en fonction de la température de dépôt

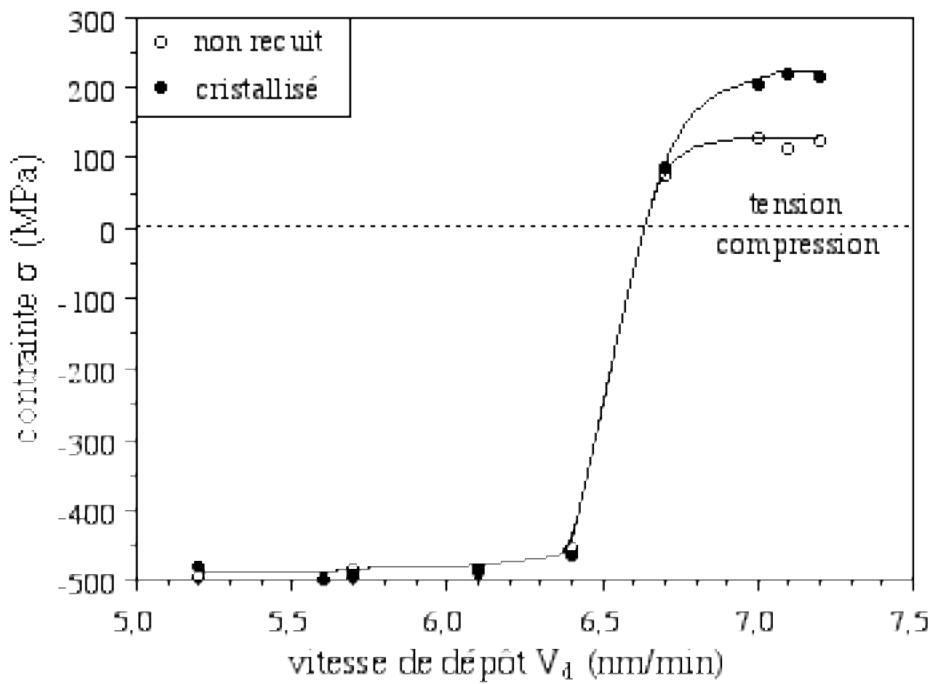


Figure I.15: variations de la contrainte résiduelle le long de la charge en fonction de la vitesse de dépôt V_d

Afin de confirmer le rôle de la vitesse de dépôt V_d , différents films de silicium ont été déposés à 600°C pour de faibles débits de silane SiH_4 , i.e. 20 centimètres cubes standards par minute. Dans ce cas, les effets de consommation ne sont plus négligeables et il est possible de faire varier la vitesse de dépôt V_d le long de la charge tout en gardant la vitesse de cristallisation V_c constante.

La figure I.15 représente les variations le long de la charge de la contrainte résiduelle σ en fonction de la vitesse de dépôt V_d pour les échantillons non-recuits et recuits 16 heures à 600°C, i.e. cristallisés. La transition tension/compression caractéristique du changement de microstructure pv-Si/pm-Si/ps-Si est mise en évidence pour une vitesse de dépôt V_d égale à 6,5 nm/min, i.e. pour un rapport V_d/V_c peu différent de 1 puisque la vitesse de cristallisation du silicium V_c à 600°C est de l'ordre de 6 nm/min.

En tenant compte de ce résultat, nous avons repris l'étude de tous nos films de silicium quelles que soient la filière gazeuse (silane SiH_4 et disilane Si_2H_6) et les conditions de dépôt (température T, pression P, distance inter-plaquette δ). Les figures I.16 et I.17 représentent ainsi les variations de l'indice de réfraction à 830nm n et de la contrainte résiduelle des films non recuits, déshydrogénés et cristallisés, en fonction du rapport entre vitesses de dépôt et de cristallisation V_d/V_c .

L'étude des variations de l'indice de réfraction à 830 nm n permet d'unifier les filières silane SiH_4 et disilane Si_2H_6 (figure I.16). Elle met clairement en évidence la diminution d'indice de 4,0 à 3,7, i.e. la transition pv-Si/pm-Si/ps-Si pour un rapport V_d/V_c peu différent de 1. Après le recuit de cristallisation, l'indice de réfraction est constant, égal à 3,7, et rien ne permet de distinguer les différentes structures polycristallines.

L'étude des variations de la contrainte résiduelle nécessite de distinguer les filières silane SiH_4 et disilane Si_2H_6 (figure I.17).

En filière Si_2H_6 ($V_d/V_c > 10$), la contrainte des films non recuits σ et déshydrogénés σ' suit des variations globalement linéaires avec V_d/V_c (non mis en évidence sur la figure I.17 en raison du choix d'un axe logarithmique). Cette dépendance est cependant difficilement explicable car l'influence de la vitesse de cristallisation V_c sur ces films fondamentalement déposés amorphes et hydrogénés n'est a priori pas évidente. Après un recuit de cristallisation, tous les échantillons ont une structure polycristalline pv-Si et sont caractérisés par une contrainte en tension de l'ordre de 425 MPa (cf. chapitre I - §II.3.1).

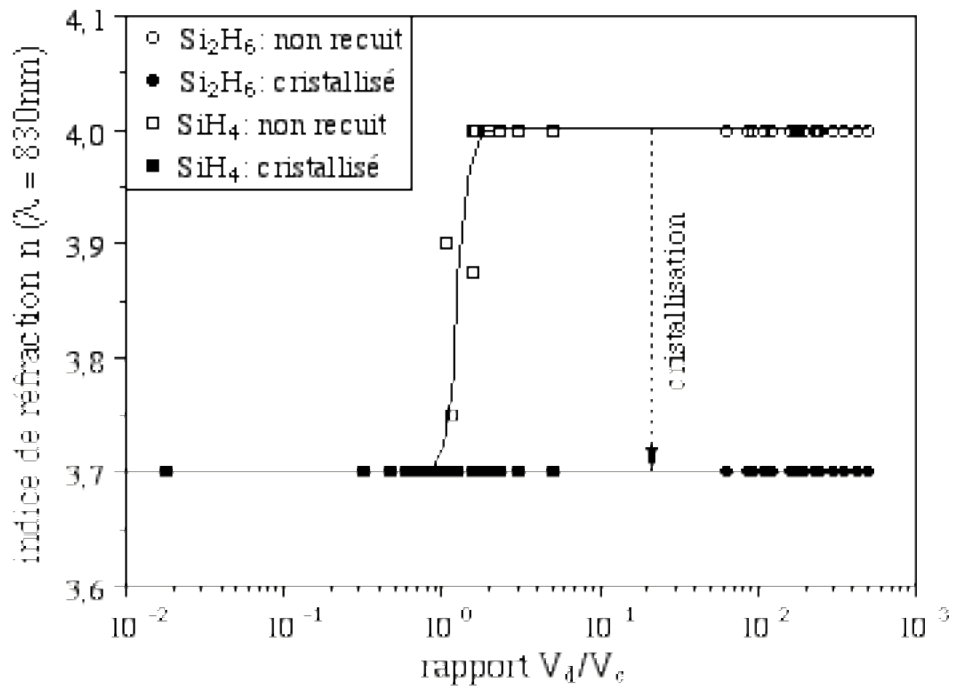


Figure I.16: variations de l'indice de réfraction à 830nm n en fonction du rapport V_d/V_c (filères silane SiH_4 et disilane Si_2H_6)

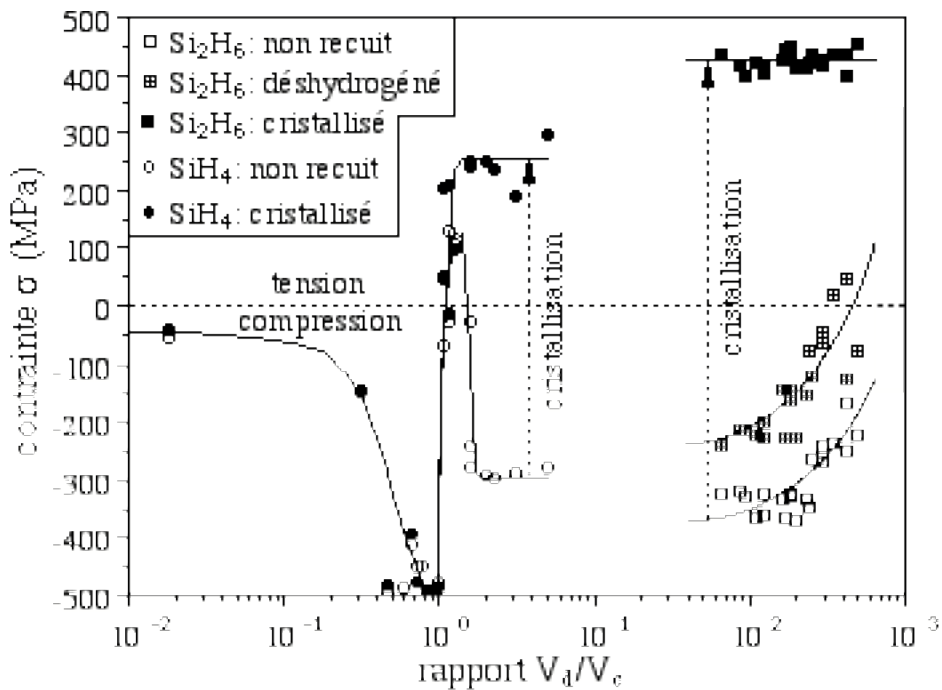


Figure I.17: variations de la contrainte résiduelle σ en fonction du rapport entre V_d/V_c (filères silane SiH_4 et disilane Si_2H_6)

En filière silane SiH_4 ($V_d/V_c < 10$), la transition tension/compression relative à au changement de microstructure pv-Si/pm-Si/ps-Si est définitivement mise en évidence pour un rapport V_d/V_c égal à 1.

Tous ces résultats montrent finalement que les propriétés des films de silicium dépendent directement du rapport entre vitesses de dépôt et de cristallisation V_d/V_c de la manière suivante:

- $V_d/V_c \gg 1$: dépôt de silicium amorphe a-Si
- $V_d/V_c > 1$: dépôt de silicium semi-cristallin s-Si
- $V_d/V_c \approx 1$: dépôt de silicium polycristallin mixte pm-Si
- $V_d/V_c < 1$: dépôt de silicium polycristallin ps-Si

Après un recuit de cristallisation, trois structures polycristallines distinctes sont finalement obtenues:

- $V_d/V_c > 1$: obtention de silicium polycristallin pv-Si
- $V_d/V_c \approx 1$: obtention de silicium polycristallin mixte pm-Si
- $V_d/V_c < 1$: obtention de silicium polycristallin ps-Si

L'influence de la pression de dépôt P s'explique maintenant facilement: son augmentation est responsable d'une augmentation de la vitesse de dépôt V_d , i.e. d'une augmentation du rapport V_d/V_c , et ainsi d'un décalage des différentes transitions pour des vitesses de cristallisation V_c plus élevées, i.e. pour des températures de dépôt T plus élevées. En filière silane SiH_4 , ce phénomène est aisément mis en évidence en étudiant les variations de l'indice de réfraction à 830nm n ou de la contrainte résiduelle σ en fonction de la température de dépôt T pour différentes pressions de dépôt P (figures I.18 et I.19).

Cette même analyse a été confirmée pour l'influence de la distance inter-plaquette δ sur les propriétés des films de silicium même si une étude systématique n'a pas été effectuée pour ce paramètre de dépôt.

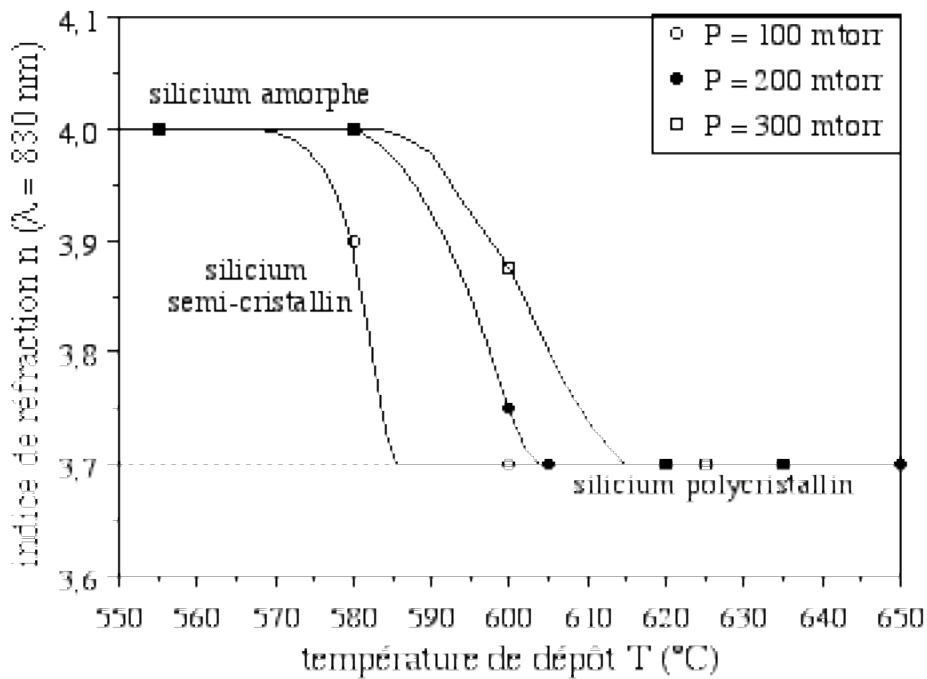


Figure I.18: variations de l'indice de réfraction à 830nm n en fonction de la température de dépôt T pour différentes pressions de dépôt P (filère silane SiH_4)

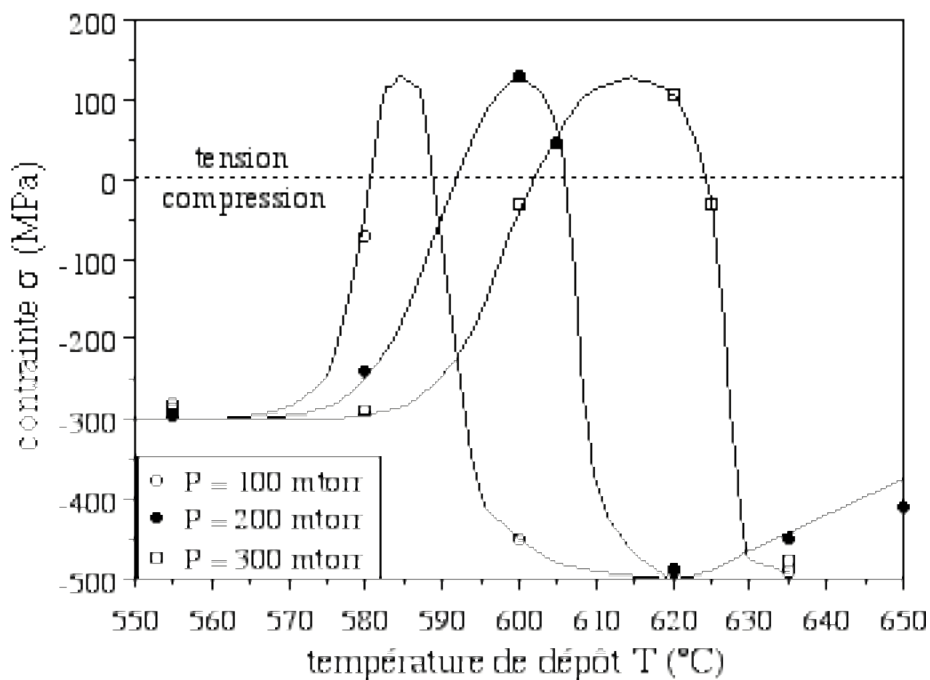


Figure I.19: variations de la contrainte résiduelle σ en fonction de la température de dépôt T pour différentes pressions de dépôt P (filère silane SiH_4)

II.5 – Synthèse de l'étude des films de silicium

Au cours de nos travaux, nous avons fait une étude systématique des filières silane SiH_4 et disilane Si_2H_6 pour le dépôt LPCVD de films de silicium. Il a ainsi été possible de déterminer les différentes cinétiques de dépôt ainsi que les propriétés des films déposés (indice de réfraction à 830nm, cristallinité, microstructure et contrainte résiduelle) et de relier ces différentes grandeurs par des lois semi-empiriques. L'analyse de ces différents résultats a finalement permis de mettre en évidence:

- l'influence de deux mécanismes de cristallisation dits "volumique" et "surfactive"
- l'importance du rapport V_d/V_c entre les vitesses de dépôt et de cristallisation

Au total, il est maintenant possible d'avoir une compréhension globale des mécanismes physico-chimiques du dépôt LPCVD des films de silicium. Ainsi, pour des conditions de dépôt données (température et pression), la connaissance des cinétiques de dépôt et de cristallisation des films de silicium et la prise en compte du paramètre V_d/V_c permet de déterminer l'indice de réfraction, la cristallinité, la microstructure, la contrainte résiduelle des films déposés ainsi que l'influence d'un recuit de cristallisation sur ces différents paramètres.

Finalement, au-delà des connaissances acquises, nos recherches ont répondu à la problématique du développement des films LPCVD de silicium (cf. chapitre I - Introduction) en privilégiant les cinétiques de dépôt ainsi que les propriétés structurales et opto-électro-mécaniques des films déposés. Elles autorisent donc la modélisation globale des procédés de dépôt LPCVD et de recuit des films de silicium, ainsi que le développement d'applications microtechnologiques et nanotechnologiques.

III - Etude des films SiN_x

En microélectronique, le nitrure de silicium a été développé en tant que matériau diélectrique. Son optimisation a abouti à l'utilisation du composé stœchiométrique Si₃N₄ et à la mise au point de procédés de dépôt LPCVD homogènes et reproductibles en filière dichlorosilane/ammoniac SiH₂Cl₂/NH₃ [I.1]. Avec le développement des microtechnologies, la prise en compte des propriétés physico-chimiques pour la réalisation de micro-capteurs/actionneurs a modifié la donne en nécessitant des déviations significatives de la stœchiométrie SiN_x. Dans ce cadre, l'utilisation de la filière dichlorosilane/ammoniac SiH₂Cl₂/NH₃ est remise en cause car elle ne permet généralement pas d'obtenir ces déviations de stœchiométrie avec de bonnes homogénéités de dépôt [I.25].

Au travers de mes travaux personnels, de la thèse de Monsieur Laurent Jalabert et des stages de fin d'études de Messieurs Lilian Masarotto (INSA/DEA - 1997) et Emmanuel Couderc (ENSPM - 1998), nous avons entrepris d'étudier les potentialités des filières présentes au laboratoire, i.e. disilane/ammoniac Si₂H₆/NH₃ et silane/ammoniac SiH₄/NH₃, en vue de l'obtention de films de stœchiométrie SiN_x par dépôt chimique en phase vapeur sous basse pression. Avec l'introduction de l'ammoniac NH₃ dans la phase gazeuse, cette étude n'a pas pu être aussi systématique que dans le cas du dépôt LPCVD de films de silicium. Néanmoins, la démarche n'a été que légèrement simplifiée en choisissant de travailler aux environs des conditions optimales de dépôt des filières étudiées, l'accent étant porté sur l'obtention d'une grande gamme de stœchiométrie SiN_x ($0 \leq x \leq 4/3$).

III.1 – Description des conditions de dépôt

Pour la filière SiH₄/NH₃, les paramètres de dépôt optimaux ont été définis à partir des travaux de thèse de Messieurs Léonce Kouakou Kouassi et Redhouane Henda effectués sous la direction de Madame Danielle Bielle-Daspét et Monsieur Emmanuel Scheid [I.26, I.27]. Pour la filière Si₂H₆/NH₃, nous avons choisi de travailler à basse température suite à mes travaux de thèse effectués sous la direction de Messieurs Augustin Martinez et Emmanuel Scheid [I.28].

Comme précédemment, nous n'avons pas étudié l'influence directe des débits des gaz silane d(SiH₄), disilane d(Si₂H₆) et ammoniac d(NH₃). Nous avons seulement choisi des débits tels que la cinétique de dépôt soit contrôlée par la température (cf. chapitre I - §I.1). Nous avons en revanche introduit un nouveau paramètre intitulé rapport des débits de gaz R représentant le rapport d(NH₃)/d(Si₂H₆) ou d(NH₃)/d(SiH₄) selon les cas. Au total, le tableau I.2 résume les choix effectués.

	filière Si ₂ H ₆ /NH ₃	filière SiH ₄ /NH ₃
température de dépôt T (°C)	450 - 480	725 - 775
pression de dépôt P (mtorr)	200	100 - 300
distance interplaquette δ (mm)	20	10
rapport des débits de gaz R	0 - 6	0 - 1,6

Tableau I.2: paramètres de dépôt pour les filières Si₂H₆/NH₃ et SiH₄/NH₃

III.2 – Théorie du milieu effectif appliquée au matériau SiN_x

La théorie du milieu effectif suppose que les propriétés macroscopiques d'un milieu hétérogène ne dépendent pas de sa structure microscopique. Ainsi, pour l'analyse de grandeurs macroscopiques, un milieu hétérogène constitué de différents atomes pourra être assimilé à un mélange des différentes phases solides caractéristiques de ces atomes (figure I.20). Les propriétés de ces phases homogènes étant connues, il sera possible d'en déduire les propriétés du milieu hétérogène étudié.

Ce formalisme n'est bien évidemment pas réaliste vis-à-vis de la structure microscopique réelle du milieu étudié. Dans notre cas, il serait ainsi faux de conclure que le matériau SiN_x est constitué d'une matrice de silicium dans laquelle sont inclus des conglomerats de nitrure de silicium (ou vice-versa). Néanmoins, il permet de caractériser simplement les variations d'une grandeur macroscopique en fonction de la stœchiométrie.

Selon la théorie du milieu effectif [I.29], le matériau SiN_x a donc été considéré comme un mélange hétérogène de silicium Si (fraction volumique f_{Si}) et de nitrure de silicium stœchiométrique Si₃N₄ (fraction volumique $f_{\text{Si}_3\text{N}_4}$). L'expression de Bruggeman appliquée à l'indice optique \tilde{n} du matériau SiN_x étudié permet alors d'écrire:

$$f_{\text{Si}} \frac{\tilde{n}_{\text{Si}}^2 - \tilde{n}^2}{\tilde{n}_{\text{Si}}^2 + 2\tilde{n}^2} + f_{\text{Si}_3\text{N}_4} \frac{\tilde{n}_{\text{Si}_3\text{N}_4}^2 - \tilde{n}^2}{\tilde{n}_{\text{Si}_3\text{N}_4}^2 + 2\tilde{n}^2} = 0 \quad (\text{I.24})$$

avec: $f_{\text{Si}} + f_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 1 \quad (\text{I.25})$

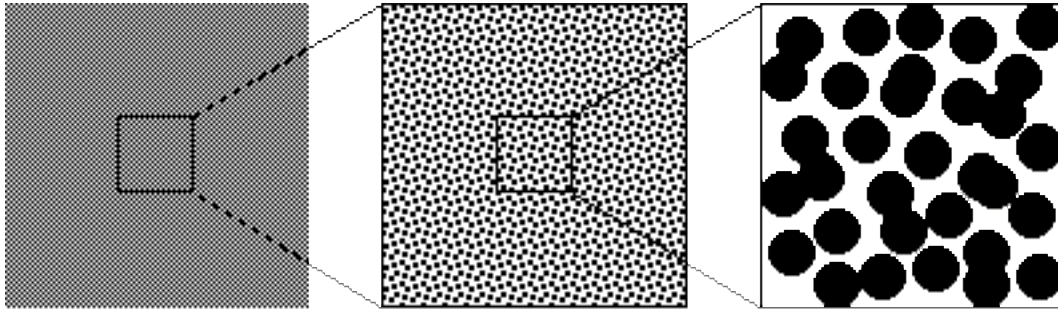


Figure I.20: Assimilation d'un milieu hétérogène par un mélange de deux phases homogènes

La longueur d'onde de travail ($\lambda = 830\text{nm}$) a été choisie afin que le coefficient d'extinction k du matériau SiN_x soit négligeable quelle que soit sa stœchiométrie (k inférieur ou égal à 0,005, valeur caractéristique du silicium [I.30, I.31]), soit:

$$\tilde{n}^2 = (n - ik)^2 = n^2 \quad (\text{I.26})$$

À partir des équations (I.24) et (I.25) et (I.26), il est possible de déterminer les fractions volumiques en silicium Si et en nitrure de silicium Si_3N_4 constituant le matériau SiN_x étudié:

$$f_{\text{Si}} = \frac{2n^4 + n^2(n_{\text{Si}}^2 - 2n_{\text{Si}_3\text{N}_4}^2) - n_{\text{Si}}^2 n_{\text{Si}_3\text{N}_4}^2}{3n^2(n_{\text{Si}}^2 - n_{\text{Si}_3\text{N}_4}^2)} \quad (\text{I.27})$$

$$f_{\text{Si}_3\text{N}_4} = \frac{2n^4 + n^2(n_{\text{Si}_3\text{N}_4}^2 - 2n_{\text{Si}}^2) - n_{\text{Si}}^2 n_{\text{Si}_3\text{N}_4}^2}{3n^2(n_{\text{Si}_3\text{N}_4}^2 - n_{\text{Si}}^2)} \quad (\text{I.28})$$

Le rapport N/Si du matériau SiN_x étudié pourra ensuite être calculé à partir de ces fractions volumiques:

$$x = \frac{[\text{N}]}{[\text{Si}]} = \frac{f_{\text{Si}_3\text{N}_4}[\text{N}]_{\text{Si}_3\text{N}_4}}{f_{\text{Si}}[\text{Si}]_{\text{Si}} + f_{\text{Si}_3\text{N}_4}[\text{Si}]_{\text{Si}_3\text{N}_4}} \quad (\text{I.29})$$

où $[\text{Si}]_{\text{Si}}$, $[\text{Si}]_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ et $[\text{N}]_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ sont respectivement les concentrations atomiques du silicium et de l'azote dans le silicium Si et le nitrure de silicium Si_3N_4 [I.31]:

- $[\text{Si}]_{\text{Si}} = 5,0 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$
- $[\text{Si}]_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 3,6 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$
- $[\text{N}]_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 4,8 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$

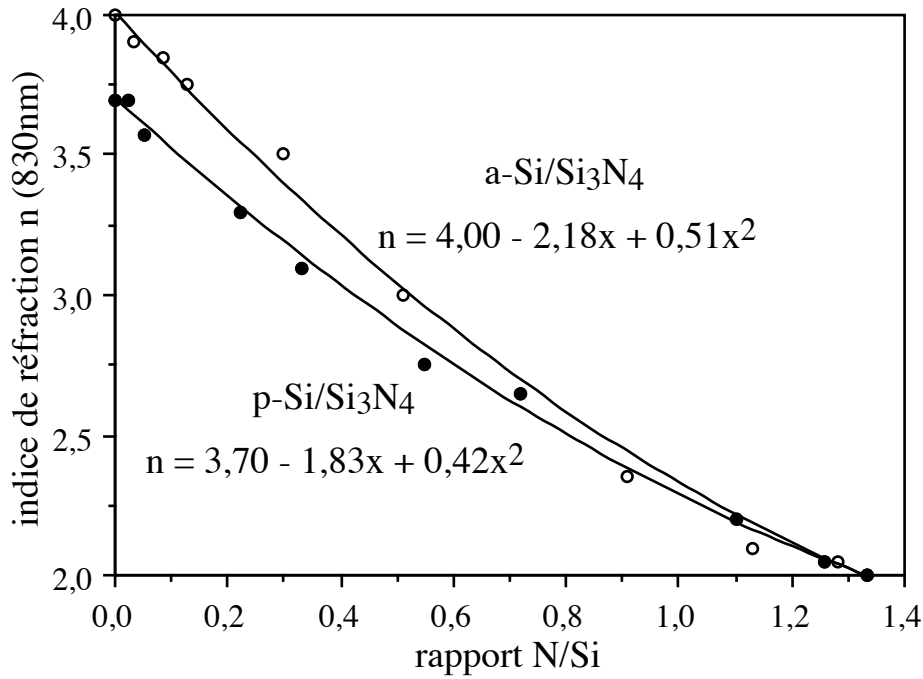


Figure I.21: indice de réfraction n ($\lambda = 830\text{nm}$) en fonction du rapport N/Si
Comparaison entre théorie et expérience

En fait, afin de tenir compte des phénomènes de cristallisation, nous avons étudié séparément les mélanges hétérogènes a-Si/Si₃N₄ et p-Si/Si₃N₄, [I.32(annexe), I.33(annexe)]. Ainsi, les indices de réfraction à 830nm du silicium amorphe a-Si, du silicium polycristallin p-Si et du nitrure de silicium Si₃N₄ étant respectivement égaux à 4,0, 3,7 et 2,0, les équations (I.27), (I.28) et (I.29) ont permis de définir une relation entre l'indice de réfraction n ($\lambda = 830\text{nm}$) et le rapport N/Si (noté x) dans chaque cas:

$$\text{a-Si/Si}_3\text{N}_4: x = -\frac{24n^4 - 336n^2 - 768}{7n^4 + 352n^2 - 224} \quad (\text{I.30})$$

$$\text{p-Si/Si}_3\text{N}_4: x = -\frac{24n^4 - 281n^2 - 657}{7n^4 + 282n^2 - 192} \quad (\text{I.31})$$

Les équations théoriques I.30 et I.31 ont finalement été comparées aux résultats expérimentaux obtenus par spectroscopie XPS pour des films SiN_x déposés par LPCVD à basse température (480°C) en filière Si₂H₆/NH₃, et à haute température (750°C) en filière SiH₄/NH₃. Un bon accord entre théorie et expérience a ainsi été obtenu (figure I.21). En fait, l'étude des équations (I.30) et (I.31) montre qu'il est plus pratique d'utiliser une interpolation parabolique des courbes théoriques. Dans chaque cas, elle permet d'obtenir une relation simple entre l'indice de réfraction n à 830nm et le rapport N/Si noté x avec une erreur inférieure au pour-cent:

$$\text{a-Si/Si}_3\text{N}_4: n \approx 4,0 - 2,18x + 0,51x^2 \quad (\text{I.32})$$

$$\text{p-Si/Si}_3\text{N}_4: n \approx 3,7 - 1,83x + 0,42x^2 \quad (\text{I.33})$$

Par la suite, les équations (I.32) ou (I.33) seront systématiquement utilisées pour déterminer la stœchiométrie d'un film SiN_x à partir de la mesure ellipsométrique à 830nm de son indice de réfraction n .

III.3 – Etude de la filière disilane/ammoniac $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{NH}_3$

III.3.1 - Chimie du mélange $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{NH}_3$

Comme cela a été montré précédemment pour le dépôt de silicium (cf. chapitre I - §II.2), l'intérêt du disilane Si_2H_6 réside dans l'intervention du silylène SiH_2 en phase gazeuse. En présence d'ammoniac NH_3 , ce radical va être responsable de la création d'espèces chimiques "silicio-azotées" comme le monoaminosilane SiH_3NH_2 ou le monosilylamine SiHNH_2 . Les réactions en phase gazeuse peuvent ainsi être résumées comme suit [I.34]:

- $\text{Si}_2\text{H}_6 \text{ -----> SiH}_2 + \text{SiH}_4$
- $\text{SiH}_4 \text{ -----> SiH}_2 + \text{H}_2$
- $\text{SiH}_2 + \text{NH}_3 \text{ -----> SiH}_3\text{NH}_2$
- $\text{SiH}_4 + \text{NH}_3 \text{ -----> SiH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_2$
- $\text{SiH}_3\text{NH}_2 \text{ -----> SiHNH}_2 + \text{H}_2$
- $\text{SiH}_2 \text{ -----> Si}_{\text{adsorbé}} + \text{H}_2$
- $\text{SiH}_4 \text{ -----> Si}_{\text{adsorbé}} + 2\text{H}_2$
- $\text{SiHNH}_2 \text{ -----> SiN}_{\text{adsorbé}} + 3/2\text{H}_2$
- $\text{NH}_3 \text{ -----> N}_{\text{adsorbé}} + 3/2\text{H}_2$

Pour des températures de dépôt inférieures à 480°C, l'influence du silane SiH_4 et la pyrolyse de l'ammoniac NH_3 pourront être négligées. Les réactions en phase gazeuse se limitent ainsi à:

- $\text{Si}_2\text{H}_6 \text{ -----> SiH}_2 + \text{SiH}_4$
- $\text{SiH}_2 + \text{NH}_3 \text{ -----> SiH}_3\text{NH}_2$
- $\text{SiH}_3\text{NH}_2 \text{ -----> SiHNH}_2 + \text{H}_2$
- $\text{SiH}_2 \text{ -----> Si}_{\text{adsorbé}} + \text{H}_2$
- $\text{SiHNH}_2 \text{ -----> SiN}_{\text{adsorbé}} + 3/2\text{H}_2$

Ainsi, la forte réactivité du silylène SiH_2 et la présence en phase gazeuse du monosilylamine SiH_2NH_2 permettront d'obtenir des variations significatives de la stœchiométrie SiN_x , i.e. du silicium dopé azote baptisé NIDOS (Nitrogen doped silicon) [I.35, I.36(annexe)], ou du nitrure riche en silicium.

III.3.2 - Cinétiques de dépôt des films SiN_x

Les cinétiques de dépôt de silicium dopé azote à partir de disilane Si_2H_6 ont été étudiées pour de faibles rapports des débits de gaz R (figure I.22). Elles mettent toutes en évidence un comportement type "loi d'Arrhénius" (équation I.4) caractérisé par une énergie d'activation E_a de l'ordre de 2,25 eV.

Il apparaît de plus que la vitesse de dépôt V_d diminue avec l'augmentation du rapport des débits de gaz R, i.e. avec l'augmentation relative du débit d'ammoniac $d(\text{NH}_3)$ par rapport au débit de silane $d(\text{Si}_2\text{H}_6)$. Afin de caractériser plus précisément cette influence, la vitesse de dépôt V_d a été représentée en fonction du rapport entre le débit de disilane $d(\text{Si}_2\text{H}_6)$ et la somme totale des débits de gaz, i.e. en fonction de $1/(1+R)$ (figure I.23). L'obtention de droites linéaires montre que l'influence du débit d'ammoniac se limite à la diminution de la pression partielle de disilane. Cela revient à dire que pour les faibles rapports des débits de gaz R ($R \leq 6$), l'ammoniac NH_3 peut être considéré comme un gaz neutre du point de vue des cinétiques de dépôt [I.36(annexe)].

Au total, la vitesse de dépôt V_d des films SiN_x déposés à partir du mélange $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{NH}_3$ sera facilement obtenue à partir de la vitesse de dépôt V_{do} des films de silicium déposés à partir de disilane Si_2H_6 pur:

$$V_d = \frac{1}{1+R} V_{do}(T, P, \dots) \quad (\text{I.34})$$

Ainsi, les variations de V_{do} en fonction des différents paramètres de dépôt (température T, pression P, distance inter-plaquette δ, \dots) étant connues (cf. chapitre I - §II.2) et l'influence du rapport des débits de gaz R étant dissociée de celle de ces paramètres, l'équation (I.34) permet finalement la détermination de la vitesse de dépôt d'un film SiN_x quelconque déposé à partir du mélange disilane/ammoniac $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{NH}_3$.

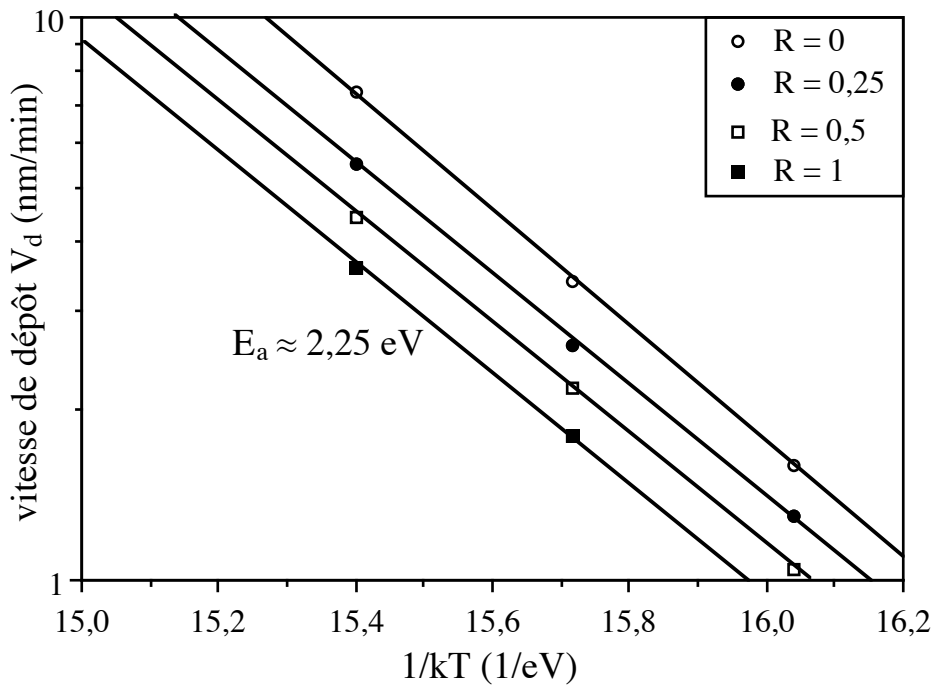


Figure I.22: cinétiques de dépôt à partir du mélange disilane/ammoniac $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{NH}_3$

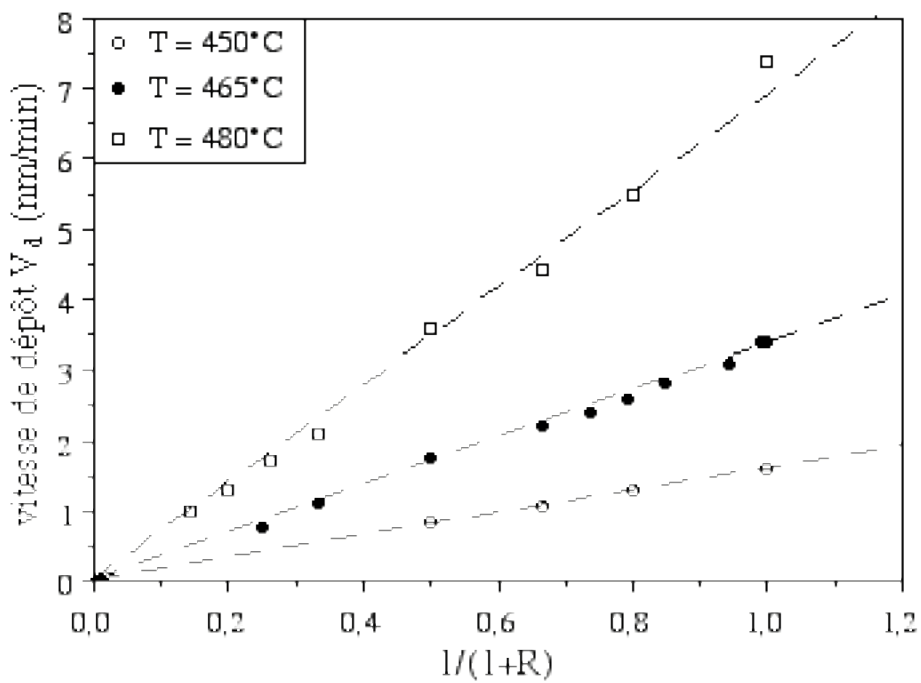


Figure I.23: vitesses de dépôt en fonction du rapport des débits de gaz R

III.3.3 - Propriétés optiques et structurales des films SiN_x

L'étude ellipsométrique ($\lambda = 830\text{nm}$) effectuée sur l'ensemble des films SiN_x déposés à partir du mélange Si₂H₆/NH₃ a mis en évidence des indices de réfraction n supérieurs à 3,0 ou, en utilisant l'équation (I.32), des rapports N/Si inférieurs à 0,5. Ces valeurs étant très différentes de celles du nitrure de silicium stœchiométrique Si₃N₄ (N/Si = 1.33) pour s'approcher de celles du silicium (N/Si = 0), le matériau déposé a été appelé silicium dopé azote ou NIDOS (nitrogen doped silicon).

La figure I.24 représente les variations du rapport N/Si en fonction du rapport des débits de gaz R pour les différentes températures de dépôt. Puisque l'ammoniac NH₃ est responsable de l'adsorption d'atomes d'azote grâce à la dissociation du monosilylamine SiH₂NH₂, le rapport N/Si augmente avec le rapport des débits de gaz R pour une température T donnée. De plus, puisque les phénomènes d'adsorption des atomes de silicium sont dus à la très réactive molécule de silylène SiH₂, l'augmentation de la température de dépôt T aboutit à une diminution de la teneur en azote N/Si pour un rapport des débits de gaz R donné.

En se limitant à ces considérations, de faibles températures de dépôt T ou de forts débits de gaz R sont nécessaires pour l'obtention de fortes teneurs en azote (N/Si > 0,1). En fait puisque des vitesses de dépôt raisonnables, i.e. supérieures à 1 nm/min, sont une obligation dans le cadre des microtechnologies, l'utilisation de fortes températures de dépôt T et de forts rapports des débits de gaz R sera finalement retenue pour cet objectif.

Afin d'explicitier le dépôt de silicium dopé azote, le rapport N/Si a été représenté en fonction du rapport entre le rapport des débits de gaz R et la vitesse de dépôt à partir de disilane pur V_{do} (figure I.25). Ainsi, une relation linéaire a été mise en évidence [I.36(annexe)]:

$$x = \frac{N}{Si} \approx 0,32 \frac{R}{V_{do}(T, P, \dots)} \quad (\text{I.35})$$

Ainsi, si l'ammoniac NH₃ peut être considéré comme un gaz neutre du point de vue des cinétiques de dépôt du silicium dopé azote, il intervient néanmoins directement sur le rapport N/Si du film déposé. La proportionnalité avec le rapport des débits de gaz R représente en fait l'influence de l'ammoniac NH₃ et la présence du monosilylamine SiH₂NH₂ dans la phase gazeuse alors que l'anti-proportionnalité avec la vitesse de dépôt à partir de disilane Si₂H₆ pur prend en compte la réactivité du silylène SiH₂.

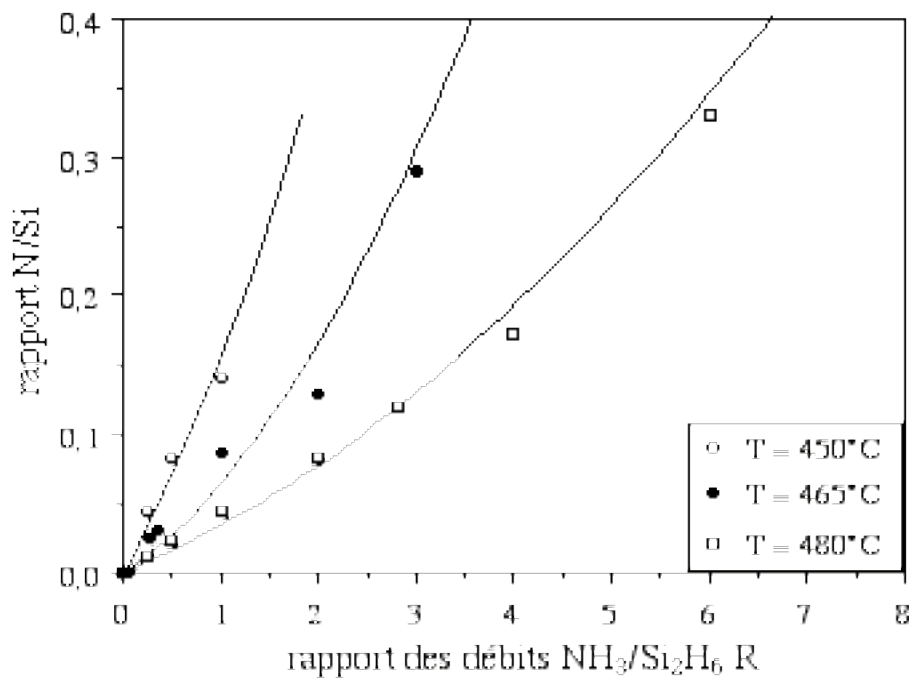


Figure I.24: rapport N/Si en fonction du rapport des débits de gaz R

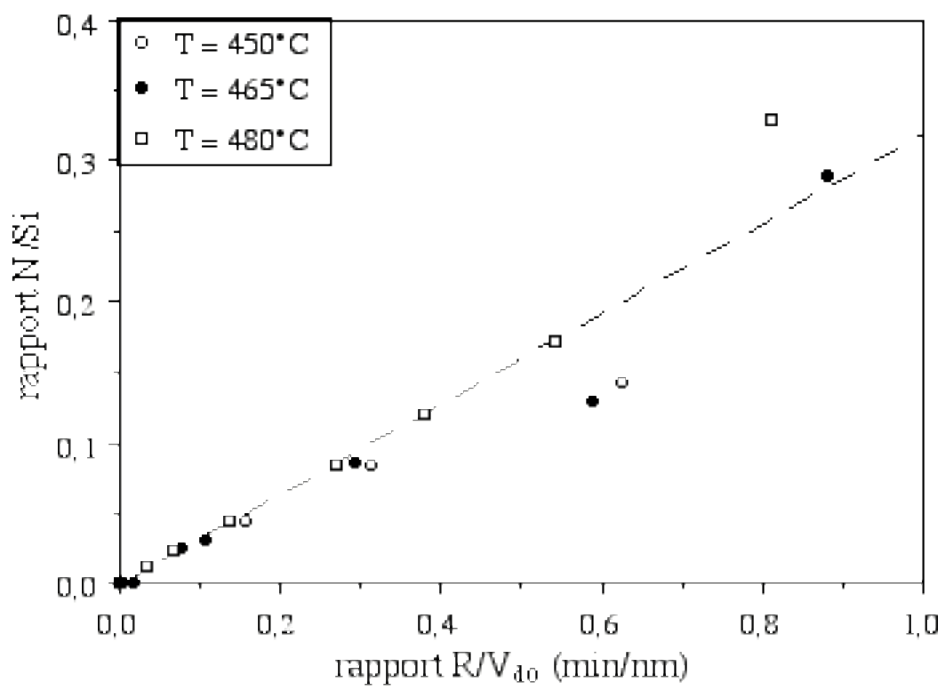


Figure I.25: rapport N/Si en fonction du rapport entre le rapport des débits de gaz R et la vitesse de dépôt à partir de disilane pur V_{do}

III.3.4 - Contraintes résiduelles des films SiN_x

De manière générale, la contrainte résiduelle d'un film comporte une composante intrinsèque et une composante thermique (équation I.9). Dans le cas d'un film SiN_x, la composante thermique σ_{th} ne peut être évaluée car les valeurs des coefficients d'élasticité et de dilatation thermique sont inconnues (équation I.8). Néanmoins, comme les teneurs en azote N/Si des films étudiés sont inférieures à 0,35, la contrainte thermique σ_{th} reste inférieure à 10 MPa et peut donc être négligée devant la valeur de la contrainte intrinsèque σ_{int} et les erreurs de mesure.

Dans le cadre de l'étude de la filière Si₂H₆, la contrainte intrinsèque des films de silicium déposés à 480°C et non recuits a été reliée à leur hydrogénation [H] et à leur ordonnancement θ (équation I.12). Cette phénoménologie a été gardée pour l'étude des films de silicium dopé azote déposés à partir du mélange disilane/ammoniac Si₂H₆/NH₃, l'ordonnancement θ étant remplacé par le rapport des débits de gaz R:

$$\sigma = \sigma_R + \sigma_{[H]} \quad (I.36)$$

Après un recuit de 15 minutes à 600°C, i.e. après la déshydrogénation du film de silicium dopé azote, nous obtenons:

$$\sigma' = \sigma_R \quad (I.37)$$

Après un recuit 60 minutes à 850°C, les phénomènes de cristallisation devront être pris en compte pour la détermination de la contrainte:

$$\sigma'' = \sigma_R + \sigma_\chi \quad (I.38)$$

Ainsi, connaissant les valeurs de σ , σ' et σ'' (figure I.26), les équations (I.36), (I.37) et (I.38) permettent de calculer les valeurs de σ_R , $\sigma_{[H]}$ et σ_χ (figure I.27).

L'étude de l'influence du recuit de 60 minutes à 850°C est particulièrement intéressante car elle met en valeur deux comportements différents (figure I.26). Pour les faibles rapports des débits de gaz ($R \leq 2$), le recuit est responsable d'une transition compression/tension de la contrainte liée à la cristallisation du film (cf. chapitre I - §II.3.2). Au contraire, pour les forts rapports des débits de gaz ($R \geq 4$), le recuit est responsable d'une diminution de la contrainte vers des valeurs encore plus compressives.

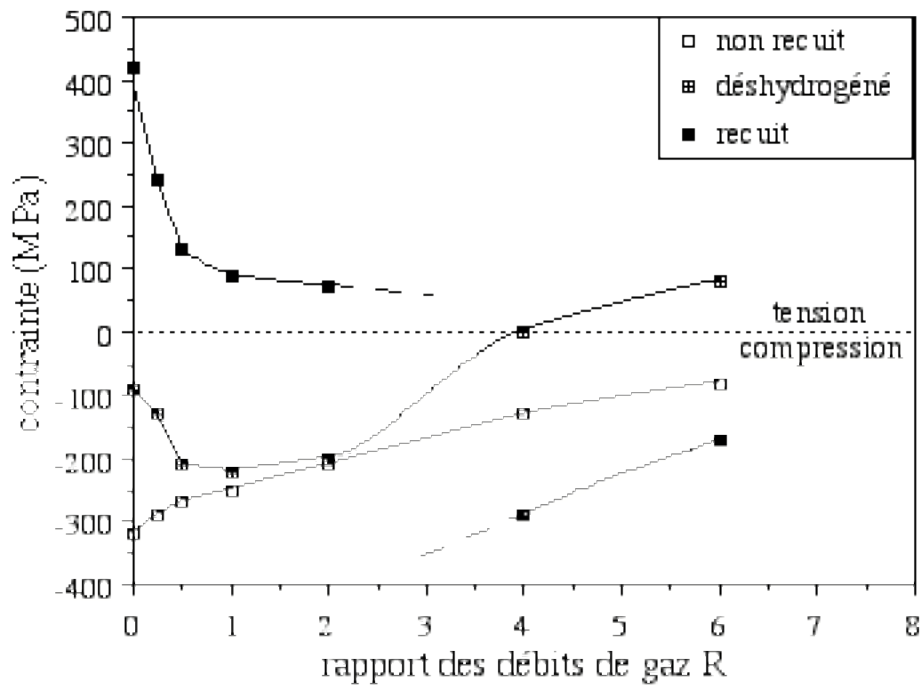


Figure I.26: variations de la contrainte résiduelle σ en fonction du rapport des débits de gaz R

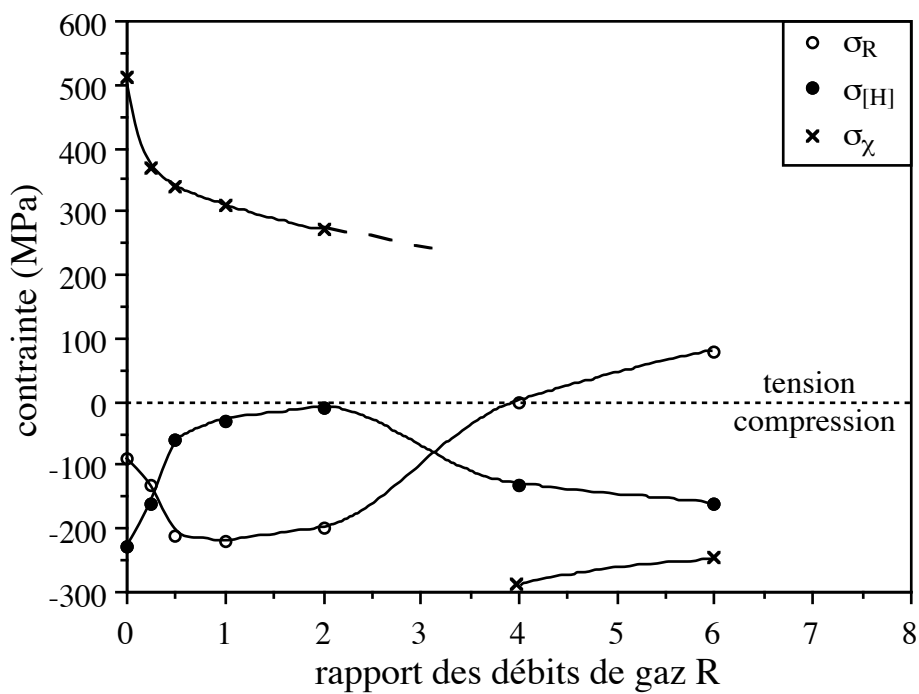


Figure I.27: variations des contraintes σ_R , $\sigma_{[H]}$, et σ_χ en fonction du rapport des débits de gaz R

Nous n'avons pas d'explication pour ce dernier phénomène caractérisé par une discontinuité des fonctions représentatives des contraintes σ_R (figure I.26) et σ_x (figure I.27). Il montre néanmoins que le recuit choisi (850°C - 60 minutes) ne permet pas de cristalliser les films à fortes teneurs en atomes d'azote ($N/Si \geq 0,15$), i.e. que le dopage azote inhibe les mécanismes de cristallisation du silicium.

L'étude de la figure I.27 permet finalement d'explicitier les influences du rapport des débits des gaz R et de l'hydrogénation [H].

Pour les faibles rapports des débits de gaz ($R \leq 1$), i.e pour les faibles teneurs en azote des films déposés ($N/Si \leq 0,05$), l'adsorption du monosilylamine SiH_2NH_2 est minoritaire devant celle du silylène SiH_2 et configuration Si:N de type sp^3 est ainsi favorisée. La diminution de σ_R et l'augmentation de $\sigma_{[H]}$ avec le rapport des débits de gaz R montrent que l'adsorption d'atomes d'azote est responsable d'une contrainte en compression et se fait au détriment de l'hydrogénation [H].

Pour les forts rapports des débits de gaz ($R \geq 2$), i.e pour les fortes teneurs en azote des films déposés ($N/Si \geq 0,1$), l'adsorption du monosilylamine SiH_2NH_2 devient majoritaire devant celle du silylène SiH_2 . Ainsi, les réarrangements entre les liaisons Si-N-H et Si-H forment des liaisons Si-N-Si, favorisant la configuration Si-N de type sp^2 ainsi que les phénomènes d'hydrogénation. Comme ces phénomènes sont respectivement responsables de contraintes en tension et en compression [I.15, I.37], la contrainte σ_R augmente tandis que la contrainte $\sigma_{[H]}$ diminue avec le rapport des débits de gaz R (figure I.26).

III.3.5 - Propriétés électriques des films SiN_x

Après un recuit de 60 minutes à 850°C permettant a priori l'obtention d'une structure polycristalline conductrice, la résistance par carré $R_{carré}$ des différents films de silicium dopé azote déposés à 480°C a été étudiée en fonction du rapport des débits de gaz R et de leur teneur en azote N/Si (tableau I.3).

rapport des débits de gaz R	0	0,25	0,5
teneur en azote N/Si	0	0,01	0,02
résistance par carré $R_{carré}$ (k Ω)	8,5	42,5	470

Tableau I.3: résistance par carré des films de silicium dopé azote recuits 60 minutes à 850°C

À priori, l'atome d'azote devrait agir comme un donneur d'électrons au sein d'une matrice silicium [I.38]. En fait, l'obtention de fortes valeurs de résistance par carré met en évidence sa faible efficacité de dopage. Dans la gamme de dopage étudiée ($N/Si \geq 0,01$), il apparaît de plus que la résistance par carré des films de silicium dopé azote recuit 60 minutes à 850°C augmente avec le rapport des débits de gaz R. Ce résultat confirme que l'augmentation de la teneur en azote N/Si est responsable du remplacement graduel de la configuration conductrice Si:N de type sp^3 (a priori majoritaire) par la configuration isolante Si-N de type sp^2 caractéristique du nitrure de silicium stœchiométrique Si_3N_4 [I.39].

III.4 – Etude de la filière silane/ammoniac SiH_4/NH_3

III.4.1 - Chimie du mélange SiH_4/NH_3

Par analogie avec l'étude du mélange disilane/ammoniac Si_2H_6/NH_3 et de par l'utilisation de températures de dépôt élevées (725 - 775°C), la chimie du mélange silane/ammoniac SiH_4/NH_3 nécessite la prise en compte d'espèces chimiques "silicio-azotées". Les réactions en phase gazeuse peuvent ainsi être résumées comme suit [I.34]:

- $SiH_4 \text{ -----> } SiH_2 + H_2$
- $SiH_2 + NH_3 \text{ -----> } SiH_3NH_2$
- $SiH_4 + NH_3 \text{ -----> } SiH_3NH_2 + H_2$
- $SiH_3NH_2 \text{ -----> } SiHNNH_2 + H_2$
- $SiH_2 \text{ -----> } Si_{\text{adsorbé}} + H_2$
- $SiH_4 \text{ -----> } Si_{\text{adsorbé}} + 2H_2$
- $SiHNNH_2 \text{ -----> } SiN_{\text{adsorbé}} + 3/2H_2$
- $NH_3 \text{ -----> } N_{\text{adsorbé}} + 3/2H_2$

Pour les forts rapports des débits de gaz R, l'ammoniac NH_3 inhibe la pyrolyse du silane SiH_4 et ainsi la synthèse de silylène SiH_2 . Les réactions en phase gazeuse se limitent ainsi à:

- $SiH_4 + NH_3 \text{ -----> } SiH_3NH_2 + H_2$
- $SiH_3NH_2 \text{ -----> } SiHNNH_2 + H_2$
- $SiHNNH_2 \text{ -----> } SiN_{\text{adsorbé}} + 3/2H_2$
- $NH_3 \text{ -----> } N_{\text{adsorbé}} + 3/2H_2$

Il est alors possible d'obtenir des films SiN_x dont les teneurs en azote sont comprises entre 1 et 4/3, i.e. de déposer du nitrure riche en silicium ou du nitrure stœchiométrique Si_3N_4 [I.37, I.40, I.41(annexe)].

Pour les faibles rapports des débits de gaz R, la pyrolyse de l'ammoniac NH_3 est négligeable et les réactions en phase gazeuse deviennent:

- $\text{SiH}_4 \text{ -----> SiH}_2 + \text{H}_2$
- $\text{SiH}_2 + \text{NH}_3 \text{ -----> SiH}_3\text{NH}_2$
- $\text{SiH}_4 + \text{NH}_3 \text{ -----> SiH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_2$
- $\text{SiH}_3\text{NH}_2 \text{ -----> SiHNH}_2 + \text{H}_2$
- $\text{SiH}_2 \text{ -----> Si}_{\text{adsorbé}} + \text{H}_2$
- $\text{SiH}_4 \text{ -----> Si}_{\text{adsorbé}} + 2\text{H}_2$
- $\text{SiHNH}_2 \text{ -----> SiN}_{\text{adsorbé}} + 3/2\text{H}_2$

Ainsi, la présence en phase gazeuse du silylène SiH_2 , du monoaminosilane SiH_3NH_2 et du monosilylamine SiHNH_2 vont permettre d'obtenir des films SiN_x dont les teneurs en azote sont comprises entre 0 et 1, i.e. de déposer du silicium, du silicium dopé azote ou du nitrure riche en silicium [I.42].

Au total, l'ensemble de la gamme de stœchiométrie SiN_x ($0 \leq x \leq 4/3$) pourra être effectivement obtenue, i.e. du silicium, du silicium dopé azote, du nitrure riche en silicium et du nitrure de silicium stœchiométrique Si_3N_4 pourront être déposés.

Par la suite, nous allons tout d'abord présenter le dépôt de nitrure de silicium stœchiométrique Si_3N_4 obtenu pour le plus fort rapport de débits de gaz testé ($R = 1,6$), puis nous étudierons plus spécialement l'influence du rapport des débits de gaz R sur les propriétés des films SiN_x déposés, la température T et la pression P de dépôt étant respectivement égale à 750°C et 300 millitorrs.

III.4.2 - Etude des films de nitrure stœchiométrique Si_3N_4

Les films de nitrure de silicium stœchiométrique Si_3N_4 , i.e. caractérisés par un indice de réfraction à 830nm n égal à $2,00 \pm 0,01$, ont été obtenus pour le plus fort rapport des débits de gaz testé ($R = 1,6$). Quelle que soit la pression de dépôt P, les cinétiques de dépôt mettent en évidence une loi d'Arrhénius (équation I.4) caractérisée par une énergie d'activation E_a égale à 1,1 eV (figure I.28).

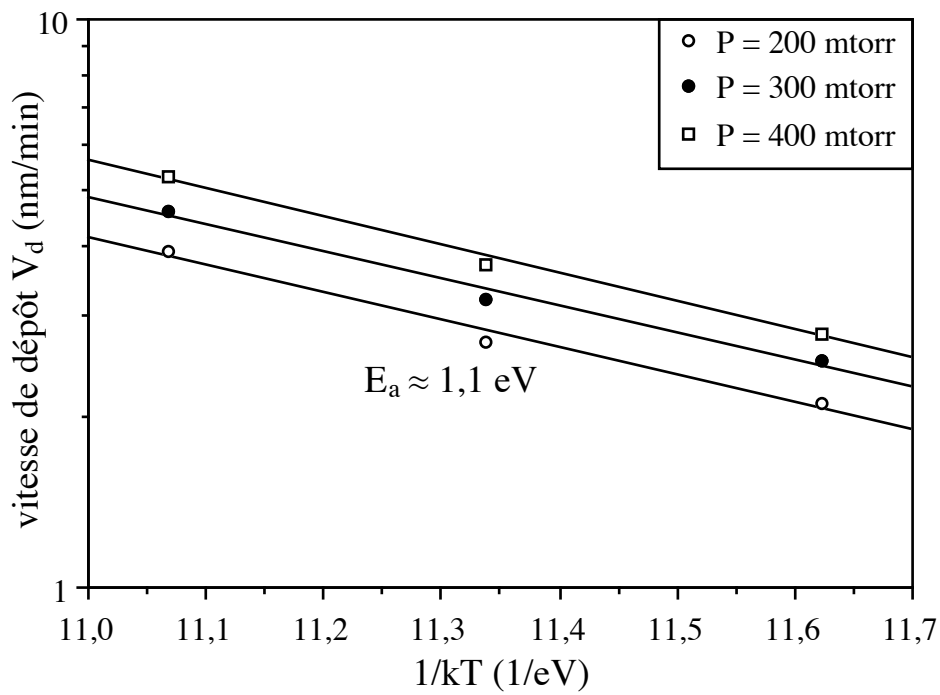


Figure I.28: cinétiques de dépôt de nitrure de silicium Si_3N_4 déposés à partir du mélange silane/ammoniac SiH_4/NH_3

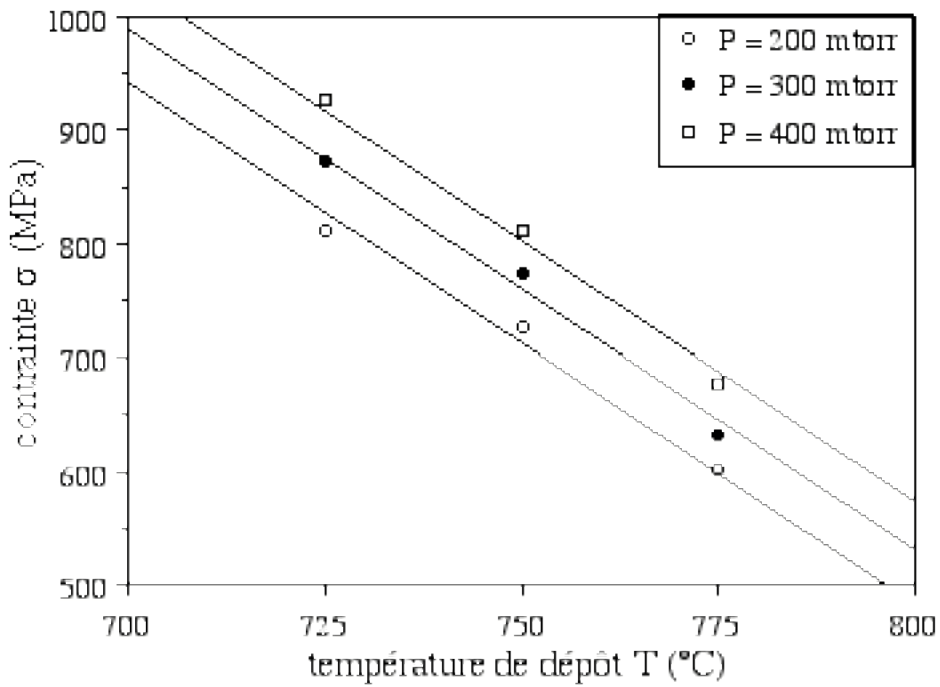


Figure I.29: étude des contraintes des films de nitrure de silicium Si_3N_4 déposés à partir du mélange silane/ammoniac SiH_4/NH_3

L'étude des contraintes des films Si_3N_4 déposés à partir du mélange silane/ammoniac SiH_4/NH_3 met en évidence des valeurs tensiles inférieures à 1 GPa (figure I.29). Pour comparaison, les films Si_3N_4 déposés à partir du mélange dichlorosilane/ammoniac $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3$ sont caractérisés par des contraintes de l'ordre de 1,2 GPa.

La contrainte résiduelle σ diminue avec l'augmentation de la température de dépôt T ou avec la diminution de la pression de dépôt P , en accord avec la relation suivante (où σ , T , et P sont respectivement exprimé en MPa, mtorr et $^\circ\text{C}$):

$$\sigma \approx 4075 + 0,45P - 4,6T \quad (\text{I.39})$$

En analysant l'ensemble des résultats de la littérature relatifs aux propriétés mécaniques du silicium monocristallin orienté (111) et du nitrure de silicium Si_3N_4 [I.41(annexe)] et en utilisant l'équation (I.8), la contrainte thermique σ_{th} peut finalement être estimée à:

$$\sigma_{\text{th}} \approx 0,1T \quad (\text{I.40})$$

Ainsi, d'après les équations I.9, I.39 et I.40, les influences de la température de dépôt T et de la pression de dépôt P sur la contrainte intrinsèque σ_{int} des films de nitrure de silicium stœchiométrique Si_3N_4 déposé à partir de la filière silane/ammoniac SiH_4/NH_3 s'écrivent:

$$\sigma_{\text{int}} \approx 4075 + 0,45P - 4,7T \quad (\text{I.41})$$

D'après les travaux de Noskov et al., les contraintes tensiles des films de nitrure de silicium Si_3N_4 sont dues à l'hydrogénation au cours du dépôt et plus précisément à la contraction du film due à la dissociation des liaisons Si-H et N-H et au réarrangement des liaisons pendantes pour former les liaisons Si-N de type sp^2 [I.37]. Ce modèle s'applique parfaitement ici puisqu'il permet d'expliquer quantitativement les influences des paramètres de dépôt. Une augmentation de la température de dépôt T est en effet responsable d'une diminution de l'hydrogénation: moins de liaisons Si-H et N-H sont ainsi créées lors de la croissance du film et la contrainte devient moins tensile, i.e. diminue. Au contraire, une augmentation de la pression de dépôt P est responsable d'une augmentation de l'hydrogénation: plus de liaisons Si-H et N-H sont ainsi créées et la contrainte devient plus tensile, i.e. augmente.

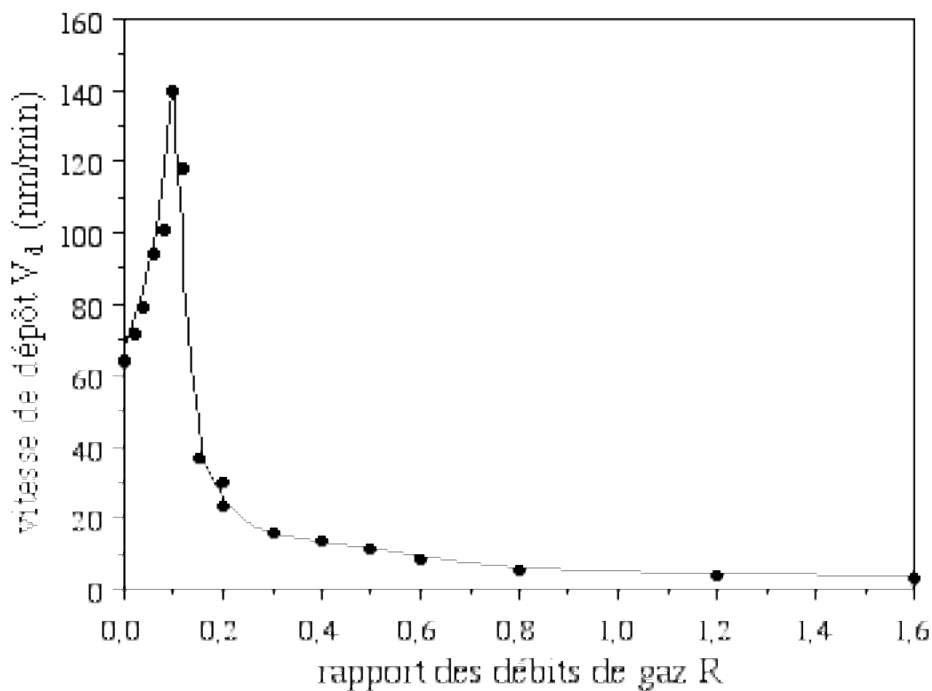


Figure I.30: vitesses de dépôt en fonction du rapport des débits de gaz R

III.4.3 - Vitesses de dépôt des films SiN_x

L'étude de la vitesse de dépôt V_d des films SiN_x en fonction du rapport des débits de gaz R met en évidence des variations abruptes et l'existence d'un maximum (figure I.30). Pour expliquer ces variations, il est nécessaire d'étudier les réactions chimiques en phase gazeuse (cf. chapitre I - §III.4.1).

Il est connu que l'ammoniac NH_3 est responsable de l'inhibition de la pyrolyse du silane SiH_4 , i.e. que l'augmentation du rapport des débits de gaz R entraîne une diminution de la vitesse de dépôt. Cependant, en réagissant avec le silylène SiH_2 , l'ammoniac NH_3 favorise aussi la formation de monoaminosilane SiH_3NH_2 et de monosilylamine SiHNH_2 , et déséquilibre la réaction de pyrolyse du silane SiH_4 vers la formation d'encore plus de silylène SiH_2 . La grande réactivité de ces espèces chimiques est alors responsable de l'augmentation de la vitesse de dépôt. Les influences cumulées de ces deux mécanismes physico-chimiques entraînent finalement l'augmentation de la vitesse de dépôt V_d vers une valeur maximale de l'ordre de 140 nm/min pour les faibles rapports des débits de gaz ($R < 0,1$), puis sa diminution vers une valeur théoriquement nulle ($V_d \approx 3,2$ nm/min pour $R = 1,6$) pour les forts rapports des débits de gaz ($R > 0,1$).

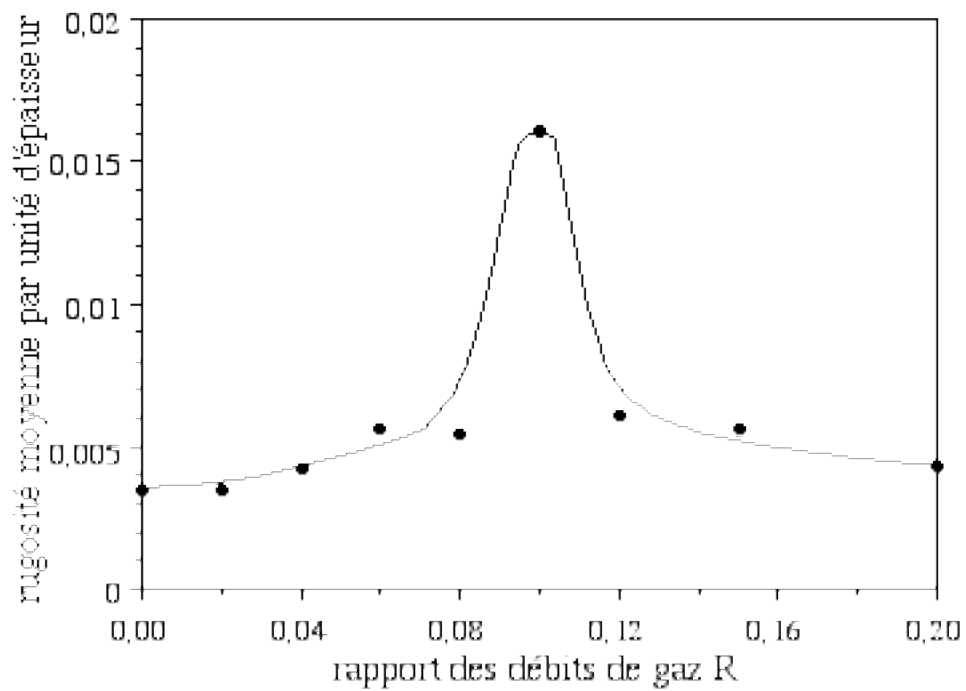


Figure I.31: rugosité moyenne par unité d'épaisseur des films de silicium dopé azote en fonction du rapport des débits de gaz R

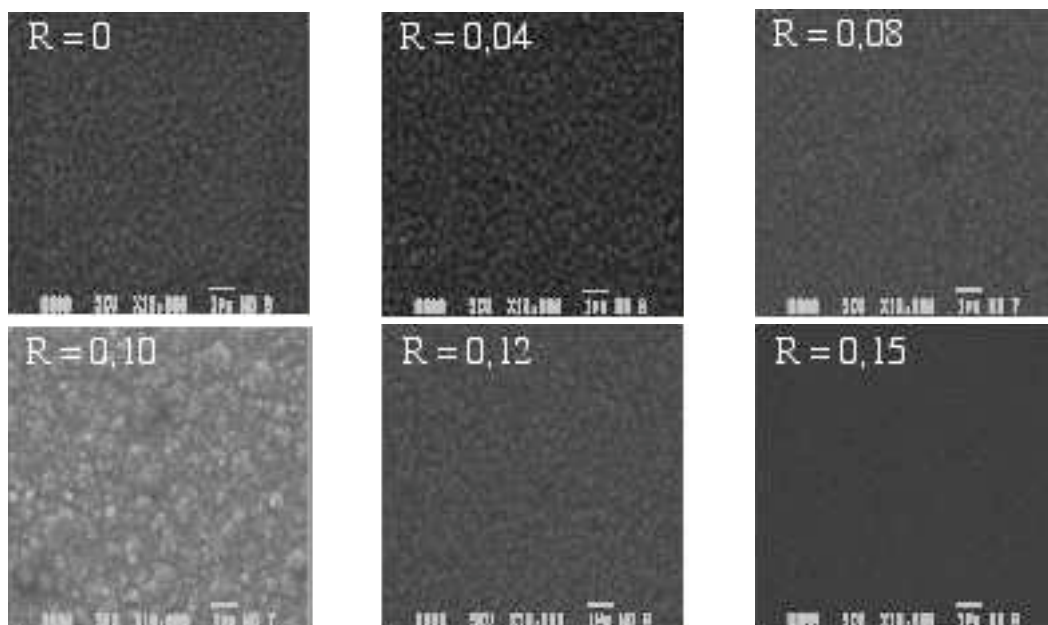


Figure I.32: structures amorphes et polycristallines des films de silicium dopé azote en fonction du rapport des débits de gaz R

Afin de vérifier qualitativement cette analyse, la rugosité des films SiN_x déposés pour de faibles rapports des débits de gaz ($R < 0,2$) a été étudiée par profilométrie. Nous avons ainsi représenté les variations de la rugosité moyenne r par unité d'épaisseur, i.e. le rapport r/e où e est l'épaisseur déposée, en fonction du rapport des débits de gaz R (figure I.31). L'obtention d'une valeur maximale pour $R = 0,1$ traduit bien la participation au dépôt d'espèces chimiques très réactives présentes dans la phase gazeuse.

Finalement, la microstructure des différents films de silicium dopé azote a été étudiée par microscopie électronique à balayage (figure I.32). Les films faiblement dopés ($R \leq 0,12$) sont caractérisés par une structure polycristalline alors que les films fortement dopés ($R \geq 0,15$) sont caractérisés par une structure amorphe. Ce comportement démontre une fois de plus que le dopage azote inhibe les mécanismes de cristallisation du silicium.

Pour $R = 0,1$ (figure I.31), la mise en évidence d'une structure polycristalline très chaotique est à relier avec l'obtention du maximum de vitesse et de rugosité de dépôt.

III.4.4 - Propriétés optiques et stœchiométriques des films SiN_x

L'étude ellipsométrique ($\lambda = 830\text{nm}$) effectuée sur l'ensemble des films SiN_x déposés à partir du mélange SiH_4/NH_3 a mis en évidence des indices de réfraction n compris entre 2,0 et 3,7, i.e. l'obtention de nitrure stœchiométrique Si_3N_4 (cf. chapitre I - §III.4.2), de nitrure riche en silicium et de silicium dopé azote et de silicium polycristallin. En utilisant l'équation (I.33), nous avons finalement étudié les teneurs en azote N/Si des films déposés en fonction du rapport des débits de gaz R (figure I.33). Il apparaît ainsi que la teneur en azote N/Si augmente logiquement avec le rapport des débits des gaz R .

La discontinuité obtenue pour $R = 0,2$ est due à l'augmentation du débit de silane SiH_4 de 50 à 100 centimètres cubes standards par minute (sccm) nécessaire à l'obtention de faibles valeurs de R (pour des raisons purement techniques...). Elle montre néanmoins que l'augmentation à rapport constant des débits de gaz ammoniac NH_3 et silane SiH_4 est responsable d'une augmentation de la teneur en azote N/Si du film déposé. Ce résultat confirme le rôle majeur joué par l'ammoniac NH_3 sur la formation en phase gazeuse des espèces chimiques monoaminosilane SiH_3NH_2 et monosilylamine SiH_2NH_2 , et donc sur l'obtention de silicium dopé azote (cf. chapitre I - §III.3.3)..

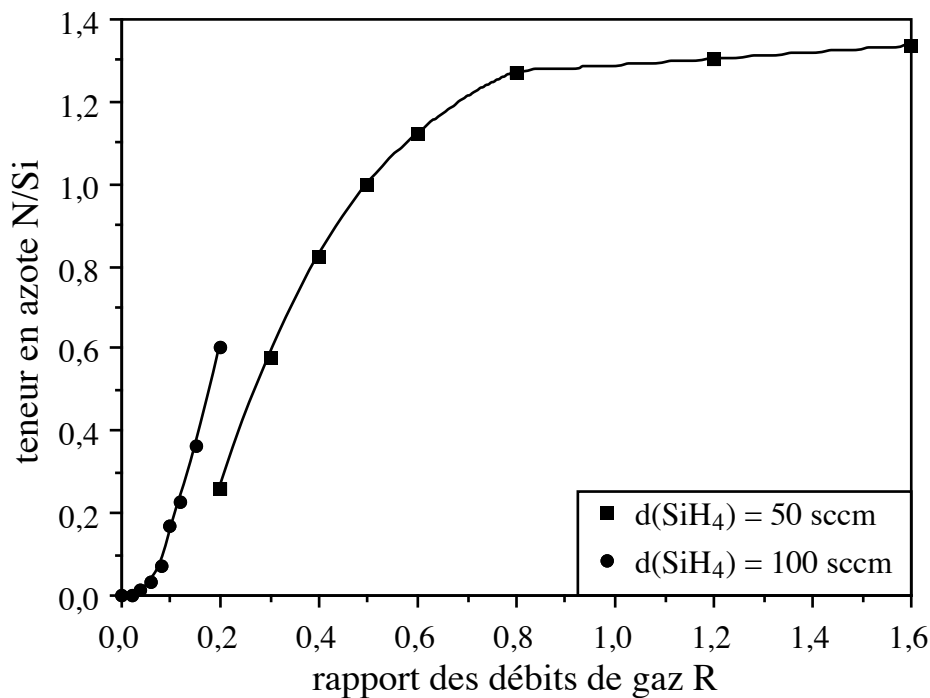


Figure I.33: variations du rapport N/Si en fonction du rapport des débits de gaz R

III.4.5 - Contraintes résiduelles des films SiN_x

Comme précédemment (cf. chapitre I - §III.3.4), la composante thermique σ_{th} d'un film SiN_x ne peut être évaluée simplement. Dans le cas de la filière silane/ammoniac SiH₄/NH₃, l'obtention de teneurs en azote comprises entre 0 et 4/3 permet d'atteindre des valeurs maximales de contrainte thermique de l'ordre de 75 MPa (équation I.39) qui ne pourront pas être négligées. De même, la composante intrinsèque σ_{int} ne saurait être reliée simplement à la cristallinité et à la teneur en azote des films déposés. Nous avons donc choisi d'étudier globalement les contraintes résiduelles.

L'étude de la contrainte σ des films déposés en fonction du rapport des débits de gaz R met en évidence des variations complexes entre compression et tension (figure I.34) Afin d'explicitier ces variations, il est à nouveau nécessaire de prendre en compte l'ambivalence de l'atome d'azote au sein d'une matrice de silicium [I.39].

En absence d'ammoniac NH₃, une contrainte en compression caractéristique de la cristallisation "surfactive" du silicium est obtenue (cf. chapitre I - §II.3.3). Pour les faibles valeurs de rapport des débits de gaz ($R \leq 0,1$), l'augmentation de la contrainte est due à une formation non-négligeable de liaisons Si-N de type sp² par rapport à celle des liaisons Si:N de type sp³ (cf. chapitre I - §III.4.2). Ce comportement est

inverse de celui obtenu dans le cas de la filière disilane/ammoniac $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{NH}_3$ (cf. chapitre I - §III.3.4) et prouve que l'obtention d'une configuration Si:N de type sp^3 majoritaire est étroitement liée avec l'excès de silylène SiH_2 dans la phase gazeuse.

La transition polycristalline/amorphe du silicium dopé azote a ensuite lieu pour des rapports de débits de gaz compris entre 0,1 et 0,3 (cf. chapitre I - §III.4.4). Par analogie avec les résultats obtenus pour la filière $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{NH}_3$ (cf. chapitre I - §III.3.4), elle est responsable d'une diminution de contrainte.

Enfin, pour les plus fortes valeurs de rapports des débits de gaz ($R \geq 0,3$), l'augmentation de contrainte, i.e. la transition compression/tension, est à nouveau due à la formation de liaisons Si-N de type sp^2 , permettant le dépôt de nitrure de riche en silicium et de nitrure de silicium stœchiométrique Si_3N_4 (cf. chapitre I - §III.4.2).

En accord avec certains résultats de la littérature basés sur l'étude des propriétés diélectriques du matériau SiN_x [I.42], la transition entre silicium dopé azote et nitrure riche en silicium est obtenue pour un rapport des débits de gaz R égal à 0,35, i.e. pour une teneur en azote N/Si de l'ordre de 0,7 (figure I.34).

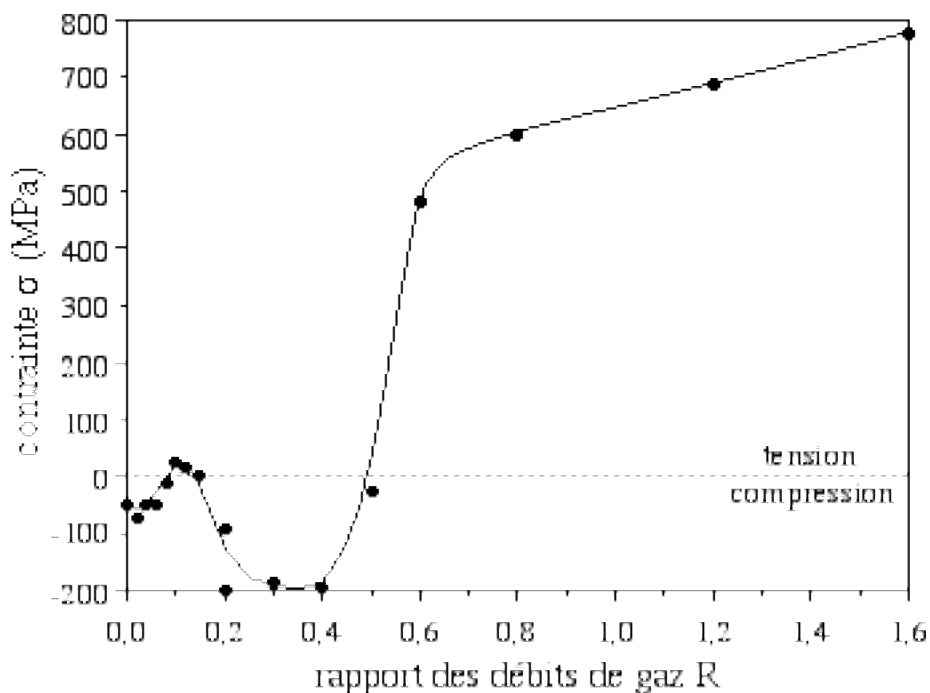


Figure I.34: variations de la contrainte résiduelle σ en fonction du rapport des débits de gaz R

III.4.6 - Propriétés électriques des films SiN_x

La résistance par carré $R_{\text{carré}}$ des différents films de silicium dopé azote déposés a été étudiée en fonction du rapport des débits de gaz R (figure I.35). L'ordre de grandeur des valeurs mises en évidence est 10 à 100 fois supérieur à celui obtenu dans le cadre de la filière disilane/ammoniac $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{NH}_3$ (cf. chapitre I - §III.3.5). Ce résultat confirme que la configuration conductrice Si:N de type sp^3 est majoritaire pour les films de silicium dopé azote mais que la configuration isolante Si-N de type sp^2 ne peut pas être négligée dans le cas de la filière silane/ammoniac SiH_4/NH_3 .

Les variations de résistance par carré $R_{\text{carré}}$ obtenues peuvent être explicitées en prenant encore en compte l'ambivalence de l'atome d'azote au sein d'une matrice de silicium [I.39]. L'augmentation du rapport des débits des gaz R favorise en effet l'apparition de la configuration conductrice Si:N de type sp^3 , puis son remplacement graduel par la configuration isolante Si-N de type sp^2 . Les influences cumulées de ces deux phénomènes expliquent l'existence d'un minimum. Son obtention pour une valeur de R de l'ordre de 0,08 (figure I.35) est en léger désaccord avec les autres résultats obtenus (figures I.31 et I.32). Néanmoins, la structure très chaotique mise en évidence pour $R = 0,1$ (figure I.32 - b) est potentiellement responsable d'une augmentation de la résistance par carré $R_{\text{carré}}$ et ainsi d'un décalage du minimum vers de plus faibles valeurs de rapport des débits de gaz R.

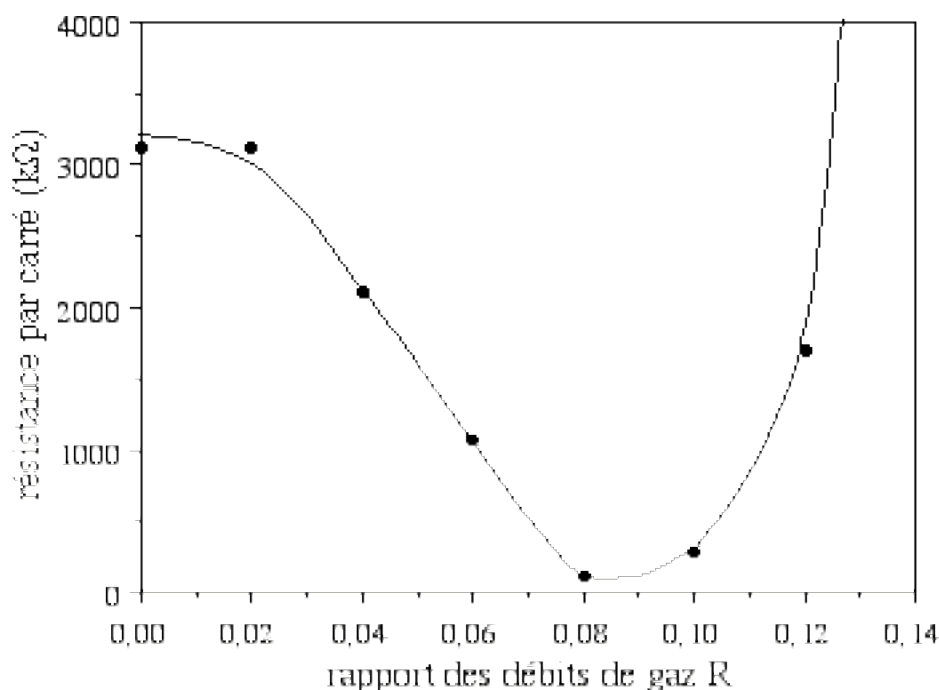


Figure I.35: variations de la résistance par carré des films de silicium dopé azote en fonction du rapport des débits de gaz R

III.5 – Synthèse de l'étude des films SiN_x

Nos travaux ont fait une étude systématique des filières silane/ammoniac SiH₄/NH₃ et disilane/ammoniac Si₂H₆/NH₃ pour l'obtention de déviations significatives de la stœchiométrie SiN_x. Ils ont permis de mettre en évidence deux matériaux aux propriétés fondamentalement différentes:

- le silicium dopé azote ($0 \leq x \leq 0,7$) semblable au silicium
- le nitrure riche en silicium ($0,7 \leq x \leq 1,33$) semblable au nitrure stœchiométrique Si₃N₄

L'étude des propriétés des films déposés a permis d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes physico-chimiques de dépôt du matériau SiN_x, en mettant en avant:

- l'ambivalence de l'atome d'azote au sein d'une matrice de silicium
- la compétition entre les mécanismes de dépôt, de cristallisation et de nitruration du silicium

Au total, les influences des paramètres de dépôt (température, pression, rapport des débits de gaz) sur les cinétiques de dépôt ainsi que sur les propriétés des films SiN_x déposés (stœchiométrie, indice de réfraction, microstructure, contrainte résiduelle, conductivité électrique) ont été explicitées et/ou quantifiées par des relations semi-empiriques.

Finalement, si la complexité des mécanismes de dépôt n'a pas permis le même aboutissement que dans le cas du silicium (cf. chapitre I - §II), nos recherches ont néanmoins permis d'accroître notre connaissance du matériau SiN_x, et de répondre plus que partiellement à la problématique du développement des films LPCVD en la matière (cf. chapitre I - Introduction) pour les cas suivants:

- le dépôt de silicium dopé azote à partir de la filière disilane/ammoniac Si₂H₆/NH₃
- le dépôt de nitrure riche en silicium à partir de la filière silane/ammoniac SiH₄/NH₃

Elles doivent maintenant permettre le développement d'applications microtechnologiques et nanotechnologiques.

IV - Valorisation des études "Matériaux"

Dans les deux parties précédentes (chapitre I - §II et III), nous avons présenté nos travaux de recherche consacrés à l'étude du matériau SiN_x déposé par LPCVD. Si l'on excepte le développement des connaissances en la matière, les études "Matériaux" précédemment présentées ne sont finalement que de peu d'intérêt si elles ne peuvent être valorisées par des réalisations pratiques concrètes à plus ou moins long terme... Il nous a paru donc important de donner les différentes applications relatives à nos travaux, c'est-à-dire:

- le développement de la filière silane SiH_4 pour la mise au point de nanocristaux de silicium
- l'étude de la filière disilane Si_2H_6 pour l'obtention de films de silicium d'épaisseur nanométrique (≤ 5 nm)
- l'étude du silicium dopé azote (filiale disilane/ammoniac $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{NH}_3$) pour le développement de l'ingénierie de grille polysilicium
- le développement des films de silicium non-contraints pour les applications microtechnologiques
- le développement des membranes $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ pour les microsystèmes électromécaniques (MEMS)
- le développement des membranes SiN_x pour les microsystèmes électromécaniques (MEMS)
- le développement des films SiN_x pour les microsystèmes opto-électromécaniques (MOEMS)

Nous ne présenterons pas dans ce mémoire les applications relatives à la microélectronique pour ne développer que les applications microtechnologiques de type MOEMS pour lesquelles nous avons été plus directement impliqué. Elles ont en fait été principalement centrées autour de l'optimisation du matériau SiN_x déposé par LPCVD pour le développement de microstructures mécaniquement stables, i.e. présentant une contrainte interne globalement nulle. Elles ont fait l'objet de collaborations avec le service "Techniques et Equipements appliqués à la Microélectronique" (TEAM) et les groupes "Composants et Intégration des Systèmes Hyperfréquences pour Télécommunications" (CISHT), "Microsystèmes et Intégration des Systèmes" (MIS), "Nano-adressage, nano-biotechnologies" (Nano), Technologie des Micro- et Nano-structures (TMN) du LAAS-CNRS ainsi qu'avec le Centre d'Electronique et de Micro-optoélectronique de Montpellier (CEM2).

IV.1 – Développement des films de polysilicium non contraints

L'utilisation d'un matériau pour des applications microtechnologiques nécessite la stabilité de ses diverses propriétés (optiques, électriques, mécaniques,...) dans la gamme de température des procédés de fabrication. Ainsi, les études d'optimisation se font obligatoirement sur des matériaux thermiquement stables, i.e. "suffisamment recuits". Dans le cas du silicium, l'intervention des mécanismes de cristallisation à partir de 600°C impose donc de laisser de côté le silicium amorphe ou semi-cristallin pour ne s'intéresser qu'au silicium polycristallin.

En filière disilane Si_2H_6 , les contraintes résiduelles des films de silicium polycristallin se sont avéré être constantes quelles que soient les conditions de dépôt (cf. chapitre I - §II.3.2):

- $\sigma_{\text{pv-Si}}(\text{Si}_2\text{H}_6) \approx +425 \text{ MPa}$

Ainsi, il n'est pas possible d'obtenir des films de polysilicium non contraints à partir de la filière disilane Si_2H_6 .

En filière silane SiH_4 , l'étude du silicium polycristallin a mis en évidence deux mécanismes de cristallisation distincts, dit "volumique" et "surfactive" aboutissant à des microstructures et des contraintes résiduelles très différentes selon les conditions de dépôt (cf. chapitre I - §II.3.2):

- $\sigma_{\text{pv-Si}}(\text{SiH}_4) \approx + 250 \text{ MPa}$
- $- 500 \text{ MPa} \leq \sigma_{\text{ps-Si}}(\text{SiH}_4) < 0 \text{ MPa}$

Etant donné que l'obtention d'une contrainte nulle ($\sigma \approx 0$) en cristallisation "surfactive" n'est possible que pour des températures très supérieures à 750°C (cf. chapitre I - §II.3.2), une solution envisageable est d'associer un film pv-Si (épaisseur $e_{\text{pv-Si}}$, contrainte $\sigma_{\text{pv-Si}}$) en tension et un film ps-Si en compression (épaisseur $e_{\text{ps-Si}}$, contrainte $\sigma_{\text{ps-Si}}$) afin que leurs contraintes résiduelles se compensent mutuellement. La formule de Stoney appliquée à une telle association permet alors de calculer la contrainte globale σ de la structure bicouche obtenue [I.3]:

$$\sigma = \frac{\sigma_{\text{pv-Si}} e_{\text{pv-Si}} + \sigma_{\text{ps-Si}} e_{\text{ps-Si}}}{e_{\text{pv-Si}} + e_{\text{ps-Si}}} \quad (\text{I.42})$$

Ainsi, il est possible de contrôler précisément la contrainte globale d'un film bicouche de polysilicium entre -500 et +250 MPa [I.43]. En choisissant judicieusement les valeurs d'épaisseur e_{pv-Si} et e_{ps-Si} , il est finalement possible d'obtenir artificiellement un film de polysilicium de contrainte σ globalement nulle [I.18]. Par exemple, pour $\sigma_{pv-Si} \approx +250$ MPa et $\sigma_{ps-Si} \approx -500$ MPa, il suffira que:

$$e_{pv-Si} \approx 2e_{ps-Si} \quad (I.43)$$

Cette structure bicouche n'est cependant pas des plus pratiques car elle nécessite au minimum deux dépôts successifs de silicium suivis d'un recuit de recristallisation. Néanmoins, l'idée a en quelque sorte été conservée au travers de l'utilisation du polysilicium mixte pm-Si dont les contraintes résiduelles sont définies par (cf. chapitre I - §II.3.2):

- $-500 \text{ MPa} < \sigma_{pm-Si} < +250 \text{ MPa}$

Pour une pression de dépôt P égale à 200 millitorrs, le film de polysilicium mixte pm-Si de contrainte nulle est obtenu pour une température de dépôt T égale à 605°C (figure I.36). Des conditions de dépôt similaires (T = 605°C - P = 225 mtorr), tirées initialement de la littérature, ont été utilisées au LAAS-CNRS pour la fabrication en polysilicium des rotor et stator du micromoteur. Nos travaux ont finalement permis de comprendre la raison de ce choix technologique.

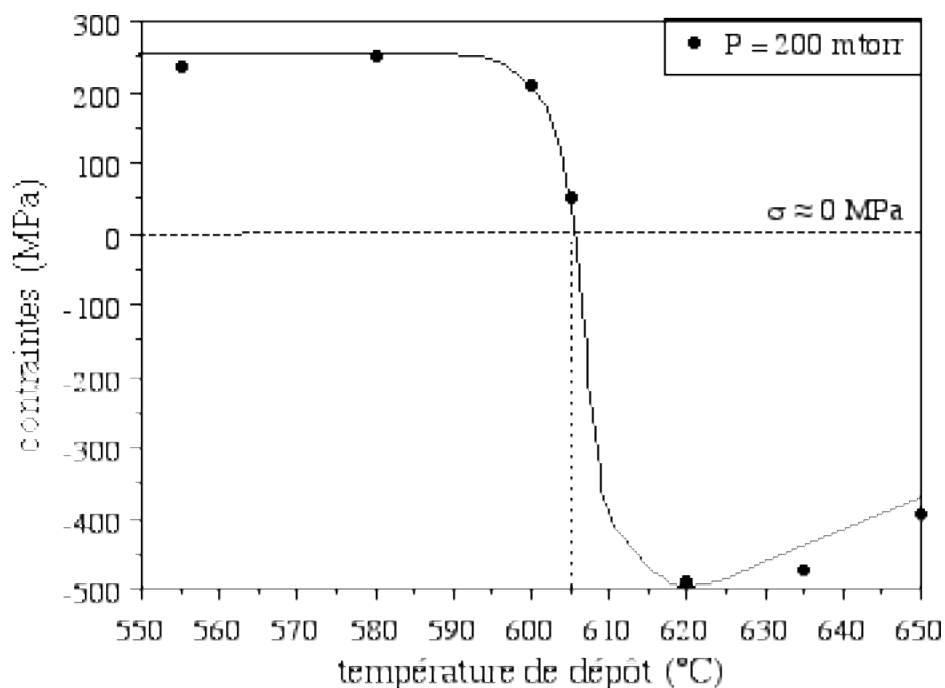


Figure I.36: définition du polysilicium pm-Si de contrainte nulle (P = 200 mtorr)

IV.2 – Développement des membranes minces

La réalisation de membranes minces, i.e. d'épaisseur de l'ordre du micron, nécessite toujours l'obtention d'une contrainte globale σ nulle. Comme l'oxyde thermique de silicium SiO_2 et le nitrure de silicium Si_3N_4 ne permettent pas de vérifier cette condition car leur contrainte respective est compressive [I.44] ou tensile [I.37] quelles que soient les conditions d'obtention, ces matériaux ne peuvent résoudre le problème seuls. Les solutions passent par l'association de l'oxyde et du nitrure de silicium de manière à neutraliser les effets dus à leur contrainte résiduelle et par l'utilisation du nitrure riche en silicium SiN_x . Elles aboutissent au développement de structures bicouches $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ et à l'utilisation de films SiN_x non contraints.

IV.2.1 - développement des membranes $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$

La formule de Stoney appliquée à une structure bicouche $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ d'épaisseur e permet de calculer sa contrainte globale σ (cf. équation I.42):

$$\sigma = \frac{\sigma_{\text{SiO}_2} e_{\text{SiO}_2} + \sigma_{\text{SiN}_x} e_{\text{SiN}_x}}{e_{\text{SiO}_2} + e_{\text{SiN}_x}} \quad (\text{I.44})$$

avec: $e = e_{\text{SiO}_2} + e_{\text{SiN}_x}$

Ainsi, l'obtention d'une contrainte globale σ nulle sera finalement possible lorsque:

$$e_{\text{SiN}_x} = -\frac{\sigma_{\text{SiO}_2}}{\sigma_{\text{SiN}_x}} e_{\text{SiO}_2} \quad (\text{I.45})$$

L'obtention d'une contrainte globale σ nulle n'est cependant pas la seule condition nécessaire à la réalisation de membranes minces. Tout d'abord, afin d'assurer sa solidité et d'éviter sa destruction sous l'effet de la contrainte tensile du film SiN_x , l'épaisseur totale de la membrane e doit être supérieure à une valeur minimale e_{\min} augmentant avec σ_{SiN_x} (ainsi qu'avec la surface de la membrane). Ensuite, afin d'assurer l'adhérence du film SiN_x lors de son dépôt sur le substrat, l'épaisseur de nitrure e_{SiN_x} doit être inférieure à une valeur maximale e_{\max} diminuant avec σ_{SiN_x} . Ces deux conditions seront ainsi résumées de la manière suivante:

- $e > e_{\min}$
- $e_{\text{SiN}_x} < e_{\max}$

Comme les phénomènes de rupture mécanique n'ont à ce jour jamais été étudiés théoriquement dans le cadre d'applications microtechnologiques, les conditions ci-dessus ne peuvent être quantifiées plus précisément. Nous avons néanmoins choisi de les représenter de manière arbitraire à partir de résultats expérimentaux. Pour un oxyde de silicium SiO_2 obtenue par oxydation humide à 1150°C ($\sigma_{\text{SiO}_2} \approx -250 \text{ MPa}$), la figure I.37 met finalement l'importance du choix du film de nitrure SiN_x dans trois exemples concrets:

- Si_3N_4 ($\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3$ - $T = 750^\circ\text{C}$ - $P = 200 \text{ mtorr}$ - $R = 6$ - $\sigma \approx 1200 \text{ MPa}$)
- Si_3N_4 (SiH_4/NH_3 - $T = 750^\circ\text{C}$ - $P = 200 \text{ mtorr}$ - $R = 1,6$ - $\sigma \approx 775 \text{ MPa}$)
- $\text{SiN}_{1,2}$ (SiH_4/NH_3 - $T = 750^\circ\text{C}$ - $P = 200 \text{ mtorr}$ - $R = 0,8$ - $\sigma \approx 600 \text{ MPa}$)

Il apparaît que la diminution de la contrainte tensile σ_{SiN_x} permet d'élargir les gammes des épaisseurs d'oxyde e_{SiO_2} et de nitrure e_{SiN_x} potentiellement utilisables pour la réalisation de membranes minces.

Pour la plupart des applications microtechnologiques développées, la nécessité de donner à la membrane un caractère diélectrique et de limiter les temps de dépôt a imposé un compromis entre augmentation de la teneur en azote N/Si et diminution du rapport des débits des gaz R (cf. chapitre I - §III.4.3). Il a finalement abouti à l'utilisation d'un film de stœchiométrie $\text{SiN}_{1,2}$, de contrainte résiduelle σ de l'ordre de 600 MPa, déposé en filière silane/ammoniac SiH_4/NH_3 dans les conditions ci-dessus. Ce choix a permis de réaliser avec de bons rendements de fabrication ($\geq 95\%$) les membranes minces suivantes (figure I.38 - a et b) [**I.45(annexe)**]:

- SiO_2 ($1,4\mu\text{m}$) / $\text{SiN}_{1,2}$ ($0,6\mu\text{m}$) - surface: 1 - 100 mm^2
- SiO_2 ($0,5\mu\text{m}$) / $\text{SiN}_{1,2}$ ($0,22\mu\text{m}$) - surface: 1 - 4 mm^2

Ces membranes diélectriques ont trouvé des applications dans le cadre de la réalisation de microsystèmes électromécaniques radiofréquences (MEMS-RF) [**I.46**], de micro-actionneurs pyrotechniques [**I.47**], de microcapteurs de pression, de micro-anémomètres [**I.48**], de microcapteurs thermiques [**I.49**], de micro-injecteurs,...

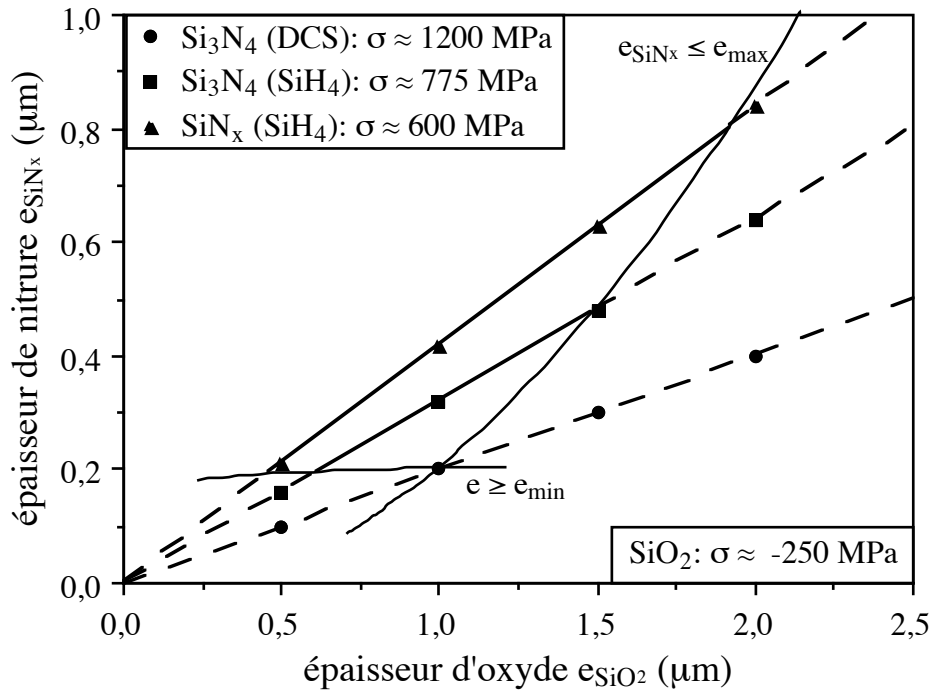
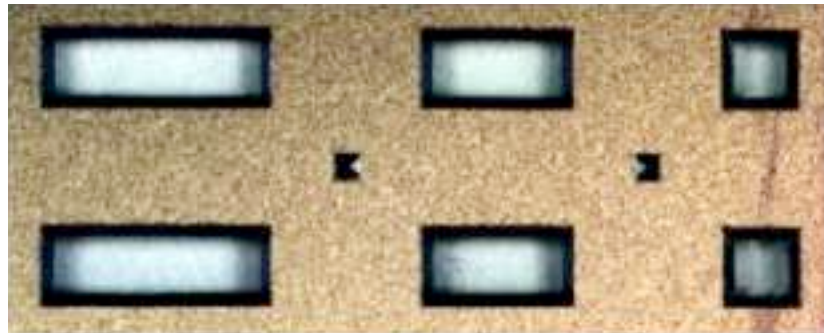
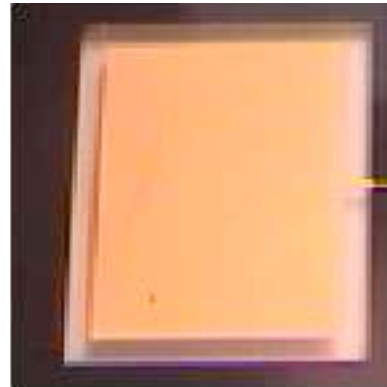
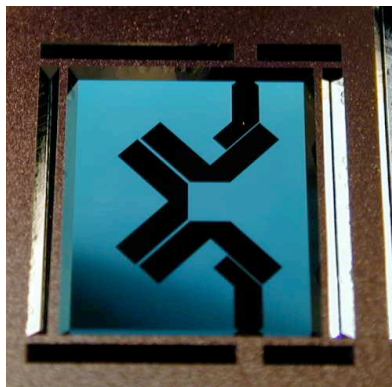


Figure I.37: influence de la contrainte σ_{SiN_x} sur les épaisseurs e_{SiO_2} et e_{SiN_x}



a) membranes nues de 2 x 2, 2 x 4 et 2 x 6 mm²



b) membranes de 7.5 x 9.5 et 8 x 14 mm² avec motifs métalliques

Figure I.38: exemples de membranes $\text{SiO}_2/\text{SiN}_{1,2}$
(origine: Patrick PONS - LAAS-CNRS)

IV.2.2 - développement des membranes SiN_x

Dans le cadre de la filière silane ammoniac SiH_4/NH_3 , l'étude des variations de la contrainte résiduelle des films SiN_x en fonction du rapport des débits de gaz R permet de définir deux types de stœchiométrie de contrainte nulle ou à peu près nulle (figure I.39):

- SiN_1 ($T = 750^\circ\text{C}$ - $P = 200$ mtorr - $R = 0,5$ - $\sigma \approx 0$ MPa)
- NIDOS $\text{SiN}_{x<0,36}$ ($T = 750^\circ\text{C}$ - $P = 200$ mtorr - $0 \leq R \leq 0,15$ - $\sigma \approx 0$ MPa)

Le matériau SiN_1 a été utilisé pour le développement des membranes diélectriques minces. Néanmoins, la nécessité de limiter le temps de dépôt du film de nitrure a abouti à la réalisation avec un bon rendement de fabrication ($\geq 95\%$) de membranes d'épaisseur maximale de l'ordre du micron et de surface maximale de l'ordre du millimètre carré. Elles ont trouvé des applications en tant que couches sacrificielles pour le développement des micromiroirs intégrés.

Le polysilicium dopé azote $\text{SiN}_{x<0,36}$ n'ayant pas les propriétés diélectriques adéquates, son utilisation a été plus limitée. Il a néanmoins permis la fabrication de microvalves de 16 millimètres carrés de surface globale à partir d'un film de 2,5 microns d'épaisseur (figure I.40).

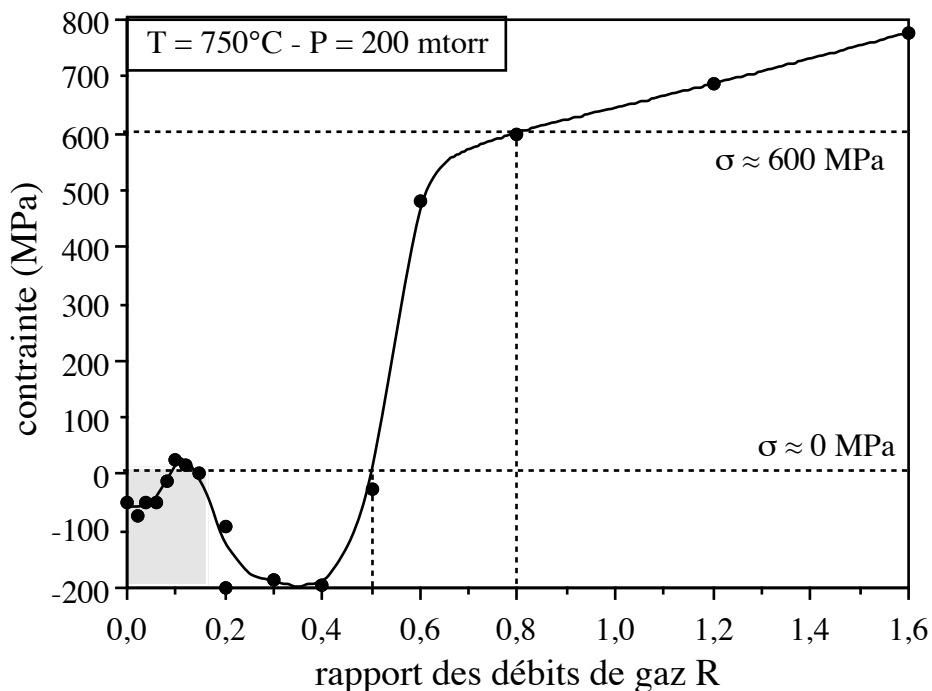


Figure I.39: utilisations du matériau SiN_x pour les membranes minces

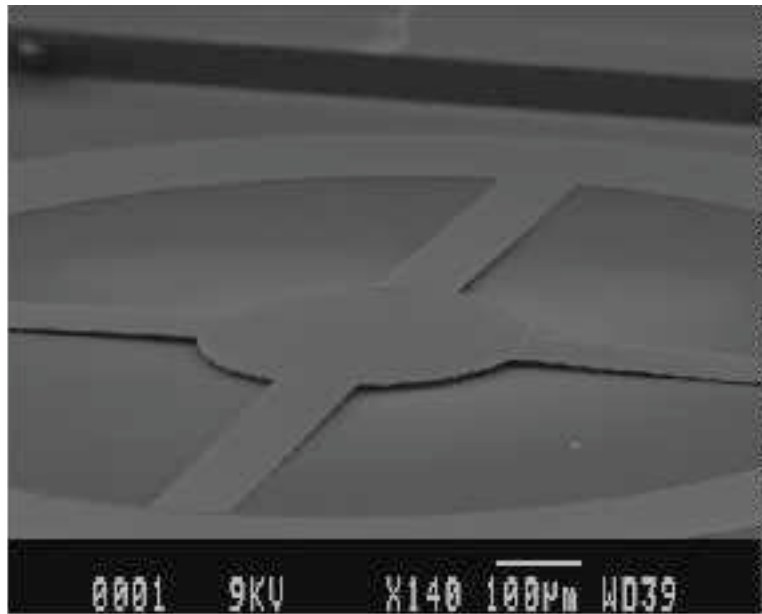


Figure I.40: photo de la microvalve en polysilicium dopé azote (origine: Josiane TASSELI - LAAS-CNRS)

IV.3 – Développement des films SiN_x pour les applications optiques

Si ce sont seulement ses propriétés mécaniques qui ont été exploitées jusqu'ici, le matériau SiN_x présente encore l'avantage d'être caractérisé par une large gamme d'indice de réfraction (cf. chapitre I - §III.2). Il est ainsi envisageable de l'utiliser en tant que guide optique pour la fabrication de microsystèmes opto-électromécaniques (MOEMS) même si les propriétés d'absorption du silicium limite ses applications aux ondes infrarouges ($\lambda > 700 \text{ nm}$) [I.30, I.31].

Pour une longueur d'onde égale à 830 nanomètres, l'application de l'expression de Bruggeman à l'indice optique complexe \tilde{n} (équations I.23, I.24 et I.25) permet de déterminer les variations de l'indice de réfraction n et du coefficient d'extinction k en fonction de la stœchiométrie SiN_x (figure I.41). Il apparaît ainsi qu'une diminution de la teneur en azote N/Si est responsable d'une augmentation de l'indice de réfraction n et du coefficient d'extinction k . Pour la fabrication de guide d'onde, un compromis doit ainsi être trouvé entre confinement optique et pertes par absorption.

Dans le cadre de l'application développée liée à la réalisation de microleviers (figure I.42), le procédé technologique mis au point a nécessité la fabrication d'une membrane SiN_x mince, i.e. l'utilisation d'un film SiN_1 de contrainte résiduelle globalement nulle (cf. chapitre I - §IV.2.2):

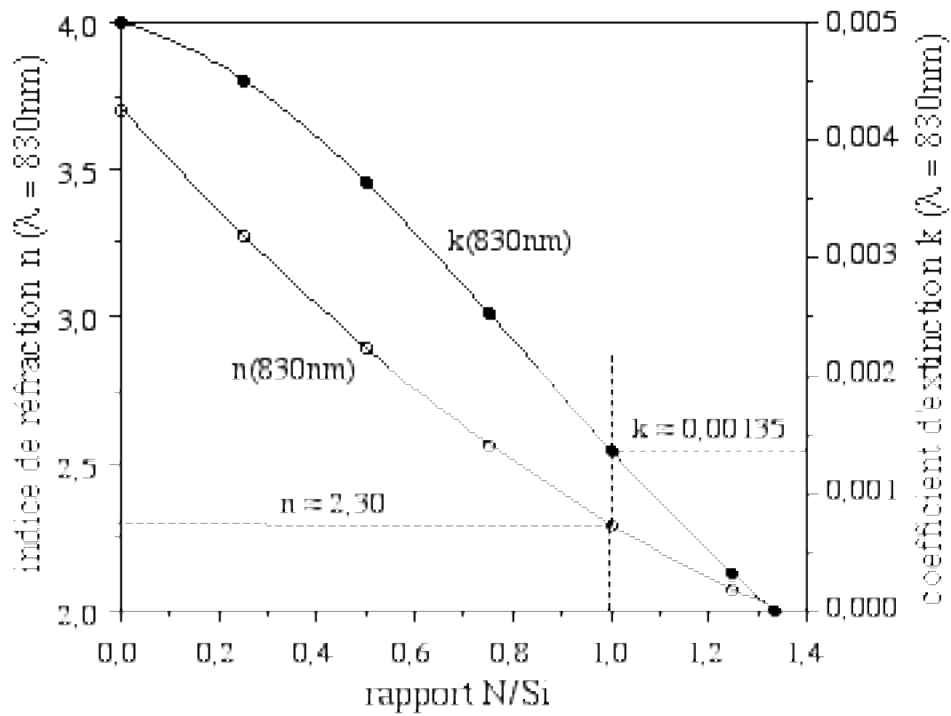


Figure I.41: indice de réfraction n et coefficient d'extinction k en fonction du rapport N/Si ($\lambda = 830\text{nm}$)

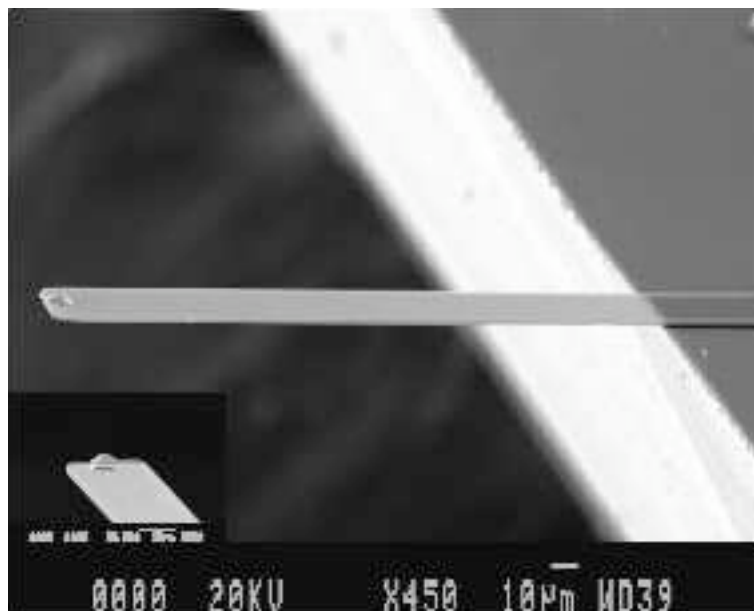


Figure I.42: photo des microleviers en SiN_1 (origine: Christian BERGAUD - LAAS-CNRS)

- SiN_1 ($T = 750^\circ\text{C}$ - $P = 200$ mtorr - $R = 0,5$)

L'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k du matériau SiN_1 ont été déterminés à partir de l'expression de Bruggeman pour la longueur de caractérisation ellipsométrique ($\lambda = 830$ nm) et pour la longueur d'onde d'utilisation du guide d'onde réalisé ($\lambda = 1060$ nm):

- $\lambda = 830$ nm: $n \approx 2,3$ - $k \approx 1,35 \times 10^{-3}$
- $\lambda = 1060$ nm: $n \approx 2,275$ - $k \approx 2,5 \times 10^{-5}$

Il apparaît ainsi que l'augmentation de la longueur d'onde permet de conserver les propriétés de confinement optique tout en diminuant fortement les pertes par d'absorption. En travaillant à une longueur d'onde de 1060 nanomètres, les microleviers réalisés ont finalement été utilisés pour les applications de connexion et de caractérisation en champ proche [I.50].

IV.4 – Optimisation du dépôt LPCVD des films SiN_x

Par optimisation des procédés de dépôt, nous entendons étudier les hétérogénéités de dépôt en vue d'applications industrielles. Dans le cas du matériau SiN_x , il s'est avéré que l'homogénéité de dépôt sur le substrat était bonne et nos travaux se sont ainsi concentrés sur l'amélioration de l'homogénéité le long de la charge, i.e. sur la nacelle [I.51]. Ils ont été effectués dans le cadre des stages de fin d'études de Mademoiselle Annabelle Fulop (Maîtrise de physique - 2000) ainsi que de Messieurs Didier Pujos (Maîtrise EEA - 2000), Laurent Marinier (ENSPM - 2001) et Yann Civalé (ENSPM - 2002).

La figure I.43 représente finalement les résultats obtenus en matière d'épaisseur, d'indice de réfraction à 830nm et de contraintes résiduelles pour le dépôt suivant:

- filière: silane/ammoniac SiH_4/NH_3
- conditions de dépôt: $T = 750^\circ\text{C}$ - $P = 200$ mtorr - $R = 0,8$
- dépôt SiN_x : $V_d \approx 5,5$ nm/min - $x \approx 1,25$ - $n_{830\text{nm}} \approx 2,05$ - $\sigma \approx 600$ MPa

Il apparaît que l'épaisseur, l'indice de réfraction et la contrainte résiduelle des films déposés sont caractérisés par des gradients importants le long de la nacelle, qui limitent à six le nombre de plaquettes potentiellement utilisables.

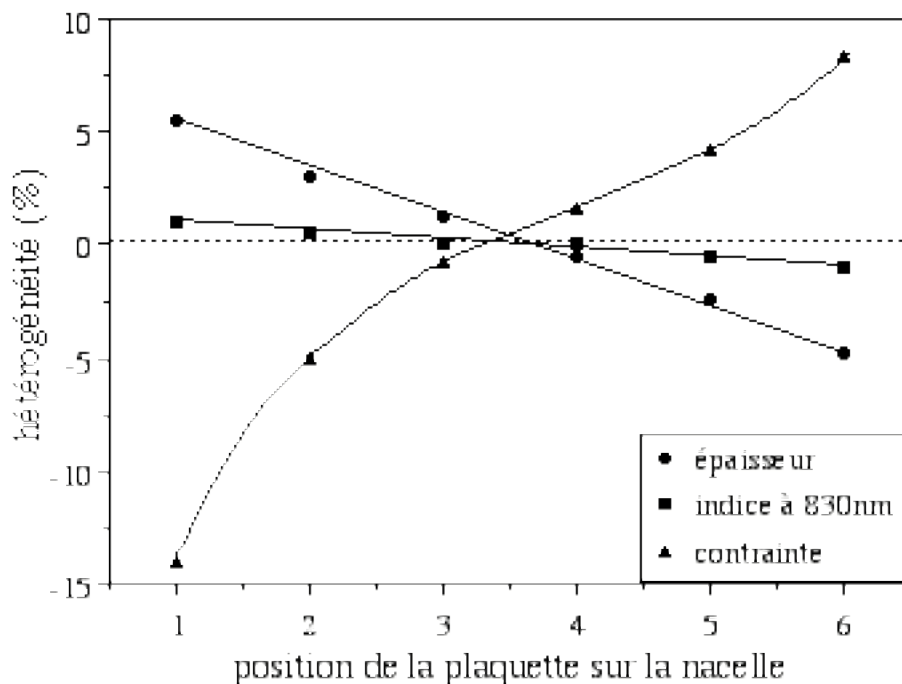


Figure I.43: variations des différentes hétérogénéités en fonction de la position sur la nacelle

Ces variations dépendent directement des mécanismes de transport des gaz réactifs et sont plus précisément dues aux phénomènes de consommation du silane SiH_4 le long de la charge. Au fur et à mesure que la position de la plaquette sur la nacelle augmente, l'apport en espèces réactives issues du silane diminue, entraînant par la même une diminution de l'épaisseur de dépôt et une augmentation du rapport N/Si, soit une diminution de l'indice de réfraction et une augmentation de la contrainte résiduelle (cf. chapitre I - §III).

Dans le cadre des applications microtechnologiques décrites précédemment, nous nous sommes imposé une hétérogénéité en épaisseur de l'ordre de $\pm 5\%$, limitant la charge utile à six plaquettes. Si cette contrainte est acceptable du point de vue de la recherche, elle ne l'est plus dans le cadre du développement industriel des microsystèmes pour lequel les impératifs de fabrication collective, de coût et de performance nécessitent des charges utiles beaucoup plus importantes.

Afin de résoudre ce problème, nous avons décidé de développer la filière dichlorosilane/ammoniac $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3$, couramment utilisée par l'industrie microélectronique pour ses excellentes homogénéités de dépôt LPCVD de nitrure de silicium stœchiométrique Si_3N_4 [I.1], pour l'obtention de films SiN_x . Ces travaux étant en cours, nous nous limiterons à comparer les potentialités des filières $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3$ et SiH_4/NH_3 en la matière.

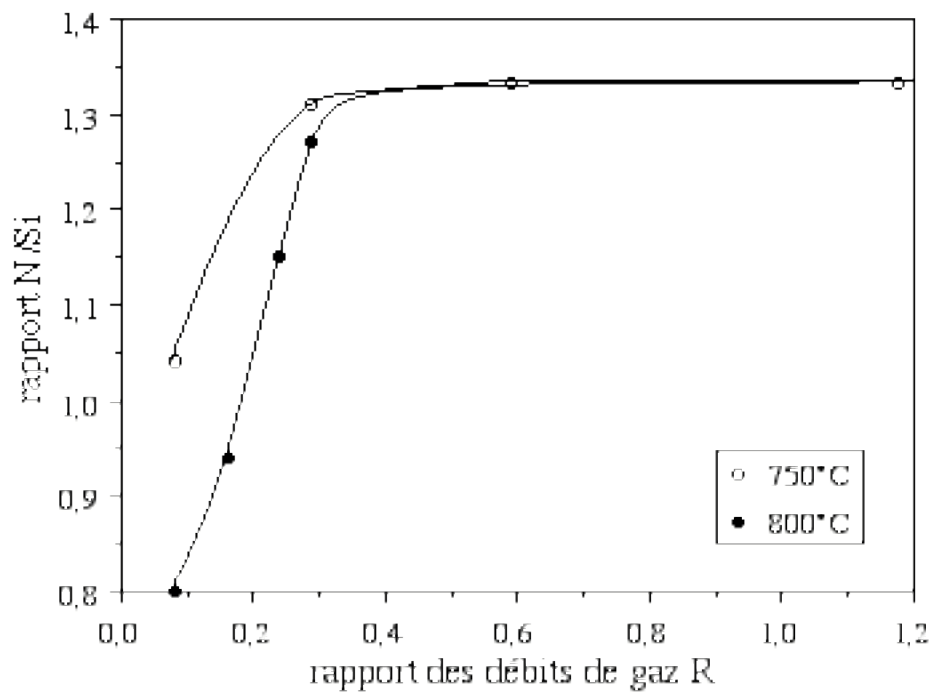


Figure I.44: variations du rapport N/Si en fonction du rapport des débits de gaz R

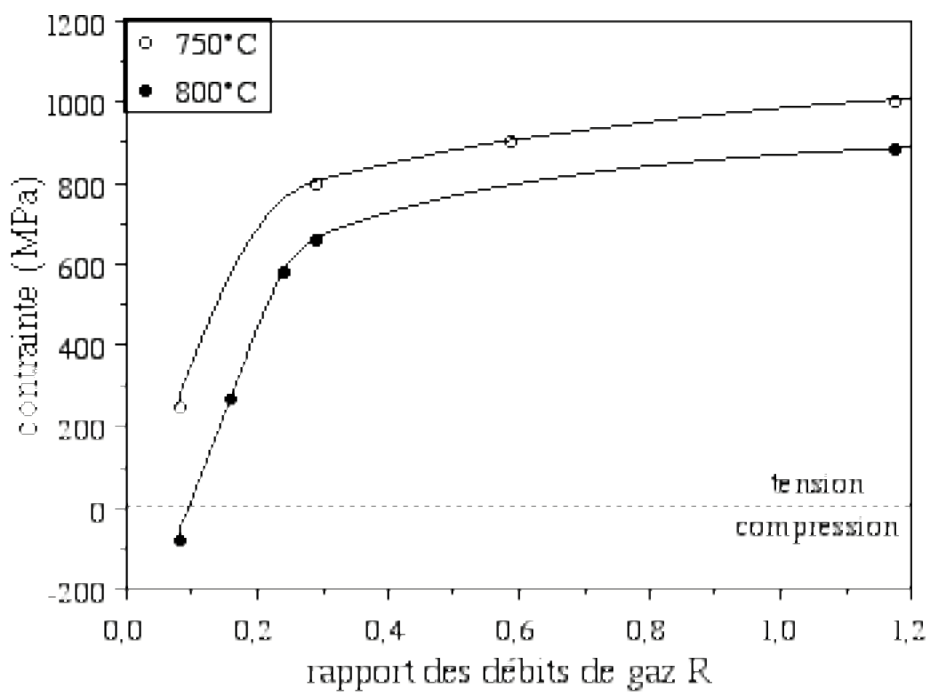


Figure I.45: variations de la contrainte résiduelle σ en fonction du rapport des débits de gaz R

Tout d'abord, si leurs conditions de dépôt sont similaires (cf. chapitre I - §III.1), la filière $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3$ est néanmoins caractérisée par des cinétiques de dépôt inférieures à celles obtenues en filière SiH_4/NH_3 . Pour exemple, les vitesses de dépôt de nitrure de silicium stœchiométrique Si_3N_4 obtenus à partir de $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3$ et SiH_4/NH_3 ($T = 750^\circ\text{C}$ - $P = 300$ mtorr - $R = 3$) sont respectivement de l'ordre de 20 et 30 nanomètres par minute.

Ensuite, nous avons montré qu'il est possible d'obtenir des variations significatives de la stœchiométrie SiN_x en filière $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3$ (figure I.44). Par rapport à la filière SiH_4/NH_3 , ces variations sont moindres et sont obtenues pour de plus faibles rapport des débits des gaz R (cf. chapitre I - §III.4.4) mais l'augmentation de la température de dépôt permet néanmoins de compenser ce phénomène et d'obtenir des variations significatives du rapport N/Si.

Enfin, si les films SiN_x déposés sont caractérisés par de plus fortes contraintes en tension en filière $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3$ par rapport à la filière SiH_4/NH_3 (cf. chapitre I - §III.4.5), la diminution du rapport du débit des gaz R ou l'augmentation de la température de dépôt, i.e. la diminution du rapport N/Si, permet toujours de diminuer la contrainte résiduelle des films déposés à des valeurs inférieures à zéro, i.e. compressives (figure I.45).

Tous ces résultats montrent que la filière dichlorosilane/ammoniac $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3$ peut être utilisée pour le dépôt de films SiN_x dans le cadre du développement des microsystèmes électromécaniques (MEMS) à condition de se placer dans les conditions de dépôt suivantes:

- température de dépôt: $T \geq 800^\circ\text{C}$
- rapport des débits de gaz: $R \leq 1$

Notre attention s'est ainsi tournée vers l'étude des propriétés de dépôt du mélange gazeux $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3$. Cette étude n'a pas été faite pour une charge de six plaquettes comme précédemment mais de vingt plaquettes. Ce choix est déjà une amélioration et la figure I.46 montre finalement les résultats d'hétérogénéité en épaisseur obtenues le long de la charge en fonction du rapport des débits de gaz. Il apparaît ainsi que l'augmentation de la température de dépôt T et la diminution du rapport des débits de gaz R sont responsables de l'augmentation de l'hétérogénéité en épaisseur à des valeurs très supérieures à $\pm 5\%$. Ainsi, si la filière dichlorosilane/ammoniac $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3$ permet de déposer du nitrure de silicium Si_3N_4 avec une excellente homogénéité le long de la charge, ce n'est plus le cas pour le matériau SiN_x dans les conditions de dépôt définies ci-dessus [I.25].

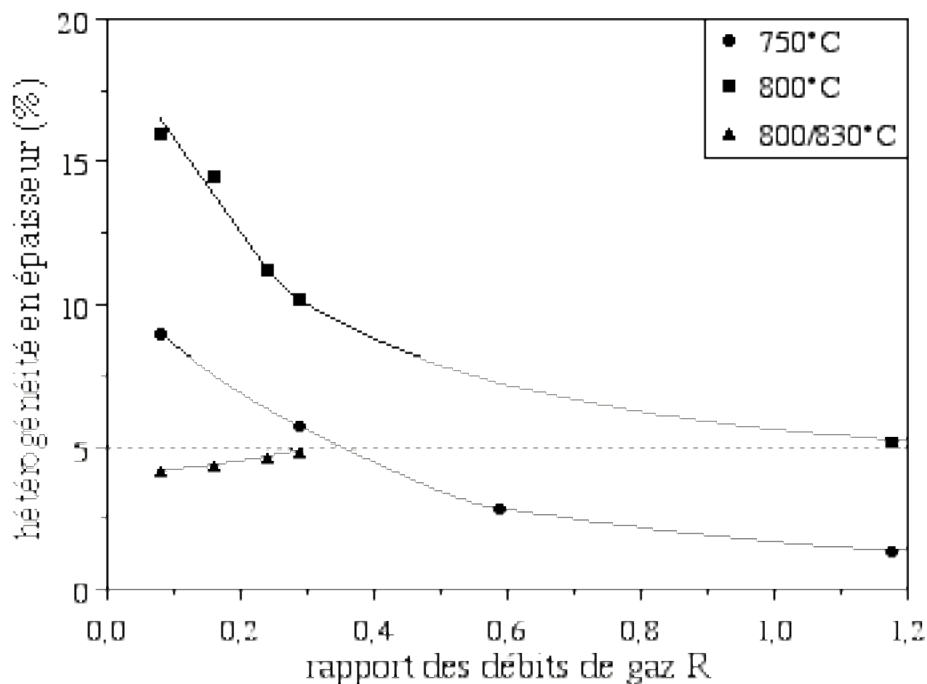


Figure I.46: variations de l'hétérogénéité en épaisseur en fonction du rapport des débits de gaz R

Comme précédemment, ces hétérogénéités en épaisseur sont dues à la consommation du dichlorosilane SiH_2Cl_2 le long de la charge. Afin de compenser ces phénomènes, nous avons choisi de ne plus travailler à température constante mais d'établir un gradient de température entre les zones d'entrée et de sortie du tube LPCVD. Avec un profil de température de 800 à 830°C (figure I.46), il a ainsi été possible de se ramener à des hétérogénéités en épaisseur inférieures à $\pm 5\%$, ceci quel que soit le rapport des débits des gaz R.

La figure I.47 représente finalement les résultats obtenus en matière d'épaisseur, d'indice de réfraction à 830nm et de contraintes résiduelles pour le dépôt suivant:

- filière: dichlorosilane/ammoniac $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3$
- conditions de dépôt: $T = 800/830^\circ\text{C}$ - $P = 575$ mtorr - $R = 0,24$
- dépôt SiN_x : $V_d \approx 6,7$ nm/min - $x \approx 1,15$ - $n_{830\text{nm}} \approx 2,15$ - $\sigma \approx 600$ MPa

Même si l'hétérogénéité de la contrainte résiduelle le long de la charge reste importante ($\pm 15\%$), l'utilisation d'un tel procédé pour le dépôt de films SiN_x dans le cadre de la réalisation industrielle de micro-capteurs/actionneurs est tout à fait envisageable (figure I.48).

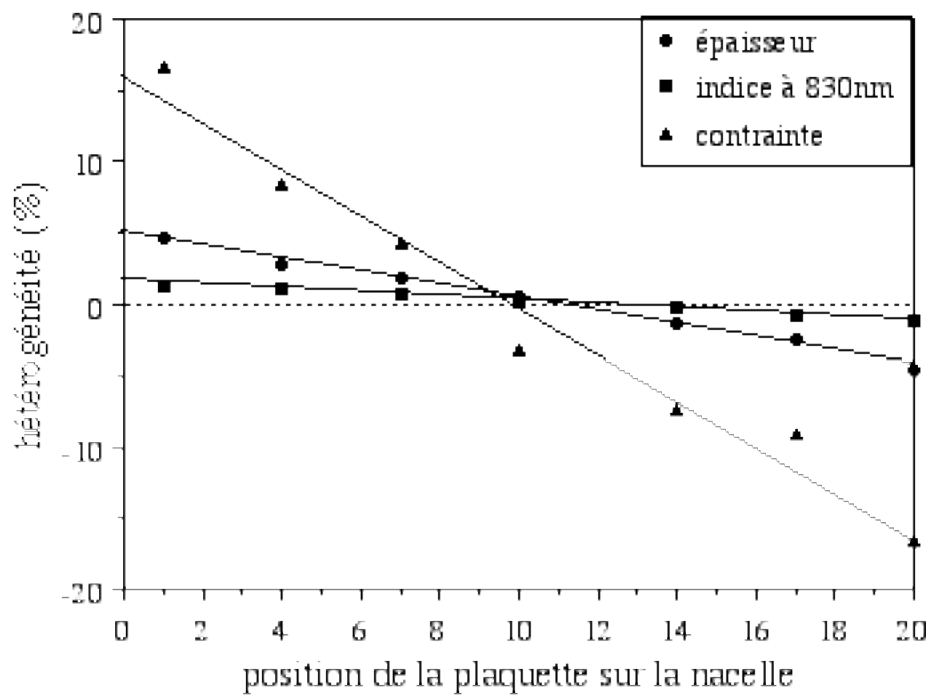


Figure I.47: variations des différentes hétérogénéités en fonction de la position sur la nacelle

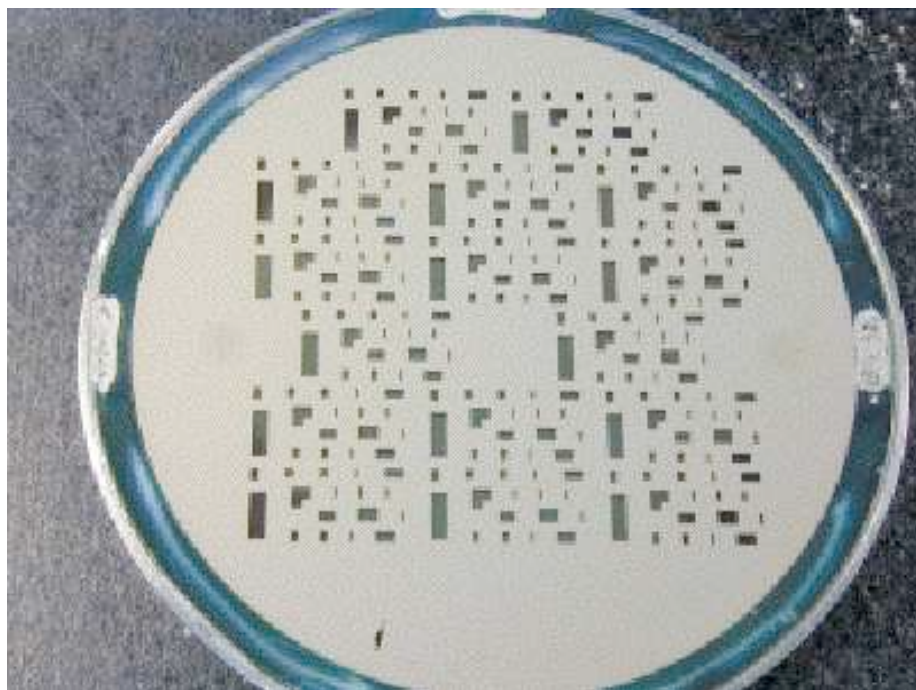


Figure I.48: fabrication de membranes $\text{SiO}_2/\text{SiN}_{1,15}$ à partir de la filière dichlorosilane/ammoniac $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3$ (origine: Patrick PONS - LAAS-CNRS)

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les procédures expérimentales mises en place pour le développement des matériaux déposés par dépôt chimique en phase vapeur sous basse pression (LPCVD) et nous avons effectué une synthèse des avancées obtenues pour les films de stœchiométrie générale SiN_x :

- compréhension de l'influence des mécanismes de dépôt et de cristallisation sur les propriétés des films de silicium
- compréhension de l'influence des mécanismes de dépôt, de cristallisation et de nitruration sur les propriétés des films SiN_x
- analyse de l'influence de l'atome d'azote au sein d'une matrice silicium
- dépôt de silicium dopé azote à partir de la filière disilane/ammoniac $\text{Si}_2\text{H}_6/\text{NH}_3$
- dépôt de silicium dopé azote et de nitrure riche en silicium à partir la filière silane/ammoniac SiH_4/NH_3
- application et optimisation du matériau SiN_x dans le cadre du développement des microsystèmes opto-électromécaniques (MOEMS)

Bien que complets, nos travaux se sont limités au matériau de stœchiométrie générale SiN_x déposé par dépôt chimique en phase vapeur sous basse pression. Or, le développement des matériaux pour les applications microtechnologiques dépasse largement le cadre de notre étude. Au travers de notre prospective de recherche, nous allons donc donner maintenant une vision plus générale des études "Matériaux" dans le cadre des microtechnologies en élargissant la gamme des matériaux, des procédés technologiques et des applications développés.

Chapitre II

Prospectives de développement des matériaux dans le cadre des microtechnologies

Introduction

Au travers de nos travaux de recherche, nous avons répondu à la problématique du développement du procédé de dépôt chimique en phase vapeur sous basse pression (low pressure chemical vapour deposition LPCVD) en nous limitant au matériau de stœchiométrie générale SiN_x dans le cadre d'applications microtechnologiques. Néanmoins, il est bien évident que le développement des matériaux dans le cadre des microtechnologies ne se limite pas aux seuls matériaux issus de la filière silicium et déposés par LPCVD. Par essence, le caractère pluridisciplinaire des micro-capteurs/actionneurs va en effet nécessairement impliquer l'utilisation de matériaux de structure et de détection aussi divers que variés.

Cette nécessité ne doit cependant pas nous faire oublier la problématique du développement des matériaux mise en évidence pour le procédé de dépôt chimique en phase vapeur. Ainsi, par analogie avec le développement d'un génie chimique pour les matériaux LPCVD issus de la filière silicium, il convient de mettre en place un génie des matériaux pour les applications microtechnologiques, avec les objectifs suivants:

- la compréhension des mécanismes physico-chimiques d'obtention
- le développement des procédés d'élaboration et d'intégration
- la définition de relations entre paramètres technologiques et propriétés des matériaux (structurale, électromagnétique, thermique, optique, mécanique, chimique,...)
- la fabrication et l'optimisation de micro-capteurs/actionneurs

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord donner une vision générale du développement des matériaux dans le cadre des microtechnologies, puis, le décor étant posé, nous présenterons notre prospective de recherche en la matière pour les années à venir.

I - Développement des matériaux dans le cadre des microtechnologies

La problématique majeure du développement des matériaux dans le cadre des microtechnologies est finalement liée à leur diversité et à leur pluridisciplinarité. Il n'est ainsi pas possible d'en faire une liste véritablement exhaustive. Néanmoins, afin de pouvoir traiter du problème de manière générale mais concrète, nous avons choisi d'explicitier globalement la politique de recherche nécessaire au développement des matériaux dans le cadre des microtechnologies, puis d'organiser la réflexion autour des différents procédés technologiques d'intégration potentiellement utilisables.

I.1 - Politique de développement des matériaux

Afin de mettre en place une politique en matière de développement des matériaux pour les applications micro-capteurs/actionneurs, il convient de définir et d'organiser l'ensemble des thématiques de recherche potentiellement impliquées:

- l'élaboration et la caractérisation des matériaux
- l'étude des procédés d'obtention
- l'étude et l'optimisation des matériaux en fonction de l'application microtechnologique

Naturellement, la problématique mise en évidence pour les matériaux LPCVD (cf. chapitre I - Introduction) va se poser à nouveau. La fabrication et l'optimisation de micro-capteurs/actionneurs vont nécessiter de corréliser leurs propriétés en fonction des paramètres technologiques, et ainsi de comprendre les mécanismes physico-chimiques d'élaboration et/ou d'intégration des matériaux. Ainsi, les difficultés liées à la diversité et à la pluridisciplinarité des matériaux vont être amplifiées par la complexité des études "Matériaux" elles-mêmes.

Au total, si un laboratoire peut envisager de développer l'ensemble de ces thématiques de recherches pour une famille de matériaux donnée (structure verticale), ou développer une compétence donnée pour l'ensemble des matériaux (structure horizontale), il est généralement utopique de vouloir tout faire. C'est cependant ce qui est demandé dans le cadre des microtechnologies avec le développement de nombreux micro-capteurs/actionneurs différents, i.e. de matériaux de structure et de détection aussi divers que variés.

La solution à cette problématique passe ainsi par la mise en place de collaborations entre différents partenaires d'horizons scientifiques variés: chimistes,

biochimistes, physiciens, technologues. Ainsi, à la pluridisciplinarité des technologies et des matériaux sera associé l'ensemble des connaissances, des compétences et des moyens des différents partenaires.

Dans ce cadre, le rôle du (micro)technologue doit s'organiser autour de l'intégration des matériaux, de la fabrication et de l'optimisation des micro-capteurs/actionneurs. C'est ainsi au travers de l'étude des procédés technologiques d'intégration que se fera l'interface entre "Technologie" et "Matériaux".

I.2 - Développement des procédés technologiques d'intégration

Quel que soit le matériau concerné par une application microtechnologique, il va être nécessaire de le rendre compatible avec la technologie silicium en donnant la priorité au développement de procédés de fabrication collective homogènes et reproductibles. Trois techniques et/ou procédés issus de la microélectronique présentent de grandes potentialités en la matière [II.1]:

- les techniques de dépôt
- l'implantation ionique
- les techniques de microlithographie

Nous n'allons pas détailler ici ces techniques et/ou procédés technologiques. Nous nous limiterons à une vue d'ensemble de leur mise en œuvre, de leurs potentialités en matière d'intégration et de la gamme des matériaux les concernant plus particulièrement.

Par techniques de dépôt, nous n'entendons pas seulement le dépôt chimique en phase vapeur (chemical vapour deposition CVD) pour considérer aussi les procédés de dépôt physique en phase vapeur (physical vapour deposition PVD), i.e. l'évaporation, la pulvérisation cathodique et l'érosion ionique, ainsi que le dépôt électrolytique. Par définition, elles consistent à déposer atome par atome un matériau donné à partir d'une source gazeuse, liquide ou solide. Si le champ des matériaux concernés est vaste, il est néanmoins limité par la compatibilité existant entre la chimie du matériau déposé et la technologie silicium. S'il ne peut être déposé ou gravé de manière sélective vis-à-vis des matériaux issus de la filière silicium, il ne pourra être intégré collectivement au sein de micro-capteurs/actionneurs.

L'implantation ionique apparaît ici car c'est un procédé de traitement de surface adaptable à tout type d'ions. Il peut donc permettre l'intégration d'un matériau donné grâce à l'implantation séquentielle des différents atomes le constituant, puis par l'utilisation d'un recuit thermique de restructuration. Il est néanmoins limité par la

nécessité de conserver l'intégrité de la cible: selon l'énergie et la dose d'implantation ainsi que la masse de l'atome implantée, le procédé peut en effet être destructeur et altérer les propriétés physico-chimiques du matériau hôte (a priori issu de la filière silicium).

Enfin, le terme "microlithographie" est ici à prendre dans son sens littéral originel. Issu des mots grecs "μικροσ", "λιθος" et "γραφειν" qui signifient respectivement "petit", "pierre" et "écrire", il représente l'ensemble des techniques d'écriture collective à petite échelle, c'est-à-dire:

- la photolithographie
- la lithographie douce (soft lithography) ou micro-tamponnage
- l'impression par jet d'encre
- la sérigraphie

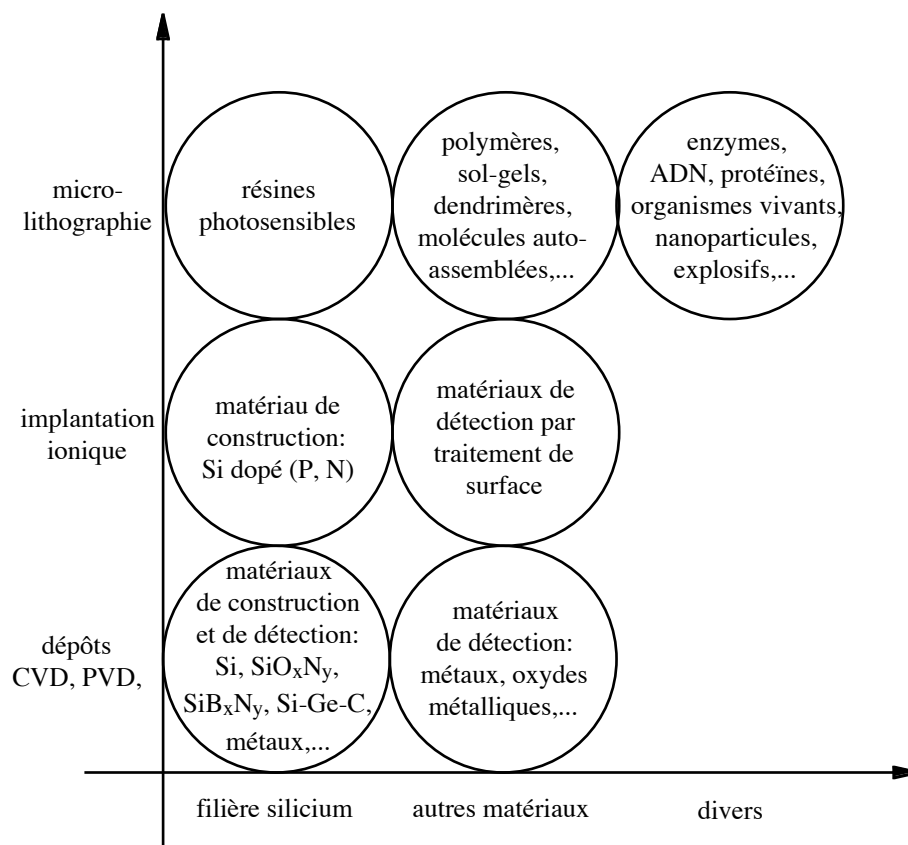


Figure II.1: gamme des matériaux intégrables en fonction des procédés

En matière d'intégration des matériaux, le principal atout de ces différents procédés de microlithographie est lié à l'ouverture du champ des applications aux matériaux dérivés de la chimie organique: résines photosensibles, polymères, sol-gels, dendrimères, molécules auto-assemblées,... Leurs propriétés de solubilité, de fonctionnalisation et de réticulation vont en effet permettre de les utiliser en tant que matériaux de structure ainsi qu'en tant que matrices ou outils d'intégration pour d'autres matériaux (a priori de détection).

Au total, tous ces différents procédés technologiques doivent permettre l'intégration d'une gamme allant des matériaux de la filière silicium à toutes sortes de matériaux a priori non compatibles avec la microélectronique en passant par diverses entités chimiques, biochimiques et/ou biologiques (figure II.1).

II - Prospectives de recherche pour les années à venir

Notre prospective de recherche en matière de développement de matériaux va se faire selon deux axes. D'une part, les études consacrées aux matériaux LPCVD issus de la filière silicium seront poursuivies en vue du développement de microsystèmes opto-électro-mécaniques (MOEMS). D'autre part, nos activités de recherche s'orienteront vers l'intégration des matériaux de détection dans le cadre du développement des microcapteurs chimiques à effet de champ.

II.1 - Développement des matériaux LPCVD pour les microsystèmes opto-électro-mécaniques

II.1.1 - Etude des films SiN_x

Les travaux de recherche consacrés aux films SiN_x obtenus par dépôt chimique en phase vapeur sous basse pression (low pressure chemical vapour deposition LPCVD) seront poursuivies au travers de l'optimisation de la filière dichlorosilane/ammoniac $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3$. Les potentialités de cette filière ont en effet été démontrées pour le dépôt de nitrure riche en silicium de stœchiométrie SiN_x variable avec de bonnes homogénéités sur la plaquette et le long de la charge (cf. chapitre I - §IV.4). Néanmoins, son développement dans le cadre d'applications microtechnologiques s'est pour l'instant limité, moyennant l'utilisation d'un gradient de température le long du tube LPCVD, à la mise en place d'un procédé "industriel" (charge totale: 26 plaquettes dont 6 écrans et 20 plaquettes utiles) pour la réalisation de membranes minces $\text{SiO}_2/\text{SiN}_{1,15}$ [II.2].

Les études relatives à cette optimisation se feront en collaboration avec le service TEAM (Techniques et équipements appliqués à la microélectronique) du LAAS-CNRS. Elles auront pour objectifs:

- l'établissement de relations entre propriétés des films SiN_x déposés en filière dichlorosilane/ammoniac $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3$ (vitesse de dépôt, indice de réfraction, contraintes résiduelles) et paramètres de dépôt (température, pression, rapport des débits de gaz)
- l'étude de l'influence du gradient de température sur l'homogénéité le long de la charge
- l'optimisation de procédés de dépôt "industriels" pour le dépôt de films de stœchiométrie SiN_x variable

Ces recherches permettront de développer la fabrication "industrielle" de membranes minces SiN_x et $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$, et auront ainsi des retombées pour le développement industriel de différents microsystèmes électromécaniques (cf. chapitre I - §IV.2).

II.1.2 - Etude du matériau SiO_xN_y

Si le matériau de stœchiométrie SiN_x présente des potentialités certaines pour le développement de microsystèmes électromécaniques (cf. Chapitre I - §IV.4), il n'est pas en adéquation avec le développement de l'optique intégrée et des microsystèmes opto-électro-mécaniques (MOEMS). En effet, si la diminution du rapport N/Si permet des variations importantes de l'indice de réfraction n , elle est aussi responsable d'une augmentation du coefficient d'extinction k (cf. chapitre I - §IV.3). Cette augmentation, liée aux propriétés d'absorption du silicium [II.3, II.4], est généralement problématique dans la gamme des longueurs d'ondes infrarouges ($\lambda > 700\text{nm}$) et rédhibitoire pour les autres longueurs d'ondes ($\lambda \leq 700\text{nm}$).

La solution passe par le développement d'oxynitrides de silicium de stœchiométrie SiO_xN_y déposé par dépôt chimique en phase vapeur [II.5]. Ce matériau présente en effet les avantages d'être compatible avec les procédés microtechnologiques d'intégration et d'avoir une gamme de variation importante d'indice de réfraction n et de coefficient d'extinction k . Afin de quantifier ces variations en fonction de la stœchiométrie SiO_xN_y , nous avons appliqué le modèle du milieu effectif (cf. chapitre I - §II.2) au mélange $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ pour une longueur d'onde de 405 nanomètres (figures II.2 et II.3).

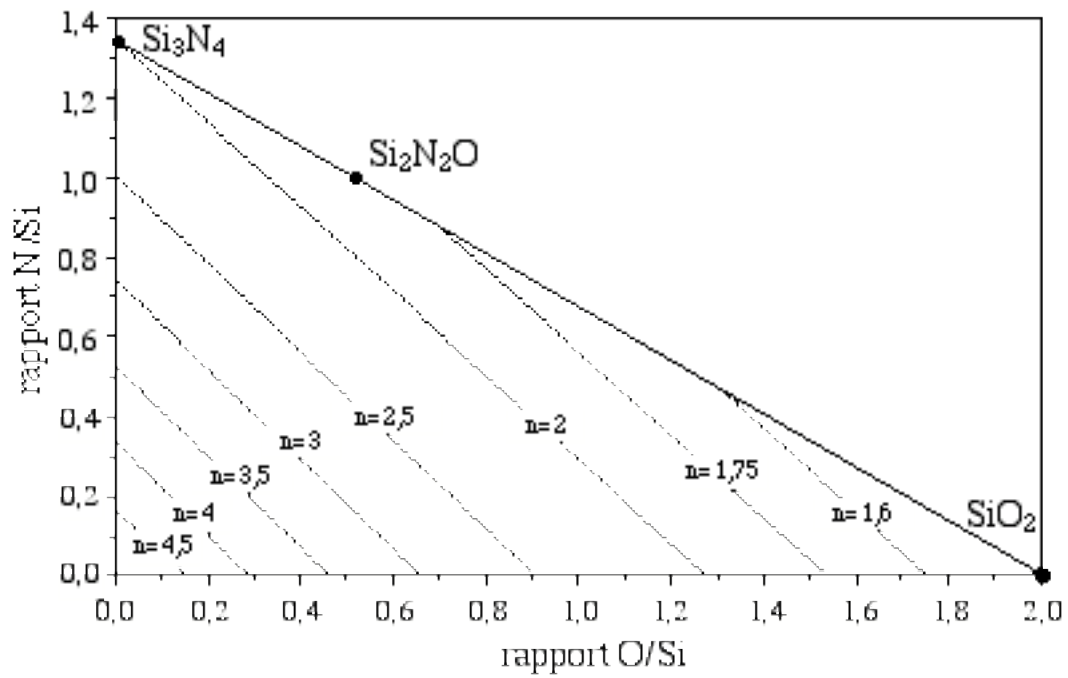


Figure II.2: indice de réfraction n ($\lambda = 405$ nm)
en fonction de la stœchiométrie SiO_xN_y

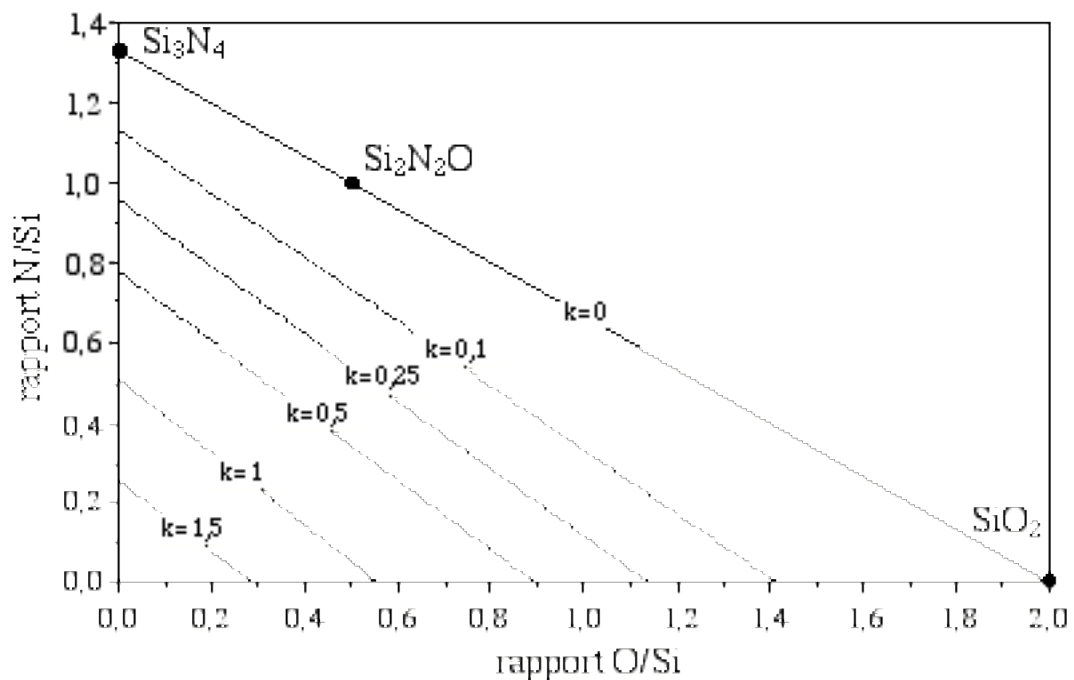


Figure II.3: coefficient d'extinction k ($\lambda = 405$ nm)
en fonction de la stœchiométrie SiO_xN_y

Si le silicium est très absorbant pour la longueur d'onde choisie ($k = 0,329$ pour $\lambda = 405$ nm) [II.3, II.4], il apparaît néanmoins qu'un coefficient d'extinction k nul et qu'une gamme de variation d'indice de réfraction n importante ($1,47 \leq n \leq 2$) sont obtenus pour les films SiO_xN_y issus du mélange $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ (dont fait partie l'oxynitride dit stœchiométrique $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ou $\text{SiN}_1\text{O}_{0,5}$ [II.6]). Les propriétés optiques de l'oxyde de silicium SiO_2 et du nitrure de silicium Si_3N_4 étant très peu variables dans le domaine du visible et de l'infrarouge ($\tilde{n}_{\text{SiO}_2} \approx 1,45 - \tilde{n}_{\text{Si}_3\text{N}_4} \approx 2,0$) [II.4], ces résultats peuvent être extrapolés à la gamme de longueurs d'onde supérieures à 400 nanomètres.

Nous souhaitons ainsi orienter nos travaux de recherches vers cette gamme de matériau déposée par dépôt chimique en phase vapeur sous basse pression (LPCVD) en vue de la réalisation de microsystèmes opto-électro-mécaniques (MOEMS) et du développement de l'optique intégrée. La démarche sera identique à celle mise en place pour le matériau SiN_x , elle regroupera donc:

- l'étude systématique des différentes filières gazeuses utilisant le silane SiH_4 , le dichlorosilane SiH_2Cl_2 , le dioxygène O_2 , le protoxyde d'azote N_2O et/ou l'ammoniac NH_3
- l'établissement de relations entre propriétés des films SiO_xN_y déposés (vitesse de dépôt, indice de réfraction, contraintes thermomécaniques) et paramètres de dépôt (température, pression, débits de gaz)
- le développement et l'optimisation de procédés de dépôt SiO_xN_y "industriels" en fonction de l'application

L'ensemble de ces études LPCVD se fera avec le soutien du service TEAM du LAAS-CNRS. En plus des connaissances "Matériaux" qu'elles apporteront en matière de procédés LPCVD, elles trouveront des applications dans le cadre du développement des microsystèmes opto-électro-mécaniques: guides d'ondes optiques, cristaux photoniques,...

II.1.3 - Développement du procédé de dépôt LPCVD dans le cadre des microtechnologies

Dans le cadre des microtechnologies, le développement des matériaux LPCVD issus de la filière silicium passe certes par l'optimisation des propriétés (optiques, électriques, mécaniques, thermiques,...) des films déposés et des propriétés de dépôt (homogénéité sur la plaquette et le long de la charge), mais aussi par l'augmentation des épaisseurs de dépôt à des valeurs généralement microniques. Ainsi, afin de limiter les temps de dépôt, il est nécessaire de trouver un compromis entre contrôle de

la cinétique de dépôt par la réaction chimique de surface et augmentation de la vitesse de dépôt (cf. chapitre I - §I.1).

La résolution de ce problème a été décrite précédemment dans le cadre de l'étude des propriétés des films LPCVD de stœchiométrie générale SiN_x avec la réalisation de membranes minces $\text{SiO}_2/\text{SiN}_{1,15}$ en filière dichlorosilane/ammoniac $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3$ (cf. chapitre I - §IV.4). Nous pouvons donc affirmer de manière plus générale que l'optimisation du procédé LPCVD pour les applications micro-capteurs/actionneurs nécessite l'utilisation:

- de matériaux non stœchiométriques
- de conditions de dépôt non triviales
- de mélanges gazeux complexes,
- de géométries particulières de la nacelle (variation de la distance inter-plaquette, support de plaquettes,...),
- de nouveaux concepts de réacteur LPCVD (à gradient de température, à injecteurs répartis le long du tube, à flux parallèle,...)

Ainsi, les études expérimentales des procédés de dépôt se heurtent à l'augmentation du nombre de paramètres technologiques et à l'élargissement de leur gamme d'utilisation. Au final, les résultats mis en évidence sont étroitement corrélés avec les paramètres géométriques et technologiques du réacteur utilisé, et l'optimisation d'un procédé de dépôt LPCVD donné sera propre au four développé et son transfert vers l'industrie nécessitera généralement une nouvelle étude expérimentale parfois aussi complexe que l'étude initiale...

Dans tous les cas, afin de répondre aux besoins du développement industriel des micro-capteurs/actionneurs, il est nécessaire de comprendre et de modéliser les mécanismes du dépôt chimiques en phase vapeur sous basse pression. Le problème est loin d'être simple car il nécessite la prise en compte de nombreux phénomènes physico-chimiques liés à la thermodynamique, la mécanique des fluides, les lois de la diffusion, la chimie, l'électromagnétisme,... et aux sciences des matériaux [II.7]. Il a néanmoins déjà été résolu pour quelques applications microélectroniques. Citons par exemple le dépôt de silicium à partir de silane SiH_4 [II.8], le dépôt de SIPOS (semi-insulating polycrystalline silicon) de stœchiométrie SiO_x à partir de silane SiH_4 et de protoxyde d'azote N_2O [II.9, II.10, II.11] et le dépôt de nitrure de silicium Si_3N_4 à partir de silane SiH_4 et d'ammoniac NH_3 [II.12].

Nous souhaitons poursuivre la mise en place de ce génie des procédés LPCVD dans le cadre d'applications micro-capteurs/actionneurs en nous concentrant sur les matériaux SiN_x et SiO_xN_y décrits précédemment (cf. chapitre II - §II.1). Les travaux de recherche regrouperont:

- l'étude des réactions physico-chimiques de réactions en en phase gazeuse et d'adsorption à l'interface gaz/solide
- la conception et la modélisation des fours de dépôt LPCVD
- l'étude des caractéristiques des dépôts (cinétiques, uniformité, reproductibilité) et des propriétés des films déposés en fonction des paramètres de dépôt (température, pression, débits des gaz,...)
- l'optimisation des procédés LPCVD en fonction de l'application

Ces études nécessitent l'intervention de compétences en matière de microtechnologie, de génie chimique et de caractérisation physique des matériaux LPCVD. Nous ne serons ainsi pas à même de pouvoir répondre seuls à leur aboutissement et nous souhaitons donc mettre en place les collaborations scientifiques qui s'imposent. Le cadre de ces collaborations est tout trouvé avec le groupement de recherche CNRS TEMPS (Techniques d'élaboration des matériaux en couches minces: procédés, propriétés, structures) et les laboratoires qui le composent. Au niveau de la communauté frontalière des Pyrénées, citons par exemple (et par ordre alphabétique): l'IMP-CNRS, le LAAS-CNRS, le LGC-ENSIACET ou le LGET-UPS.

II.2 - Développement des matériaux de détection pour les microcapteurs chimiques à effet de champ

II.2.1 - Préambule

En parallèle avec nos activités de recherche "Matériaux", nous avons développé les microcapteurs chimiques pour la détection en milieu liquide dans le cadre des travaux de thèse de Madame Marie-Laure Pourciel-Gouzy, Mademoiselle Iryna Humenyuk et Messieurs Bekkay Hajji, Jérôme Launay, William Sant et Benoit Torbiéro. Notre stratégie de recherche a été effectuée en fonction du cahier des charges des techniques de microanalyse et a donc pris en compte les critères suivants:

- intégration
- faible coût de fabrication (≤ 10 Euros)

Ces spécifications ayant été poussées à leur extrême pour la microélectronique CMOS, nous avons choisi de développer les transistors chimiques à effet de champ (Chemical field effect transistor ChemFET).

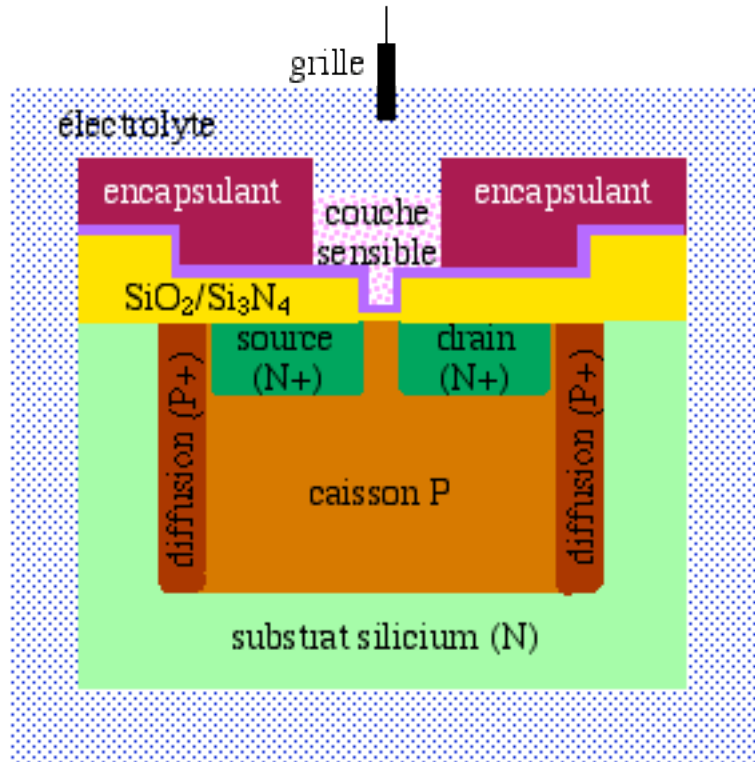


Figure II.4: structure des microcapteurs chimiques ChemFETs développés

Le transistor chimique à effet de champ ChemFET provient de l'adaptation du transistor à effet de champ MOSFET (metal/oxide/silicon field effect transistor) à la détection en milieu liquide [II.13]. Au travers du remplacement de la métallisation de grille par un matériau chimiquement sensible, il utilise en fait une commande "métal"/électrolyte/isolant/semiconducteur (figure II.4). Son principe de fonctionnement a été présenté par P. Bergveld. Il est basé sur les mécanismes électrochimiques présents au niveau de l'interface électrolyte/solide. Le piégeage d'ions et/ou d'espèces chimiques électriquement chargées au niveau de l'isolant de grille chimiquement sensible induit en fait l'apparition d'un potentiel chimique de surface ϕ_x et est ainsi responsable d'une variation de la tension de seuil V_T^* du transistor ChemFET (détection potentiométrique):

$$V_T^* = V_T - \phi_x \quad (\text{II.1})$$

où V_T est la tension de seuil intrinsèque du transistor ChemFET.

La tension de seuil V_T^* , i.e. le potentiel chimique ϕ_x , sera finalement mesurée, soit indirectement par caractérisation courant-tension $I(V)$, soit directement à l'aide d'interfaces de mesure adaptées encore appelées ChemFET-mètres.

Par choix, les microcapteurs chimiques ChemFETs présentent les avantages d'intégrer dans une même structure les parties "détection" (la jonction électrolyte/isolant/semiconducteur) et "mesure" (le canal source-drain), d'être compatibles avec les microtechnologies, et de pouvoir être fabriqués collectivement et donc à faible coût. En contrepartie, ils utilisent un principe de détection potentiométrique Nernstien, i.e. proportionnellement lié au logarithme de la concentration, nécessitent une encapsulation adaptée afin d'isoler les contacts source et drain de l'électrolyte et leur utilisation se heurte à des problèmes de dérive temporelle et de durée de vie.

Néanmoins le principal avantage est lié à l'aspect générique de la structure du microcapteur chimique à effet de champ. En effet, à partir de structures "OSFET" (oxide/silicon field effect transistor) ou "NOSFET" (nitride/oxide/silicon field effect transistor) fabriquées collectivement et en grande série à l'aide des techniques de la microélectronique, il est possible de diversifier le champ des applications au travers du choix du matériau chimiquement sensible afin de réaliser de nombreux microcapteurs chimiques ChemFETs en "petite" série ($\leq 10^6$ composants par an).

Cette diversification doit pourtant se faire en tenant compte du critère de fabrication "faible coût". L'intégration des matériaux de détection chimique, biochimique et/ou biologique doit donc impérativement privilégier l'aspect "fabrication collective" en adaptant les différents procédés des microtechnologies et plus précisément (cf. chapitre II - §I.1):

- les techniques de dépôt
- l'implantation ionique
- les techniques de microlithographie

C'est dans ce cadre que notre prospective "Matériaux" va se tourner vers le développement des matériaux de détection chimique.

II.2.2 - Développement des techniques de dépôt

Dans le cadre du développement des microcapteurs chimiques ChemFETs pour la mesure du pH, les premiers matériaux de détection ont été recherchés au sein même de la filière silicium. Le choix s'est ainsi porté sur la mise au point de nitrure de silicium stœchiométrique Si_3N_4 [II.14, II.15(annexe)], de nitrure riche en silicium SiN_x [II.16] ou d'oxynitrure de silicium SiO_xN_y [II.17, II.18]. Les études consacrées au développement du dépôt chimique en phase vapeur sous basse pression pour ces mêmes matériaux pourront ainsi encore être utilisées (cf. chapitre II - §II.1).

Néanmoins, afin de ne plus se cantonner aux matériaux de détection issus de la filière silicium, il est nécessaire de développer les procédés de dépôt physique en phase vapeur (physical vapour deposition PVD) par évaporation, pulvérisation cathodique ou érosion ionique. Ces techniques de dépôt présentent en effet des avantages certains pour l'intégration des matériaux. Tout d'abord, elles permettent le dépôt de toutes sortes d'alliages a priori non compatibles avec la technologie silicium et autorisent donc une plus grande diversité de matériaux de détection. Ensuite, elles ne nécessitent aucune activation thermique particulière de la cible et sont ainsi utilisables en toute fin de procédé technologique sans risque d'endommagement et de dysfonctionnement du microcapteur chimique.

En fait, le principal inconvénient des techniques de dépôt PVD est lié à la nature du matériau déposé: s'il ne peut être gravé de manière sélective vis-à-vis des matériaux de la microélectronique, il ne pourra pas être intégré collectivement. Les solutions à ce problème sont néanmoins connues: elles passent soit par le développement de techniques de gravure adaptées, soit par l'utilisation des techniques de "lift-off" et la mise au point de dépôts non conformes.

Par analogie avec la prospective de recherche consacrée au dépôt chimique en phase vapeur (cf. chapitre II - §II.1.3), nous souhaitons à terme mettre en place un génie des procédés de dépôt physique en phase vapeur pour les applications microcapteurs/actionneurs. Il s'agira toujours d'établir des relations entre paramètres de dépôt et propriétés des films déposés aux travers des travaux de recherche suivants:

- l'étude des réactions physiques de réactions en phase gazeuse et d'adsorption à l'interface gaz/solide
- la conception et la modélisation des bâtis de dépôt PVD
- l'étude des caractéristiques de dépôt (cinétiques, uniformité, non-conformité, reproductibilité) et des propriétés physico-chimiques des films déposés en fonction des paramètres de dépôt
- le développement des procédés de gravure et la mise au point des techniques de "lift-off"
- l'optimisation des procédés PVD en fonction de l'application

Ces travaux seront consacrés au développement matériaux ionosensibles. Citons entre autres l'oxyde de tantale Ta_2O_5 [II.19], l'oxyde d'étain SnO_2 [II.20], l'oxyde de tungstène WO_3 [II.21, II.22], le bromure de cuivre $CuBr$ [II.23],... Ils se feront avec le soutien du service TEAM du LAAS-CNRS. Ils nécessiteront de plus des collaborations avec des laboratoires de physico-chimie des matériaux. Citons par exemple le CIRIMAT-CNRS et le L2MP (Université Aix-Marseille).

II.2.3 - Développement des techniques d'implantation ionique

Dans le cadre de l'intégration des matériaux de détection, l'avantage de l'implantation ionique est lié à sa grande diversité d'applications en fonction du choix de l'ion implanté. Le procédé est en effet adaptable à tout type d'ion et doit donc permettre d'implanter tout type d'atome. Il va être ainsi possible de construire séquentiellement un matériau donné et/ou de restructurer une surface par implantation des espèces atomiques appropriées. La technique a ainsi déjà été développée dans le cadre du développement des matériaux ionosensibles. Citons pour exemple l'intégration du sulfure d'argent Ag_2S par implantation d'ions Ag^+ et S^+ dans du nitrure de silicium Si_3N_4 [II.24], ainsi que la synthèse des aluminosilicates de sodium $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ et de potassium KAlSi_3O_8 à partir d'oxyde de silicium SiO_2 ou d'oxynitrure de silicium SiO_xN_y implanté aluminium, sodium et/ou potassium [II.25, II.26, II.27]. Ainsi, avec l'implantation d'atomes a priori non compatibles avec le silicium et potentiellement lourds, il va être nécessaire de trouver un compromis entre restructuration des matériaux de détection et endommagement des structures hôtes.

La solution passe par la diminution des énergies d'implantation et ainsi par le développement de procédés d'implantation ionique basse énergie (≤ 5 keV). Elle doit aboutir à l'intégration de matériaux chimiquement sensibles (principalement ionosensibles) de bonne qualité structurale et donc de forte durée de vie.

La stratégie de développement sera identique à celle mise en place dans le cadre des matériaux LPCVD. Nous chercherons donc à établir des relations entre paramètres technologiques (énergie et dose d'implantation, température et temps de recuit,...) en fonction des propriétés des matériaux intégrés (stœchiométrie, structure, épaisseur, sensibilité et stabilité de détection,...) en vue de compréhension et d'optimisation. Les travaux de recherche regrouperont ainsi:

- l'implantation d'ions non compatibles avec la filière silicium
- le développement de l'implantation ionique basse énergie (≤ 5 keV)
- l'étude et la modélisation des procédés d'implantation ionique, de diffusion et de restructuration des atomes implantés
- la caractérisation des propriétés physico-chimiques des matériaux de détection fabriqués par implantation
- l'optimisation des procédés d'implantation et de recuit thermique en fonction de l'application

Ces travaux de recherche permettront de mettre au point les techniques de traitement de surface par implantation ionique afin d'intégrer de nouveaux matériaux

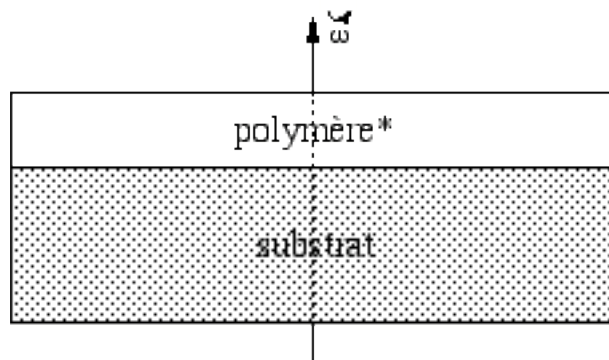
de détection dans le cadre du développement des microcapteurs chimiques ChemFETs. La priorité sera donnée à l'intégration des aluminosilicates de sodium ou de potassium pour la détection des ions Na^+ ou K^+ , pour être ensuite étendue à d'autres applications. Ces études se feront avec le soutien du service TEAM et nécessiteront de plus la mise en place de collaborations avec l'IFoS (Ecole Centrale de Lyon) ainsi qu'avec le CEMES-CNRS.

II.2.4 - Développement des techniques de microlithographie

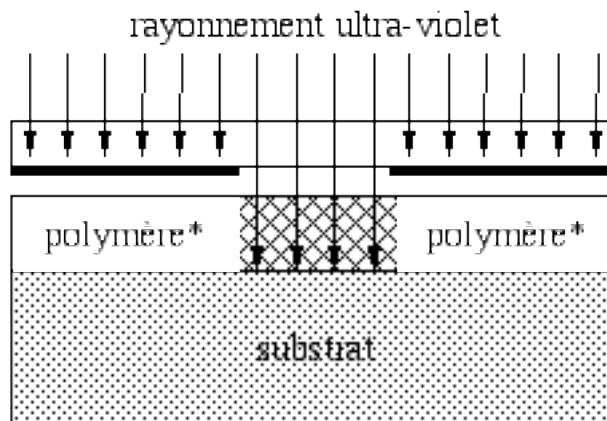
L'ensemble des techniques de microlithographie (cf. chapitre II - §I.2) offre des potentialités très intéressantes pour le développement des matériaux de détection en permettant d'ouvrir le champ des applications à la gamme des polymères. Les propriétés physico-chimiques de ces derniers vont en effet permettre la dissolution de molécules chimiquement, biochimiquement ou biologiquement sensibles, puis la réticulation de la solution polymérique obtenue au sein d'un microcapteur chimique. En vue de telles applications, nous souhaitons développer l'utilisation des techniques de microlithographie.

L'étude du procédé de photolithographie a déjà commencé sous notre direction. Elle a été consacrée au développement des polymères photosensibles, et plus précisément du poly-vinyl-alcool (PVA) et du polysiloxane (PSX). Le choix de ces polymères a été fait en fonction de leur adéquation avec les applications recherchées. Par son caractère hydrophile et ses propriétés de dissolution dans l'eau, le PVA est en effet compatible avec l'intégration d'enzymes par dissolution, et permet donc la réalisation de couches enzymatiques. À l'inverse, le caractère hydrophobe du PSX est mieux adapté à l'intégration d'ionophores par dissolution et à la réalisation de couches ionosensibles [II.28, II.29]. Les premiers travaux ont permis la mise en place d'un procédé technologique regroupant les étapes de dépôt à la tournette, d'insolation UV et de développement chimique (figure II.5, a-c):

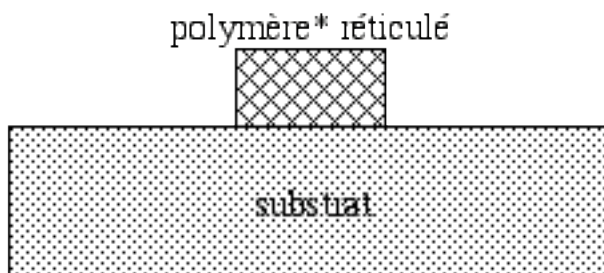
- préparation du polymère chimiquement sensible par dissolution dans un solvant approprié
- traitement chimique de la surface de dépôt
- dépôt à la tournette
- insolation sous rayonnement ultraviolet
- développement chimique



a) dépôt du polymère chimiquement sensible à la tournette

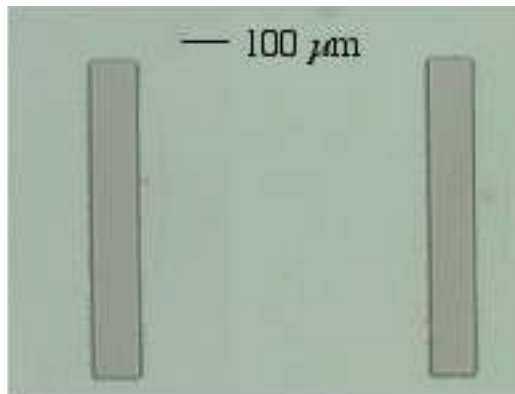


b) insolation UV du polymère chimiquement sensible à travers un masque

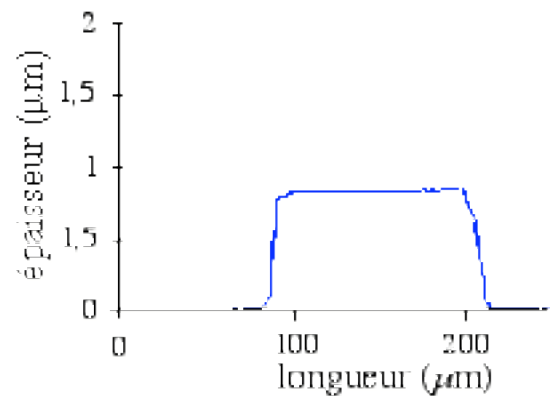


c) développement négatif du polymère chimiquement sensible

Figure II.5: description du procédé de photolithographie

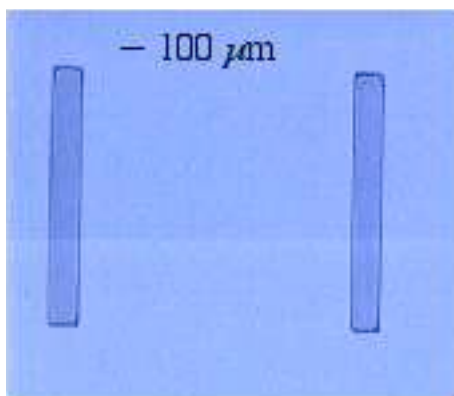


a) photos des motifs

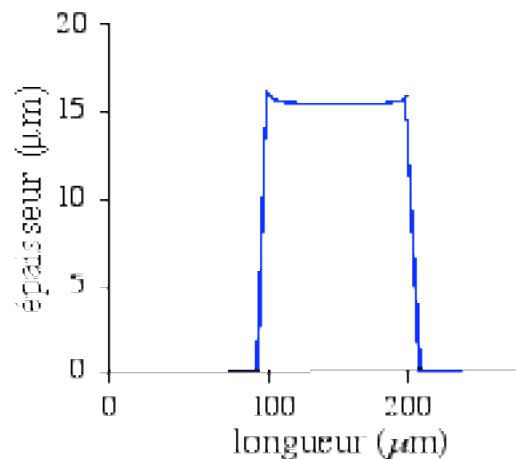


b) profils des motifs

Figure II.6: motifs en PVA réalisés par photolithographie



a) photos des motifs



b) profils des motifs

Figure II.7: motifs en PSX réalisés par photolithographie

La fabrication collective de motifs en PVA et en PSX a ainsi été démontrée avec une bonne homogénéité d'épaisseur sur la plaquette et une bonne reproductibilité de fabrication (figures II.6, a-b et II.7, a-b) [II.30(annexe)].

Dans chaque cas, le procédé de fabrication doit encore être étudié de manière systématique en vue de compréhension et d'optimisation. Cette démarche passe par la mise en place de relations entre les propriétés physico-chimiques du polymère chimiquement sensible (viscosité, activité chimique,...), les paramètres technologiques (vitesse de rotation de la tournette, énergie et temps d'insolation,...) et les caractéristiques des motifs réalisés (épaisseur, activité chimique,...). Les travaux de recherche doivent ainsi regrouper:

- le traitement et la fonctionnalisation des surfaces de dépôt
- l'étude des procédés de dépôt à la tournette et d'insolation ultraviolette
- la caractérisation et l'optimisation des propriétés des motifs réalisés en fonction de l'application

Si les techniques de photolithographie permettent la fabrication collective de motifs chimiquement et/ou biochimiquement sensibles, leur utilisation est néanmoins critiquable car le dépôt à la tournette est responsable d'une perte très importante (90% et plus...) du matériel chimique et/ou biochimique. Ainsi, en fonction du prix de ce dernier, elles ne seront pas toujours bien adaptées au développement industriel de microcapteurs chimiques faible coût. Pour pallier ce problème, nous souhaitons étudier les potentialités de techniques de microlithographie alternatives:

- l'impression par jet d'encre
- la lithographie douce (soft lithography) ou micro-tamponnage

La technique d'impression par jet d'encre utilise un système fluïdique dit fermé dans la mesure où le liquide n'est pas en contact avec l'air afin de supprimer tout problème d'évaporation [II.31]. Il inclut un système de pompes, de vannes et de canaux afin d'acheminer l'encre jusqu'à la chambre de compression et un système de compression proprement dit (figure II.8). Sous l'effet d'un actionnement, mécanique, piézoélectrique ou thermique, une goutte est projetée de l'orifice d'éjection vers la surface du substrat. L'utilisation d'un système de déplacement en deux dimensions au niveau de la tête d'éjection permet finalement le dépôt d'encre en motifs non connexes.

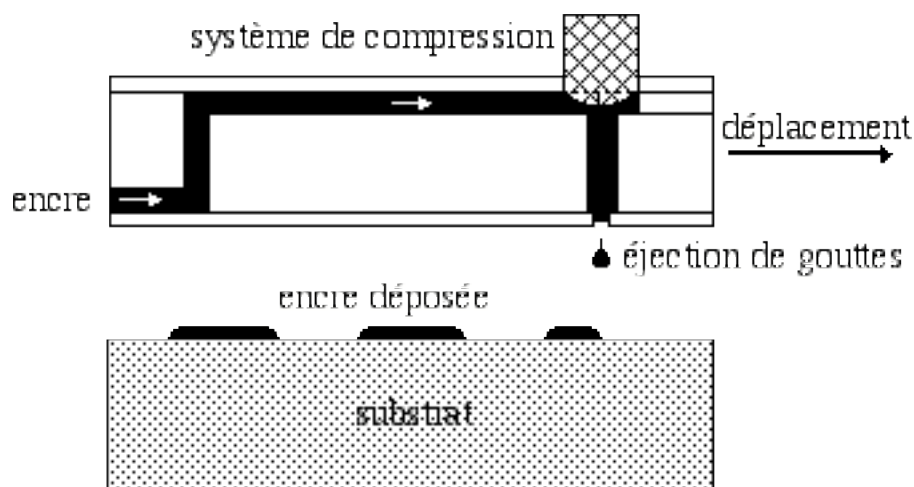


Figure II.8: description du procédé d'impression par jet d'encre

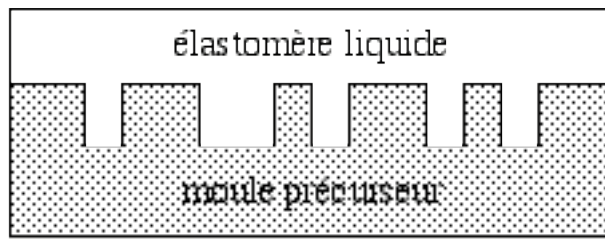
L'impression par jet d'encre n'est pas à proprement dit un procédé de fabrication collective. Néanmoins, étant donné que l'automatisme de la tête d'éjection permet un traitement rapide de grandes surfaces d'impression, il sera considéré comme tel. L'adaptation de cette technique de dispense à des solutions polymériques réalisées à partir de poly-vinyl-alcool (PVA) ou de polysiloxane (PSX) doit finalement permettre l'intégration en grande série de couches chimiquement, biochimiquement ou biologiquement sensibles.

En outre, le procédé de dépose pourra avoir lieu après la découpe ou même après l'encapsulation des microcapteurs chimiques, i.e. en toute fin du procédé de fabrication. Ainsi et d'un point de vue industriel, il pourra être effectué en fonction de la demande afin d'améliorer encore le rendement de fabrication et/ou de s'affranchir d'éventuels problèmes de durée de vie et/ou de stockage des couches chimiquement sensibles.

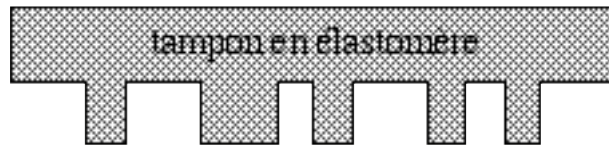
Nous voulons aussi développer la lithographie douce [II.32] afin de déposer sélectivement des couches de polymères chimiquement et/ou biochimiquement sensibles à base de poly-vinyl-alcool (PVA) ou de polysiloxane (PSX). Cette technique nécessite la fabrication d'un tampon par micro-moulage au préalable (figure II.9, a-b). Un élastomère liquide comme le polydiméthylsiloxane (PDMS) est ainsi mis en étroit contact avec un moule précurseur rigide présentant des motifs à sa surface (potentiellement réalisés par lithographie). Sa réticulation (par voie thermique, optique ou chimique) permet ensuite d'obtenir par démoulage le négatif de ce moule précurseur. Le tampon ainsi fabriqué est finalement imbibé d'"encre" et mis en contact avec le substrat (figure II.10, a-b). Les phénomènes de chimisorption et/ou physisorption au niveau des contacts permettent ainsi l'obtention de motifs non connexes après retrait du tampon.

Dans le cas du dépôt de polymères photosensibles comme le PVA ou le PSX, la lithographie douce peut au final être couplée avec les procédés de photolithographie ultraviolette afin de s'assurer de la réticulation des motifs fabriqués. En outre, cette technique est aussi très prometteuse pour le dépôt sélectif et l'intégration d'espèces biochimiques et/ou biologiques [II.32]. Ainsi, si les études seront initialement consacrées aux couches polymériques (PVA ou PSX) chimiquement, biochimiquement ou biologiquement sensibles, ils s'orienteront aussi vers la fonctionnalisation biologique de surface par micro-tamponnage.

Au total, les travaux de recherche consacrés aux techniques de microlithographie alternatives que sont l'impression par jet d'encre et le micro-tamponnage regrouperont les thématiques suivantes:

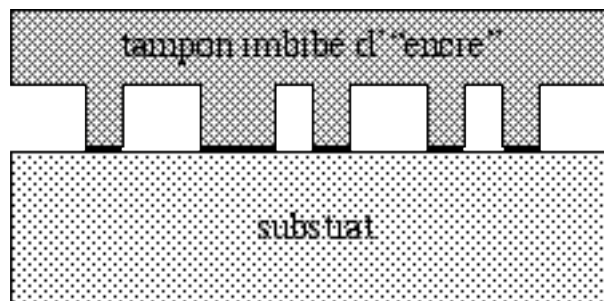


a) réticulation de l'élastomère liquide

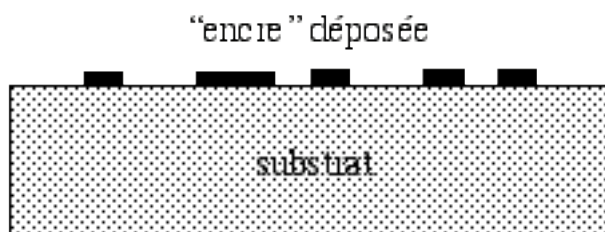


b) démoulage du tampon en élastomère

Figure II.9: description du procédé de micro-moulage



a) contact du tampon imbibé d'"encre" avec le substrat



b) retrait du tampon

Figure II.10: description du procédé de micro-tamponnage

- la formulation des matériaux polymériques chimiquement sensibles
- le traitement des surfaces de dépôt
- l'étude des techniques d'impression par jet d'encre
- l'étude du procédé de micro-tamponnage et de sa compatibilité avec les techniques de photolithographie
- la caractérisation des motifs réalisés et/ou surfaces fonctionnalisées en fonction de l'application
- la caractérisation des propriétés de détection chimique des couches réalisées et/ou surfaces fonctionnalisées en fonction de l'application

L'ensemble de ces études se fera avec le soutien du service TEAM. Elles nécessiteront de plus la mise en place de collaborations scientifiques avec des laboratoires de chimie des polymères et de fonctionnalisation des surfaces, de biochimie et/ou de biologie. Citons par exemple le CIRIMAT-CNRS et l'IFoS (Ecole Centrale de Lyon) et le LCC-CNRS.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la problématique et les spécifications du développement des matériaux dans le cadre des microtechnologies. Cela nous a permis de montrer la nécessité des collaborations pluridisciplinaires, d'établir l'importance de différents procédés de fabrication collective issus de la microélectronique, i.e. les techniques de dépôt, l'implantation ionique et les techniques de microlithographie, et d'établir finalement la gamme des matériaux potentiellement concernés par ces procédés technologiques.

Ainsi, en tenant compte de cet état des lieux, nous avons établi notre prospective de recherche en matière de développement des matériaux en privilégiant deux axes principaux:

- le développement des matériaux LPCVD de stœchiométrie générale SiO_xN_y pour les microsystèmes opto-électro-mécaniques (MOEMS)
- le développement des matériaux de détection pour les microcapteurs chimiques à effet de champ

Dans chaque cas, nous avons mis en avant une démarche unique et systématique visant à établir des relations entre paramètres technologiques et propriétés des matériaux obtenus afin de comprendre les mécanismes physico-chimiques d'obtention et d'optimiser ces propriétés en fonction de l'application.

Nous allons finalement profiter de cette conclusion pour établir un programme de travail pour les années à venir. Dans un premier temps, nous comptons donner la priorité à l'étude de la filière dichlorosilane/ammoniac $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3$ pour la mise au point de procédés "industriels" de dépôt SiN_x , ainsi qu'au développement des différentes techniques de microlithographie pour l'intégration de matériaux chimiquement et/ou biochimiquement sensibles à l'aide de polymères de type polyvinyl-alcool (PVA) et polysiloxane (PSX). Ces travaux ont d'ailleurs déjà commencé avec de premiers résultats concluants [II.30(annexe)] et leur utilisation pour le développement de microcapteurs chimiques d'urée [II.33(annexe)].

Ensuite, nous élargirons la gamme d'études des matériaux LPCVD à l'oxynitride de silicium SiO_xN_y et nous étudierons les techniques d'implantation ionique pour la fabrication des matériaux de détection.

Enfin, les techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD) seront développés en vue de l'intégration de matériaux de détection a priori non compatibles avec la filière silicium.

Ce programme n'est bien évidemment pas définitif car il reste tributaire des résultats scientifiques et des besoins des microsystèmes opto-électro-mécaniques et des microcapteurs chimiques à effet de champ. Néanmoins, nos recherches "Matériaux" devraient pouvoir se prêter au développement d'autres microcapteurs/actionneurs: micro-électrodes, microcapteurs de gaz, microcapteurs d'humidité,... Au final, nous souhaitons ainsi participer à la mise en place d'un génie des matériaux pour les applications microtechnologiques.

Conclusion générale

Ce mémoire a cherché à mettre en avant l'adaptation des technologies silicium pour la réalisation de microsystèmes et plus précisément pour l'intégration des matériaux de structure et de détection des micro-capteurs/actionneurs. Il nous a permis de faire une synthèse de nos activités de recherche et de présenter notre prospective de recherche en la matière.

Dans un premier temps, nous avons présenté nos travaux consacrés à l'étude du matériau de stœchiométrie générale SiN_x ($0 \leq x \leq 4/3$) obtenu par dépôt chimique en phase vapeur sous basse pression (low pressure chemical vapour deposition LPCVD) à partir des sources gazeuses silane SiH_4 , disilane Si_2H_6 , dichlorosilane SiH_2Cl_2 et/ou ammoniac NH_3 . Il a ainsi été possible de caractériser et de corrélérer les différentes propriétés du matériau SiN_x (structurales, électriques, optiques, mécaniques) en fonction des paramètres technologiques, et de dégager une compréhension globale des mécanismes de dépôt. Ils ont finalement abouti à la fabrication et à l'optimisation de microsystèmes opto-électro-mécaniques (MOEMS).

Dans un deuxième temps, nous nous sommes attachés à donner une vision générale de notre prospective de recherche en matière d'intégration des matériaux dans le cadre des microtechnologies. En privilégiant les techniques de fabrication collective, nous avons ainsi présenté un programme de travail consacré au développement des matériaux de structure et de détection pour les microsystèmes opto-électro-mécaniques et pour les microcapteurs chimiques à effet de champ. Ces travaux de recherche peuvent être résumés en cinq points:

- étude des matériaux LPCVD de stœchiométrie générale SiO_xN_y pour les applications MOEMS
- intégration de matériaux chimiquement et/ou biochimiquement sensibles à l'aide des procédés de photolithographie et/ou de micro-tamponnage
- développement des techniques de fonctionnalisation de surface par micro-tamponnage
- structuration de surface par implantation ionique pour l'intégration des matériaux de détection
- développement du dépôt PVD pour l'intégration de matériaux de détection non compatibles avec la filière silicium

Ces travaux nécessiteront la mise en place de collaborations avec les laboratoires du génie chimique, du génie physique, du génie biologique et/ou des sciences des matériaux. Ainsi, au travers d'une étude systématique des différents procédés technologiques (dépôt CVD, dépôt PVD, implantation ionique, techniques de microlithographie,...), nous voulons aboutir à une véritable compréhension des mécanismes physico-chimiques en question afin d'optimiser les propriétés des matériaux obtenus en fonction des applications microtechnologiques et/ou nanotechnologiques développées. Nous souhaitons finalement répondre à la problématique générale du développement des matériaux afin de proposer des solutions pour la réalisation industrielle de toutes sortes de micro-capteurs/actionneurs

Nos travaux de recherche ne se limiteront cependant pas à la seule thématique "Matériaux". En effet, le développement des matériaux pour la détection en milieu liquide va obligatoirement demander la mise en place de moyens de caractérisation adaptés. Nous poursuivrons ainsi nos travaux consacrés aux microcapteurs chimiques à effet de champ (cf. chapitre II - §II.2.1) et, en privilégiant toujours les propriétés de compatibilité avec la technologie silicium et de fabrication collective, nous ouvrirons le champ des applications à d'autres microstructures de détection, i.e. à d'autres mécanismes de détection: potentiométrique, ampérométrique et/ou impédancemétrique. La prospective de recherche "Microcapteurs chimiques" regroupera finalement:

- l'étude des matériaux de détection à l'aide de structures EIS (électrolyte/isolant/silicium)
- le développement de structures génériques de microcapteurs chimiques: transistors et capacités à effet de champ, micro-électrodes,...
- l'étude et l'optimisation des procédés technologiques d'encapsulation
- la conception, la réalisation, la caractérisation et la modélisation des microcapteurs chimiques
- la mise en place de techniques de caractérisation en milieu liquide
- les études de fiabilité et de transfert vers l'industrie

Au total, nous voulons concrétiser l'ensemble de nos activités de recherche au travers du développement des microcapteurs chimiques en voie liquide pour la détection de diverses espèces chimiques dans le cadre d'applications industrielles aussi diverses que variées:

- ion H^+ : mesure du pH
- ions H^+ , K^+ , Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} ,...: analyse du sang
- ions H^+ , NH_4^+ , NO_3^- : pollution des nappes phréatiques
- ions Ca^{2+} , Mg^{2+} : mesure de la dureté de l'eau
- ion H^+ , Cl^- , ClO^- ,...: suivi des eaux de piscine
- pesticides (par réaction enzymatique à variation de pH): pollution des nappes phréatiques
- urée, créatinine, glucose (par réaction enzymatique à variation de pH): analyse du sang
- récepteurs olfactifs: application à la langue électronique
- activité bactérienne (par suivi du pH): analyse médicale

Enfin, en adaptant notre politique de développement aux microcapteurs de gaz en collaboration avec Messieurs Philippe Menini et Emmanuel Scheid du LAAS-CNRS, nous souhaitons être à même de répondre de manière globale aux besoins en microanalyse de la médecine, de l'hydrologie, de l'écologie, de l'industrie automobile, de l'agroalimentaire, de la cosmétique, de la parfumerie,... Ainsi, en fonction de l'état des connaissances, de la maturité de la technologie et de l'application choisie, nous voulons aboutir à plus ou moins long terme à l'industrialisation de microcapteurs chimiques "faible coût" (≤ 10 €), d'objets de détection spécialisés (sondes, tubulures,...) et/ou de microsystèmes.

Bibliographie

Références bibliographiques

Chapitre I: Etude des films SiN_x déposés par LPCVD

- [I.1] S.M. Sze: VLSI technology 2nd edition, Mac-Graw-Hill international edition, (1988)
- [I.2] B. Caussat: Habilitation à diriger des recherches, INP Toulouse (2000)
- [I.3] G.G. Stoney: Proceedings of the Royal Society of London, vol.9 (1909), p.172
- [I.4] B.L. Sopori: Journal of the Electrochemical Society, vol. 131 (1984), p. 667
- [I.5] J.P. Guillemet: Thèse de doctorat, Université de Paris-sud (1994)
- [I.6] G.M. Ingo, N. Zachetti, D. Della Salla, C. Colluza: Journal of Vacuum Science and Technology A, vol.7 (1989), p.3048
- [I.7] P. Taurines: Thèse de doctorat, INSA Toulouse (1991)
- [I.8] J.J. Pedroviejo Poyatos: Thèse de doctorat, INSA Toulouse (1993)
- [I.9] E. Campo: Thèse de doctorat, INSA Toulouse (1993)
- [I.10] W.L.M. Weerts, M.H.J.M de Croon, B. Marin: Journal of the Electrochemical Society, vol.145 (1998), p.1318
- [I.11] E. Ibok, S. Garg: Journal of the Electrochemical Society, vol.140 (1993), p.2927
- [I.12] C. Spinella, S. Lombardo, F. Priolo: Journal of Applied Physics, vol.84 (1998), p.5383
- [I.13] E. Scheid, J.J. Pedroviejo, P. Duverneuil, M. Gueye, J. Samitier, A. El Hassani, D. Bielle-Daspet: Material Science Engineering B, vol.17 (1993), p.72
- [I.14] N. Nakazawa: Journal of Applied Physics, vol.69 (1991), p.1703
- [I.15] P. Temple-Boyer, E. Scheid, G. Faugère, B. Rousset: Thin Solid Films, vol.310 (1997), p.234
- [I.16] A. Benitez, J. Bausells, E. Cabruja, J. Esteve, J. Samitier: Sensors and Actuators A, vol.37-38 (1993), p.723
- [I.17] D. Maier-Schneider, J. Maibach, E. Obermeier, D. Schneider: Journal of Micromechanical Microengineering, vol.5 (1995), p.121

- [I.18] D.G. Oei, S.L. Mac Carthy: Proceedings of the Material Research Society Symposium, vol.276 (1992), p.85
- [I.19] J. Yang, H. Kahn, A.G. He, S.M. Phillips, A.H. Heuer: IEEE Journal of Micromechanical Systems, vol.9 (2000), p.485
- [I.20] A.T. Voutsas, M.K. Hatalis: Journal of the Electrochemical Society, vol.140 (1993), p.871
- [I.21] E. Kinsbron, M. Sternheim, R. Knoell: Applied Physics Letters, vol.42 (1983), p.835
- [I.22] H. Cerva: Journal of Material Research, vol.6 (1991), p.2324
- [I.23] P. Krulevitch, T.D. Nguyen, G.C. Johnson, R.T. Howe, H.R. Wenk, R. Gronsky: : Proceedings of the Material Research Society Symposium, vol.202 (1991), p.167
- [I.24] P. Temple-Boyer, B. De Mauduit, B. Caussat, J.P. Couderc: Journal of Physics IV, vol.9 (1999), p.Pr8-1107
- [I.25] K.E. Bean, P.S. Gleim, R.L. Yeakley: Journal of the Electrochemical Society, vol.140 (1967), p.733
- [I.26] L. Kouakou Kouassi: Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier (1992)
- [I.27] R. Henda: Thèse de doctorat, INP Toulouse (1994)
- [I.28] P. Temple-Boyer: Thèse de doctorat, INSA Toulouse (1995)
- [I.29] D.E. Aspnes: Thin Solid Films, vol.65 (1982), p.249
- [I.30] S.M. Sze: Physics of semiconductor devices 2nd edition, Wiley-Interscience edition (1981)
- [I.31] Properties of silicon, INSPEC edition (1988)
- [I.32] E. Dehan, P. Temple-Boyer, R. Henda, J.J. Pedroviejo, E. Scheid: Thin Solid Films, vol.266 (1995), p.14
- [I.33] P. Temple-Boyer, L. Jalabert, L. Masarotto, J.L. Alay, J.R. Morante: Journal of Vacuum Science and Technology A, vol.18 (2000), p.2389
- [I.34] K. Yacoubi: Thèse de doctorat, INP Toulouse (1996)
- [I.35] E. Scheid, P. Temple-Boyer, J. Samitier, A. El Hassani: Japanese Journal of Applied Physics, vol.33 (1994), p.L365
- [I.36] P. Temple-Boyer, L. Jalabert, E. Couderc, E. Scheid, P. Fadel, B. Rousset: Thin Solid Films, vol.414 (2002), p.13
- [I.37] A.G. Noskov, E.B. Gorokhov, G.A. Solokova, E.M. Trukhanov, S.I. Stenin, Thin Solid Films, vol.162 (1988), p.129
- [I.38] H.J. Stein: Proceedings of the Material Research Society Symposium, vol.59 (1986), p.523
- [I.39] M. Saito, M. Miyamoto: Physical Review, vol.B56 (1997), p.9193
- [I.40] H. Kyuragi, T. Urisu: Journal of Electrochemical Society, vol.138 (1991), p.3412

- [I.41] P. Temple-Boyer, C. Rossi, E. Saint-Etienne, E. Scheid: Journal of Vacuum Science and Technology A, vol.16 (1998), p.2003
- [I.42] J.M. Lopez-Villegas, B. Garrido, M.S. Benrakkad, J. Samitier, E. Bertran, A. Canillas, J.R. Morante: Proceedings of the Material Research Society Symposium, vol.258 (1992), p.655
- [I.43] V. Paillard, P. Puech, A. Laguna, P. Temple-Boyer, B. Causat, J.P. Couderc, B. De mauduit: Applied Physics Letters, vol.73 (1998), p.1718
- [I.44] S.D. Brotherton, T.G. Read, D.R. Lamb, A.F.W. Willoughby: Solid-State Electronics, vol.16 (1973), p.1367
- [I.45] C. Rossi, P. Temple-Boyer, D. Estève: Sensors and Actuators A, vol.64 (1998), p.241
- [I.46] E. Saint-Etienne, P. Pons, G. Blasquez, P. Temple-Boyer, V. Conédéra, M. Dilhan, X. Chauffleur, P. Ménini, R. Plana, T. Parra, B. Guillon, J.C. Lalaurie: Sensors and Actuators A, vol.68 (1998), p.435
- [I.47] C. Rossi, D. Estève, P. Temple-Boyer, G. Delannoy: Sensors and Actuators A, vol.70 (1998), p.141
- [I.48] F. Mailly, A. Giani, R. Bonnot, P. Temple-Boyer, F. Pascal-Delannoy, A. Foucaran, A. Boyer: Sensors and Actuators A, vol.94 (2001), p.32
- [I.49] F. Mailly, A. Giani, A. Martinez, R. Bonnot, P. Temple-Boyer, A. Boyer: Sensors and Actuators A, vol.103 (2003), p.359
- [I.50] B. Bélier, A. Santoso, J. Bonnafé, L. Nicu, P. Temple-Boyer, C. Bergaud: Applied Physics Letters, vol.77 (2000), p.1768
- [I.51] B. Rousset, L. Furgal, P. Fadel, A. Fulop, D. Pujos, P. Temple-Boyer: Journal of Physics IV, vol.11 (2001), p.937

Chapitre II: Prospectives de développement des matériaux dans le cadre des microtechnologies

- [II.1] S.M. Sze: VLSI technology 2nd edition, Mac-Graw-Hill international edition, (1988)
- [II.2] B. Rousset, L. Furgal, P. Fadel, A. Fulop, D. Pujos, P. Temple-Boyer: Journal of Physics IV, vol.11 (2001), p.937
- [II.3] S.M. Sze: Physics of semiconductor devices 2nd edition, Wiley-Interscience edition (1981)
- [II.4] Properties of silicon, INSPEC edition (1988)
- [II.5] K. Wörhoff, A. Driesse, P.V. Lambeck, L.T.H. Hilderink, P.W.C. Linders, T.J.A. Popma: Sensors and Actuators A, vol.74 (1999), p.9

- [II.5] M. Modreanu, M. Gartner: *Journal of Molecular Structure*, vol.565-566 (2001), p.519
- [II.5] K. Danaie, A. Bosseboeuf, C. Clerc, C. Gousset, G. Julie: *Sensors and Actuators*, vol.99 (2002), p.78
- [II.6] H. Du, R.E. Stressler, K.E. Spear, C.G. Pantano: *Journal of the Electrochemical Society*, vol.136 (1989), p.1527
- [II.7] B. Caussat: *Habilitation à diriger des recherches*, INP Toulouse (2000)
- [II.8] S. Magnaudeix: *Thèse de doctorat*, INP Toulouse (1992)
- [II.9] F. Fayolle: *Thèse de doctorat*, INP Toulouse (1993)
- [II.10] C. Cordier: *Thèse de doctorat*, INP Toulouse (1996)
- [II.11] P. Barathieu: *Thèse de doctorat*, INP Toulouse (1999)
- [II.12] K. Yacoubi: *Thèse de doctorat*, INP Toulouse (1996)
- [II.13] P. Bergveld: *Sensors and Actuators B*, vol.88 (2002), p.1
- [II.14] M.K. Niu, X.F. Ding, Q.Y. Tong: *Sensors & Actuators B*, vol.37 (1996), p.13
- [II.15] B. Hajji, P. Temple-Boyer, J. Launay, T. do Conto, A. Martinez: *Microelectronics Reliability*, vol.40 (2000), p.783
- [II.16] K. Chen, G. Li, L. Chen and Y Zhu: *Sensors and Actuators B*, vol.13-14 (1993), p.209
- [II.17] J.M. Chovelon, N. Jaffrezic-Renault, P. Clechet, Y. Cros, J.J. Fombon, M.I. Baraton and P. Quintard: *Sensors and Actuators B*, vol. 4 (1991), p.385
- [II.18] P.K. Shin, T. Mikolajick: *Thin Solid Films*, vol.426 (2003), p.232
- [II.19] P. Gimmel, B. Gompf, D. Schmeiosser, H.D. Weimhofer, W. Gopel, M. Klein: *Sensors and Actuators B*, vol.17 (1989) p.195
- [II.20] H.K. Liao, J.C. Chou, W.Y. Chung, T.P. Sun, S.K. Hsiung: *Sensors and Actuators B*, vol.50 (1998), p.104
- [II.21] J.L. Chiang, J.C. Chou, Y.C. Chen: *Sensors and Actuators B*, vol.62 (2000), p.624
- [II.22] C. Lemire, D.B.B. Hollman, A. Al Mohammad, E. Gillet, K. Aguir: *Sensors and Actuators B*, vol.84 (2002), p.43
- [II.23] J.L. Seguin, C. Lambert-Mauriat, K. Aguir, M. Bendahan, C. Jacolin, P. Lauque: *Thin Solid Films*, vol.422 (2002), p.87
- [II.24] D. Möller, M.T. Pham, J. Hüller: *Sensors and Actuators B*, vol.43 (1997), p.110
- [II.25] Z.M. Baccar, N. Jaffrezic-Renault, C. Martelet, H. Jaffrezic, G. Marest, A. Plantier: *Sensors and Actuators B*, vol.32 (1996), p.101
- [II.26] Z.M. Baccar, N. Jaffrezic-Renault, C. Martelet, H. Jaffrezic, G. Marest, A. Plantier: *Materials for Chemistry and Physics*, vol.48 (1997), p.56
- [II.27] P.K. Shin, T. Mikolajick: *Applied Surface Science*, vol.270 (2003), p.351

- [II.28]** K. Wan, J.M. Chovelon, N. Jaffrezic-Renault, A.P. Soldatkin: Sensors and Actuators, vol.B58 (1999), p.399
- [II.29]** W. Wroblewski, M. Chudy, A. Dybko: Analytica Chimica Acta, vol.416 (2000), p.97
- [II.30]** M.L. Pourciel, J. Launay, W. Sant, V. Conédéra, A. Martinez, P. Temple-Boyer: Sensors and Actuators, B94 (2003), p.330
- [II.31]** P. Belaubre: Thèse de doctorat, INSA Toulouse (2003)
- [II.32]** L. Malaquin: Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier (2004)
- [II.33]** W. Sant, M.L. Pourciel, J. Launay, T. Do Conto, A. Martinez, P. Temple-Boyer: Sensors and Actuators, B95 (2003), p.309

Annexe 1:
Curriculum vitae

Pierre TEMPLE BOYER
Docteur - Ingénieur SUPELEC
Chargé de Recherche au LAAS-CNRS

Activités professionnelles

- 1999/2004: Chargé de recherche 1^o classe au Laboratoire d'Architecture et d'Analyse des Systèmes du Centre National de la Recherche Scientifique (LAAS - CNRS)
- 1995/1999: Chargé de recherche 2^o classe au LAAS - CNRS
- 1992/1995: Doctorat au LAAS - CNRS sous la direction de Messieurs Augustin MARTINEZ et Emmanuel SCHEID: "Nouveaux procédés d'obtention d'oxynitride de silicium"
- 1992: Stage DEA au LAAS - CNRS sous la direction de Monsieur Emmanuel SCHEID: "Etude de l'oxydation du silicium dopé azote"
- 1990/1991: Scientifique du contingent au Centre d'Instruction Naval Saint-Mandrier
- 1990: Stage ingénieur au Laboratoire d'Electronique Philips sous la direction de Monsieur Philippe GAMAND: "Modélisation électrique du transistor à hétérojonction GaAlAs/GaInAs/GaAs"

Formation

- 1995: Doctorat de l'INSA de Toulouse (mention très honorable avec félicitations du jury)
- 1992: DEA Physique du Solide (mention assez bien) - UPS Toulouse
- 1990: Diplôme d'ingénieur SUPELEC (spécialité: Physique des Composants Electroniques)
- 1984: Baccalauréat série C (mention bien)

Thématique de recherche

- Développement des matériaux pour les applications microtechnologiques
- Etude et développement des microcapteurs chimiques à effet de champ

Responsabilités administratives

- Membre de la commission de réflexion pour la réorganisation du LAAS-CNRS (janvier 2002 – juin 2002)
- Membre du comité hygiène et sécurité du LAAS-CNRS (septembre 2000 – décembre 2003)
- Membre du comité de direction du programme européen IMPACT (septembre 1999 – juin 2003)
- Membre de la commission formation du LAAS-CNRS (janvier 2000 – juin 2000)
- Membre nommé du conseil de laboratoire du LAAS-CNRS (janvier 1999 – décembre 2001)
- Membre suppléant de la commission des spécialistes (63^e section) de l'université Aix-Marseille (septembre 1998 – juin 2003)

Administration de la recherche

- Organisation du groupe de recherche Nanoélectronique: "du silicium à la molécule" (GDR 2054) - responsable de l'action "Technologie et Matériaux", responsable du développement du serveur INTERNET (janvier 1999 - décembre 2003)
- Organisation de la convention franco-algérienne CNRS-DEF n°10139 "Etude des propriétés des films LPCVD de silicium dopé azote en tant que grille polysilicium - Applications au développement des transistors MOS submicroniques" (janvier 2001 - décembre 2003)
- Organisation de la convention franco-algérienne CNRS-DRU n°4809 "Activation et redistribution des dopants dans les films minces de silicium (janvier 1998 – décembre 2000)
- Organisation du Réseau doctoral en microtechnologies REDOMI, responsable du développement du serveur INTERNET (septembre 1995 – juin 1998)

Activités d'enseignement (cf. Annexe 2)

- 2000/2004: Enseignant à l'ENSIACET (Toulouse), chargé du cours "Développement des microtechnologies pour la fabrication des microcapteurs - Application à la chimie", 3^e année (option "Matériaux pour l'électronique") (8 heures équivalents TD)
- 2002/2003: Enseignant à l'ENSEIRB (Bordeaux), chargé du cours "Microcapteurs chimiques à effet de champ" pour le DEA d'électronique de Bordeaux (option: "Microcapteurs, microsystèmes") (3 heures équivalents TD)
- 1998/2003: Enseignant à SUPELEC (Gif sur Yvette), chargé du cours "Conception des microsystèmes" pour la session de formation continue "Nouvelles tendances en électronique analogique" (6 heures équivalents TD)
- 2001/2002: Enseignant à l'INSA de Toulouse, chargé du cours "Analyse et synthèse des circuits électriques" (DUT+3, cycle préparatoire) au département de Génie Electrique (24 heures équivalents TD)
- 1993/2001: Enseignant à l'INSA de Toulouse, chargé du cours "Circuits électriques" (DUT+3, cycle préparatoire) au département de Génie Electrique (60 heures équivalents TD)
- 1993/1995: Enseignant à l'INSA de Toulouse, chargé des travaux dirigés du cours "Semiconducteurs" (3^e année AEI et DUT+3, 1^e année spéciale) au département de Génie Electrique (30 heures équivalents TD)
- 1990/1991: Enseignant au Centre d'Instruction Naval Saint-Mandrier, chargé des cours "Circuits électriques" (128 heures équivalents TD),

"Electronique" (128 heures équivalents TD) et "Traitement du signal" (48 heures équivalents TD)

Production scientifique

a) Brevet

- 1- **P. Temple Boyer**, G. Sarrabayrouse, A. Martinez, J. Launay: "Dispositif amplificateur pour capteurs et système de mesure d'une grandeur physique équipé d'un tel dispositif - Amplifier device for voltage and/or impedance detector containing voltage control across the terminals and additional impedance in series", brevet français n°FR2805889, brevet européen n°EP1259779, brevet mondial n°WO0165210

b) Revues scientifiques

- 33- W. Sant, M.L. Pourciel, J. Launay, T. Do Conto, A. Martinez, **P. Temple Boyer**: "Development of chemical field effect transistors for the detection of urea", Sensors and Actuators, B95 (2003), p.309-314
- 32- M.L. Pourciel, J. Launay, W. Sant, V. Conédéra, A. Martinez, **P. Temple Boyer**: "Development of photo-polymerisable polyvinyl alcohol for biotechnological applications", Sensors and Actuators, B94 (2003), p.330-336
- 31- F. Mansour, R. Mahamdi, L. Jalabert, **P. Temple Boyer**: "Boron diffusion into nitrogen doped silicon films for P+ polysilicon gate structures, Thin Solid Films, 434 (2003), p.152-156
- 30- M. Boukezatta, A. Ait-Kaki, **P. Temple Boyer**, E. Scheid: "A Monte-Carlo simulation study of boron profile as-implanted into LPCVD-NiDOS polycrystalline thin films", Solid State Communications, 125 (2003), p.485-491
- 29- F. Mailly, A. Giani, A. Martinez, R. Bonnot, **P. Temple Boyer**, A. Boyer: "Micromachined thermal accelerometer", Sensors and Actuators, A103 (2003), p.359-363
- 28- **P. Temple Boyer**, J. Launay, G. Sarrabayrouse, A. Martinez: "Amplifying structure for the development of field-effect capacitive sensors", Sensors and Actuators, B86 (2002), p.111-121
- 27- **P. Temple Boyer**, L. Jalabert, E. Couderc, E. Scheid, P. Fadel, B. Rousset: "Properties of nitrogen doped silicon films deposited by low pressure chemical vapor deposition from disilane and ammonia", Thin Solid Films, vol.414 (2002), p.13-17
- 26- O. Perat, J.M. Dorkel, E. Scheid, **P. Temple Boyer**, Y.S. Chung, A. Peyrelavigne, M. Zecri, P. Tounsi: "Characterisation methods of thermomechanical parameters for microelectronic materials", Microelectronics Reliability, vol.42 (2002), p.1053-1058
- 25- R. Mahamdi, F. Mansour, E. Scheid, **P. Temple Boyer**, L. Jalabert: "Boron diffusion and activation during heat treatment in heavily doped polysilicon thin films for P+ MOS transistors gates", Japanese journal of applied physics, vol.40 (2001), p.6723-6727
- 24- F. Mailly, A. Giani, R. Bonnot, **P. Temple Boyer**, F. Pascal-Delannoy, A. Foucaran, A. Boyer: "Anemometer with hot platinum thin film", Sensors and Actuators, A94 (2001), p.32-38
- 23- B. Rousset, L. Furgal, P. Fadel, A. Fulop, D. Pujos, **P. Temple Boyer**: "Development of SiN_x LPCVD processes for microtechnological applications", Journal de physique IV, vol.11 (2001), p.937-944

- 22- **P. Temple Boyer**, J. Launay, B. Hajji, G. Sarrabayrouse, A. Martinez: "Study of capacitive structures for amplifying the sensitivity of FET-based chemical sensors", *Sensors and Actuators*, B78 (2001), p.285-290
- 21- L. Jalabert, **P. Temple Boyer**, G. Sarrabayrouse, F. Cristiano, B. Colombeau, F. Voillot, C. Armand: "Reduction of boron penetration through thin silicon oxide with a nitrogen doped silicon layer", *Microelectronics reliability*, vol.41 (2001), p.981-985
- 20- **P. Temple Boyer**, L. Jalabert, L. Masarotto, J.L. Alay, J.R. Morante: "Properties of nitrogen doped silicon films deposited by low pressure chemical vapor deposition from silane and ammonia", *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol.A18(5) (2000), p.2389-2393
- 19- P. Gall-Borrut, B. Bélier, P. Falgayrettes, M. Castagné, C. Bergaud, **P. Temple Boyer**: "Silicon technology based microsystem for AFM/PSTM microscopies", *Journal of microscopy*, vol.202 (2001), p.34-38
- 18- B. Bélier, A. Santoso, J. Bonnafé, L. Nicu, **P. Temple Boyer**, C. Bergaud: "Micro-opto-mechanical sensor for optical connection in the near field ", *Applied Physics Letters*, vol.77 (2000), p.1768-1770
- 17- L. Jalabert, **P. Temple Boyer**, F. Olivie, G. Sarrabayrouse, F. Cristiano, B. Colombeau: "Relation between residual stress and electrical properties of polysilicon/oxide/silicon structures", *Microelectronics reliability*, vol.40 (2000), p.597-600
- 16- B. Hajji, **P. Temple Boyer**, J. Launay, T. Do Conto, A. Martinez: "PH, pK and pNa detection properties of SiO₂/Si₃N₄ ISFET chemical sensors", *Microelectronics reliability*, vol.40 (2000), p.783-786
- 15- L. Nicu, **P. Temple Boyer**, C. Bergaud, E. Scheid, A. Martinez : "Energy study in buckled micromachined beams for thin film stress measurements applied to SiO₂", *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol.9 (1999), p.414-421
- 14- B. Hajji, **P. Temple Boyer**, F. Olivie, A. Martinez: "Electrical characterisation of thin silicon oxynitride films deposited by low pressure chemical vapour deposition", *Thin Solid Films*, vol.354 (1999), p.9-12
- 13- **P. Temple Boyer**, B. de Mauduit, B. Caussat, J.P. Couderc: "Correlations between stress and microstructure into LPCVD silicon films", *Journal de physique IV*, vol.9 (1999), p.1107-1114
- 12- **P. Temple Boyer**, B. Hajji, J.L. Alay, J.R. Morante, A. Martinez: "Properties of SiO_xN_y films deposited by LPCVD from SiH₄/N₂O/NH₃ gaseous mixture", *Sensors and Actuators*, vol.A74 (1999), p.52-55
- 11- **P. Temple Boyer**, F. Olivie, E. Scheid, G. Sarrabayrouse, J.L. Alay, J.R. Morante: "Breakdown properties of metal/NIDOS/SiO₂/silicon structures", *Microelectronics reliability*, vol.39 (1999), p.187-190
- 10- V. Paillard, P. Puech, **P. Temple Boyer**, B. Caussat, E. Scheid, J.P. Couderc, B. de Mauduit: "Improved characterisation of polycrystalline silicon films by resonant Raman scattering", *Thin Solid Films*, vol.337 (1999), p.93-97
- 9- V. Paillard, P. Puech, A. Laguna, **P. Temple Boyer**, B. Caussat, J.P. Couderc, B. de Mauduit: "Resonant Raman scattering in polycrystalline silicon thin films", *Applied Physics Letters*, vol.73 (1998), p.1718-1720
- 8- **P. Temple Boyer**, C. Rossi, E. Saint-Etienne, E. Scheid: "Residual stress in LPCVD SiN_x films deposited from silane and ammonia", *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol.A16(4) (1998), p.2003-2007

- 7- C. Rossi, D. Estève, **P. Temple Boyer**, G. Delannoy: "Realisation, characterisation of micro pyrotechnic actuators and FEM modelling of the combustion ignition", *Sensors and Actuators*, vol.A70 (1998), p.141-147
- 6- E. Saint-Etienne, P. Pons, G. Blasquez, **P. Temple Boyer**, V. Conédéra, M. Dilhan, X. Chauffleur, P. Ménini, R. Plana, T. Parra, B. Guillon, J.C. Lalaurie: "An efficient technological process for millimetric waves circuits on silicon", *Sensors and Actuators*, vol.A68 (1998), p.435-441
- 5- C. Rossi, **P. Temple Boyer**, D. Estève: "Realisation and performances of thin SiO₂/SiN_x membranes for microheater applications", *Sensors and Actuators*, vol.A64 (1998), p.241-245
- 4- **P. Temple Boyer**, E. Scheid, G. Faugère, B. Rousset: "Residual stress in silicon films deposited by LPCVD from disilane", *Thin Solid Films*, vol.310 (1997), p.234-237
- 3- **P. Temple Boyer**, F. Olivié, K. Kassmi, E. Scheid, G. Sarrabayrouse, A. Martinez: "Electrical characteristics of thin silica layer nitrided by LPCVD nitrogen doped silicon", *Solid State Electronics*, vol.41-7 (1997), p.951-953
- 2- E. Dehan, **P. Temple Boyer**, R. Henda, J.J. Pedroviejo, E. Scheid: "Optical and structural properties of SiO_x and SiN_x materials", *Thin Solid Films*, vol.266-1 (1995), p.14-19
- 1- E. Scheid, **P. Temple Boyer**, J. Samitier, A. El Hassani: "Oxidation properties of nitrogen doped silicon (NIDOS) films deposited by LPCVD from Si₂H₆ and NH₃", *Japanese Journal of Applied Physics*, vol.33 (1994), p.L365-L367

c) Conférences internationales

- 31- M.L. Pourciel-Gouzy, W. Sant, I. Humenuyk, L. Malaquin, X. Dollat, **P. Temple Boyer**: "Development of pH-ISFET sensor for the detection of bacteria", *Proceedings of the 17th European Conference on Solid-State Transducers, EUROSENSORS XVII*, september 21-24 2003, Guimaraes, PORTUGAL, p.46-47
- 30- W. Sant, M.L. Pourciel-Gouzy, J. Launay, T. Do Conto, A. Martinez, **P. Temple Boyer**, F. Montiel-Costes, J. Montoriol: "Development of a creatinine-sensitive biosensor based on chemical field effect transistors for medical analysis", *Proceedings of the 17th European Conference on Solid-State Transducers, EUROSENSORS XVII*, september 21-24 2003, Guimaraes, PORTUGAL, p.282-283
- 29- **P. Temple Boyer**, J. Launay, I. Humenyuk, T. Do Conto, A. Martinez, C. Bériet, A. Grisel: "Study of front-side connected chemical field effect transistors for water analysis", *Proceedings of the 10th International Conference on Mixed Design of Integrated Circuits and Systems, MIXDES 2003*, june 26-28 2003, Lodz, POLAND, p. 282-285
- 28- N. Jaffrezic-Renault, A. Soldatkin, C. Martelet, **P. Temple Boyer**, W. Sant, M.L. Pourciel, P. Montoriol, F. Montiel-Costes: "Tailoring enzymatic membranes for ENFETs for dialysis monitoring", *Proceedings of the 12th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, TRANSDUCERS'03*, june 8-12 2003, Boston, MASSACHUSETTS, p. 1188-1191
- 27- W. Sant, M.L. Pourciel, J. Launay, T. Do Conto, A. Martinez, **P. Temple Boyer**: "Development of chemical field effect transistors for medical analysis", *Proceedings of the 16th European Conference on Solid-State Transducers*,

- EUROSENSORS XVI, september 15-18 2002, Prague, CZECH REPUBLIC, p.619-620
- 26- M.L. Pourciel, J. Launay, W. Sant, V. Conédéra, A. Martinez, **P. Temple Boyer**: "Development of photo-polymerisable polyvinyl alcohol for biotechnological applications", Biosensors 2002, may 15-17 2002, Kyoto, JAPAN
 - 25- B. Rousset, L. Furgal, P. Fadel, A. Fulop, D. Pujos, **P. Temple Boyer**: "Development of SiN_x LPCVD processes for microtechnological applications", EUROCVTD 13, august 26-31 2001, Glyphada, Athens, GREECE
 - 24- O. Perat, J.M. Dorkel, E. Scheid, **P. Temple Boyer**, P. Tounsi, Y. Chung, M. Zecri, A. Peyrelavigne: "Design of microsystems devoted to the determination of Young's modulus and coefficient of thermal expansion", Proceedings of the 8th International Conference on Mixed Design of Integrated Circuits and Systems (MIXDES' 2001), june 21-23 2001, Zakopane, POLAND, p.427-430
 - 23- F. Mansour, R. Mahamdi, N. Merabtine, N.H. Toudjen, E. Scheid, **P. Temple Boyer**, L. Jalabert: "Annealing with low thermal budget for electrical activation and diffusion of B in P+ implanted LPCVD silicon", 7th International Conference on production engineering, design and control (PEDAC' 2001), february 13-15 2001, Alexandria, EGYPT
 - 22- L. Jalabert, **P. Temple Boyer**, G. Sarrabayrouse, F. Cristiano, B. Colombeau, F. Voillot, C. Armand: "Reduction of boron penetration through thin silicon oxide with a nitrogen doped silicon layer", 11th Workshop on dielectrics in microelectronics (WoDiM), november 13-15 2000, Munich, GERMANY
 - 21- F. Voillot, C. Armand, L. Jalabert, **P. Temple Boyer**, E. Scheid: "SIMS analysis of nitrogen and boron in NIDOS: study of boron diffusion", 2nd European Workshop on secondary ion mass spectroscopy (SIMS EUROPE 2000), september 17-19 2000, Münster, GERMANY
 - 20- **P. Temple Boyer**, J. Launay, B. Hajji, G. Sarrabayrouse, A. Martinez: "New structures for improving the sensitivity of FET-based chemical sensors", Proceedings of the 14th European Conference on Solid-State Transducers, EUROSENSORS XIV, august 27-30 2000, Copenhagen, DENMARK, p.479-480
 - 19- P. Gall-Borrut, B. Bélier, P. Falgayrettes, M. Castagné, C. Bergaud, **P. Temple Boyer**: "Silicon technology based microsystem for AFM/PSTM", Near Field Optics 6 (NFO6), august 27-31 2000, Twente, THE NETHERLANDS
 - 18- L. Nicu, C. Bergaud, A. Martinez, **P. Temple Boyer**: "Static and dynamic characterization of buckled composite SiO₂-Au microbridges", Proceedings of the MRS'99 fall meeting, november 29 - december 3 1999, Boston, MASSACHUSETTS, vol.605 (1999), p.223-228
 - 17- L. Jalabert, **P. Temple Boyer**, F. Olivié, G. Sarrabayrouse, F. Cristiano, B. Colombeau: "Relations between residual stress and electrical properties of polysilicon/oxide/silicon structures", 10th Workshop on dielectrics in microelectronics (WoDiM), november 3-5 1999, Barcelona, SPAIN
 - 16- B. Hajji, **P. Temple Boyer**, J. Launay, T. Do Conto, A. Martinez: "PH, pK and pNa detection properties of SiO₂/Si₃N₄ ISFET chemical sensors", 10th Workshop on dielectrics in microelectronics (WoDiM), november 3-5 1999, Barcelona, SPAIN
 - 15- F. Larnaudie, **P. Temple Boyer**, H. Camon: "Design and fabrication of an electrostatic micromirror", Proceedings of Micromechanics Europe (MME'99), september 27-28 1999, Gif sur Yvette, FRANCE, p.227-230

- 14- **P. Temple Boyer**, B. de Mauduit, B. Caussat, J.P. Couderc: "Correlations between stress and microstructure into LPCVD silicon films", EUROCVI 12, september 5-10 1999, Sitgès, Barcelona, SPAIN
- 13- M. Dilhan, J. Tasselli, D. Estève, **P. Temple Boyer**, H. Camon, M. Anduze, S. Colin: "Experimentation of an electrostatically actuated monochip micropump for drug delivery", Proceedings of SPIE: Design, Test and Microfabrication of MEMS and MOEMS (DTM'99), march 30 – april 1 1999, Paris, FRANCE, p.887-892
- 12- **P. Temple Boyer**, B. Hajji, J.L. Alay, J.R. Morante, A. Martinez: "Properties of SiO_xN_y films deposited by LPCVD from $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}/\text{NH}_3$ gaseous mixture", E-MRS'98, june 16-19 1998, Strasbourg, FRANCE
- 11- V. Paillard, P. Puech, B. Caussat, J.P. Couderc, **P. Temple Boyer**, B. de Mauduit: "Improved characterization of polysilicon films by resonant Raman scattering", E-MRS'98, june 16-19 1998, Strasbourg, FRANCE
- 10- **P. Temple Boyer**, E. Imbernon, B. Rousset, E. Scheid: "Residual stress of silicon films deposited by LPCVD from silane", Proceedings of the MRS'98 spring meeting, april 13-17 1998, San Francisco, CALIFORNIA, vol.518 (1998), p.209-214
- 9- **P. Temple Boyer**, F. Olivié, E. Scheid, G. Sarrabayrouse: "Electrical properties of metal/NIDOS/ SiO_2 /silicon structures", 9th Workshop on dielectrics in microelectronics (WoDiM), march 11-13 1998, Toulouse, FRANCE
- 8- E. Scheid, F. Olivié, D. Alquier, **P. Temple Boyer**: "Nitrogen doped silicon as a boron diffusion barrier", 9th Workshop on dielectrics in microelectronics (WoDiM), march 11-13 1998, Toulouse, FRANCE
- 7- E. Saint-Etienne, P. Pons, G. Blasquez, **P. Temple Boyer**, V. Conédéra, M. Dilhan, X. Chauffleur, R. Plana: "An efficient technological process for millimetric waves circuits on silicon", Proceedings of the 11th European Conference on Solid-State Transducers, EUROSENSORS XI, september 21-24 1997, Warsaw, POLAND, vol.3, p.1185-1188
- 6- E. Saint-Etienne, P. Pons, G. Blasquez, **P. Temple Boyer**, V. Conédéra, M. Dilhan, X. Chauffleur, R. Plana: "Vers une nouvelle filière technologique de réalisation industrielle de circuits passifs pour ondes millimétriques sur silicium", 10^e Journées Nationales Micro-ondes (JNM'97), may 21-23 1997, Saint-Malo, FRANCE, p.212-213
- 5- **P. Temple Boyer**, F. Olivié, K. Kassmi, E. Scheid, G. Sarrabayrouse: "Electrical characteristics of thin silica layer nitrided from LPCVD nitrogen doped silicon", 7th Workshop on characterization and growth of thin dielectrics, 21-24 november 1995, Heraklyon, GREECE
- 4- **P. Temple Boyer**, F. Olivié, K. Kassmi, E. Scheid, G. Sarrabayrouse, A. Martinez: "Thin silica layer nitridation from a nitrogen doped silicon source", Proceedings of the 3rd International Rapid Thermal Processing Conference (RTP'95), august 30 – september 1 1995, Amsterdam, THE NETHERLANDS (1995), p.170-172
- 3- **P. Temple Boyer**, E. Scheid, F. Olivié: "Electrical properties of oxynitride layers obtained by annealing of nitrogen doped silicon", Proceedings of the 24th European Solid State Device Research Conference (ESSDERC), september 11-15 1994, Edimburgh, SCOTLAND (1994), p.37-40
- 2- R. Henda, E. Scheid, **P. Temple Boyer**, G. Sarrabayrouse, A. Martinez: "Rapid thermal oxides: processing and electrical properties", Proceedings of the 2nd International Rapid Thermal Processing Conference (RTP'94), august 31– september 2 1994, Monterey, CALIFORNIA (1994), p.205-210

1- **P. Temple Boyer**, E. Scheid, F. Olivie, E. Campo: "Rapid thermal deposition of nitrogen doped silicon from silane and ammonia", Proceedings of the 2nd International Rapid Thermal Processing Conference (RTP'94), august 31-september 2 1994, Monterey, CALIFORNIA (1994), p.227-230

d) Séminaires nationaux et internationaux, articles généraux

- 25- **P. Temple Boyer**: "Microtechnologies appliquées aux capteurs chimiques", 30^e réunion du Club Micro-Capteurs Chimiques (CMC2 XXX), 24 octobre 2003, Marseille, FRANCE
- 24- **P. Temple Boyer**: "Développement des capteurs chimiques ChemFETs pour la détection biochimique", Ecole thématique Capteurs chimiques, 20-23 octobre 2003, Carry-le-Rouët, FRANCE
- 23- F. Mansour, R. Mahamdi, N. Merabtine, **P. Temple Boyer**: "Propriétés électriques et structurales des films minces de Si-LPCVD très fortement dopés bore", Congrès Méditerranéen pour l'Environnement et le Solaire (COMPLES'2k3), 19-20 octobre 2003, Alep, SYRIE
- 22- F. Mansour, **P. Temple Boyer**, R. Mahamdi: "Etude des propriétés des films de silicium dopé azote NIDOS: aspects théorique et expérimental", Congrès Méditerranéen pour l'Environnement et le Solaire (COMPLES'2k3), 19-20 octobre 2003, Alep, SYRIE
- 21- P. Montoriol, F. Montiel-Costes, W. Sant, N. Jaffrezic-Renault, M.L. Pourciel, A. Martinez, **P. Temple Boyer**: "Development of chemical sensors for hemodialysis", 28^e réunion du Club Micro-Capteurs Chimiques (CMC2 XXVIII), 25 octobre 2002, Madrid, ESPAGNE
- 20- F. Mansour, R. Mahamdi, **P. Temple Boyer**: "Recristallisation par recuit thermique et caractérisation de films minces de silicium obtenus par LPCVD", 9^e rencontre marocaine sur la chimie de l'état solide (REMCES 9), 30 octobre - 1 novembre 2002, Agadir, MAROC
- 19- P. Montoriol, F. Montiel-Costes, W. Sant, N. Jaffrezic-Renault, A. Martinez, **P. Temple Boyer**: "Développement et réalisation d'un système multi-capteurs (H⁺, K⁺, Na⁺, urée et créatinine) pour les applications en dialyse", Colloque Technologies pour la santé, 10 juin 2002, Paris, FRANCE
- 18- **P. Temple Boyer**, J. Launay, M.L. Pourciel, W. Sant, A. Martinez: "Développement de structures capacitives afin d'améliorer les propriétés de détection des capteurs chimiques à effet de champ", Journées Micro et Nanotechnologies 2001 (JMNT 2001), 13-14 novembre 2001, Paris, FRANCE
- 17- J. Launay, M.L. Pourciel, W. Sant, A. Martinez, **P. Temple Boyer**: "Développement des capacités chimiques à effet de champ", Journées Maghreb - Europe sur les matériaux et leurs applications aux dispositifs capteurs (MADICA 2001), 29-31 octobre 2001, Hammamet, TUNISIE
- 16- **P. Temple Boyer**: "Procédés microtechnologiques appliqués aux capteurs", Ecole thématique Capteurs chimiques, 5-9 mars 2001, Autrans, FRANCE
- 15- **P. Temple Boyer**: "Researches and developments in silicon microtechnologies", Industrial applications of precision engineering and microtechnologies (EUSPEN seminar), 16-17 novembre 2000, San Sebastian, ESPAGNE
- 14- **P. Temple Boyer**, J. Launay, B. Hajji, G. Sarrabayrouse, A. Martinez: "Développement de nouvelles structures afin d'améliorer la détection la sensibilité de détection des capteurs chimiques CHEMFETs", Journées Micro et Nanotechnologies 2000 (JMNT 2000), 7-8 novembre 2000, Paris, FRANCE

- 13- F. Mailly, A. Giani, **P. Temple Boyer**, F. Pascal-Delannoy, A. Foucaran, R. Bonnot, A. Boyer: "Anémomètre à film chaud de platine", Journées Micro et Nanotechnologies 2000 (JMNT 2000), 7-8 novembre 2000, Paris, France
- 12- R. Mahamdi, H. Bouridah, F. Mansour, E. Scheid, **P. Temple Boyer**, L. Jalabert: "Redistribution et activation du bore dans des films minces de silicium LPCVD fortement dopés", 1st International Conference on electrical engineering (ICEE'2000), 6-8 novembre 2000, Boumerdes, ALGERIE
- 11- F. Mailly, A. Giani, **P. Temple Boyer**, F. Pascal-Delannoy, A. Foucaran, R. Bonnot, A. Boyer: "Anémomètre à film chaud de platine", 5^e Rencontre Transfrontalière Capteurs et Biocapteurs, 20-21 septembre 2000, Vic, FRANCE
- 10- F. Voillot, C. Armand, L. Jalabert, **P. Temple Boyer**, E. Scheid, G. Sarrabayrouse: "Analyse SIMS d'azote et de bore dans le polysilicium", 4^e Colloque de la Société Française de Microscopie (SFμ - CFMCP – CFM), 6-8 septembre 2000, Toulouse, FRANCE
- 9- **P. Temple Boyer**: "Développement des capteurs chimiques à effet de champ CHEMFETs", La lettre du LAAS, vol.24 (2000), p.3-4
- 8- R. Mahamdi, H. Bouridah, F. Mansour, M. Boukezzata, **P. Temple Boyer**: "Etude et modélisation de la diffusion du bore dans le silicium polycristallin très fortement dopé lors des recuits à basse température", Les annales académiques universitaires de Constantine, vol.11(1) (2000), p.49-53
- 7- B. Caussat, J.P. Couderc, L. Vasquez, A. Figueras, A. Van der Lee, J. Durand, A. Dollet, R. Berjoan, E. Scheid, **P. Temple Boyer**, S. Schamm, B. de Mauduit, V. Paillard, A. Vila et J.R. Morante: "Corrélations entre conditions d'élaboration et microstructure de dépôts LPCVD", Entropie, vol.222 (1999), p.3-13
- 6- **P. Temple Boyer**, B. Hajji, J. Launay, A. Martinez: "Développement des capteurs chimiques ISFETs pour la détection d'ions en solution", 3^e Forum National ADEMIS, 17-18 novembre 1999, Paris, FRANCE
- 5- **P. Temple Boyer**, F. Olivié, E. Scheid, G. Sarrabayrouse: "Procédés de nitruration des couches d'oxyde mince pour dispositifs MOS ultra-submicroniques", Journée du groupe de recherche GAPS, 28-29 avril 1998, Toulouse, FRANCE
- 4- **P. Temple Boyer**, B. Hajji, E. Scheid, A. Martinez: "Etude des propriétés des matériaux de la filière silicium en vue d'applications microtechnologiques", 2^e Forum National ADEMIS, 20-21 novembre 1997, Paris, FRANCE
- 3- E. Saint-Etienne, P. Pons, G. Blasquez, **P. Temple Boyer**, V. Conédéra, M. Dilhan, X. Chauffleur, R. Plana, J. Sombrin, J.C. Lalaurie: "Microstructures micro-ondes sur membranes diélectriques", 2^e Forum National ADEMIS, 20-21 novembre 1997, Paris, FRANCE
- 2- **P. Temple Boyer**: "Researches and developments in microsystems", TEMPUS seminar, 9-14 juin 1997, Sofia, BULGARIE
- 1- **P. Temple Boyer**, B. Hajji, A.M. Gué, A. Martinez: "Evaluation technologique des microsystèmes dans le cadre des capteurs chimiques", Colloque Club Micro-Capteurs Chimiques (CMC2), 21 novembre 1996, Toulouse, FRANCE

e) Thèses et rapports de contrat

- 12- D. Lagrange, I. Humenyuk, P. Marcoul, D. Médale, **P. Temple Boyer**: "ChemFET-mètre V1.5", rapport LAAS n°03514, décembre 2003
- 11- **P. Temple Boyer**, M.L. Pourciel, W. Sant, V. Conédéra, T. Do Conto, B. Rousset, A. Martinez: "Développement des microcapteurs chimiques ChemFETs pour les applications à l'hémodialyse", rapport LAAS n°03503, novembre 2003

- 10- T. Do Conto, W. Sant, **P. Temple Boyer**: "Développement des techniques d'assemblage et d'encapsulation pour les capteurs chimiques à effet de champ ChemFETs ", rapport LAAS n°02594, décembre 2002
- 9- **P. Temple Boyer**, B. Hajji, J. Launay, A. Martinez: "Application des outils de traitement du signal pour la caractérisation électrique des capteurs chimiques ISFETs", rapport LAAS n°01541, décembre 2001
- 8- S. Muratet, C. Bergaud, L. Nicu, **P. Temple Boyer**: "Etude énergétique du comportement des microstructures de type pont", rapport LAAS n°01371, août 2001
- 7- **P. Temple Boyer**, J. Launay, G. Sarrabayrouse, A. Martinez: "Mise au point d'un montage amplificateur pour l'amélioration de la sensibilité de détection des capteurs", rapport LAAS n°99415, octobre 1999
- 6- **P. Temple Boyer**, "Conception des microsystèmes", rapport de l'école supérieure d'électricité n°07304, mars 2001
- 5- D. Mathiot, C. Dubois, J.C. Dupuy, F. Boussaïd, A. Martinez, F. Olivié, **P. Temple Boyer**, "Diffusion et ségrégation de l'indium dans le système Si/SiO₂", rapport LAAS n°98307, septembre 1998
- 4- C. Bergaud, M. Dilhan, D. Estève, A.M. Gué, **P. Temple Boyer**: "Analyse bibliographique sur l'état des connaissances en capteurs chimiques intégrés", rapport LAAS n°98286, juin 1998
- 3- **P. Temple Boyer**, B. Hajji, A. Martinez: "Les capteurs chimiques - état de l'art en 1996", rapport LAAS n°96431, novembre 1996
- 2- **P. Temple Boyer**: "Nouveaux procédés d'obtention d'oxynitride de silicium", thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, n°323, 12 mai 1995, rapport LAAS n°95179
- 1- **P. Temple Boyer**, E. Scheid: "Etude et analyse des mécanismes d'oxydation de dépôts de silicium dopé azote, rapport LAAS n°92285

f) Ouvrages

- 1- E-MRS symposia proceedings n°83, "Material aspects in microsystem technologies", D. Barbier, W. Lang, J.R. Morante, **P. Temple Boyer**, G. Mueller, Edition ELSEVIER SCIENCE Ltd (1998)

g) Organisation de congrès, colloques et séminaires

- 4- C. Cardinaud, **P. Temple Boyer**: Journées "Gravure" du GDR Nanoélectronique, 10-12 juillet 2002, Nantes, FRANCE
- 3- P. Hesto, M. Mouis, D. Vuillaume, M. Robert, A. Souifi, **P. Temple Boyer**: "Colloque Nanoélectronique", Congrès 2001 de la Société Française de Physique (SFP2001), 9-13 juillet 2001, Strasbourg, FRANCE
- 2- P. Hesto, M. Mouis, D. Vuillaume, J.L. Autran, M. Robert, A. Souifi, **P. Temple Boyer**: "GDR 2054 – Nanoelectronics: from silicon to the molecule", MINATEC 2001, 2-6 avril 2001, Grenoble, FRANCE
- 1- D. Barbier, W. Lang, J.R. Morante, **P. Temple Boyer**, G. Mueller, congrès E-MRS, symposium H: "Materials aspects in Microsystem technologies", 16-19 juin 1998, Strasbourg, FRANCE

Encadrement scientifique

a) Thèses

- 8- Co-direction de la thèse de Monsieur Benoit TORBIERO: octobre 2003 - ...
- 7- Co-direction de la thèse de Mademoiselle Iryna HUMENYUK: octobre 2002 - ...
- 6- Co-direction de la thèse de Madame Marie-Laure POURCIEL-GOUZY: novembre 2000 - ...
- 5- Co-direction de la thèse de Monsieur Willian SANT: "Développement des microcapteurs ChemFETs pour les applications en hémodialyse" janvier 2001 - janvier 2004
- 4- Direction de la thèse de Monsieur David JACQUES: "Etude et développement de nitrures minces (2 - 5 nm) pour grilles et mémoires avancées (technologie < 0,18 µm) (octobre 1999 - décembre 2002), thèse non-soutenue
- 3- Co-direction de la thèse de Monsieur Jérôme LAUNAY: "Etude d'une structure amplificatrice pour le développement des capteurs – Application à la détection en milieu aqueux", octobre 1998 – novembre 2001
- 2- Co-direction de la thèse de Monsieur Laurent JALABERT: "Ingénierie de grille pour application à la microélectronique MOS submicronique ", octobre 1998 – octobre 2001
- 1- Co-direction de la thèse de Monsieur Bekkay HAJJI: "Etude et développement de couches diélectriques en vue d'applications pour capteurs chimiques", octobre 1996 – décembre 1999

b) Stages de fin d'études

- 10- Direction du stage DEA C2M2 de Monsieur Benoit TORBIERO: "Etude des techniques de photolithographie pour la fabrication de couches ionosensibles en polysiloxane", janvier – juin 2003
- 9- Direction du stage ingénieur ENSPM de Monsieur Yann CIVALE: "Développements de matériaux CVD issus de la filière silicium en vue d'applications microtechnologiques", septembre – novembre 2002
- 8- Direction du stage DEA C2M2 de Mademoiselle Iryna HUMENYUK: "Etude et développement des circuits électriques associés aux capteurs chimiques ChemFETs", avril – juin 2002
- 7- Direction du stage ingénieur ENSPM de Monsieur Laurent MARINIER: "Etude des dépôts LPCVD de nitrure de silicium obtenus à partir du mélange dichlorosilane/ammoniac", septembre – novembre 2001
- 6- Direction du stage DEA C2M2 de Monsieur Emmanuel JORDANA: "Comparaison des grilles dopées bore élaborées à partir de silane et de disilane", avril – juin 2001
- 5- Direction du stage ingénieur ENSPM de Monsieur Emmanuel COUDERC: "Etude des dépôts LPCVD de silicium dopé azote obtenus à partir du mélange disilane/ammoniac", octobre – décembre 1998
- 4- Direction du stage ingénieur INSA – DEA MTCE de Monsieur Lilian MASAROTTO: "Etude des dépôts LPCVD de silicium dopé azote obtenus à partir du mélange silane/ammoniac", avril – septembre 1998
- 3- Direction du stage ingénieur INSA – DEA C2M2 de Monsieur Jérôme LAUNAY: "Amélioration de la sensibilité des capteurs chimiques ISFETs pour la détection d'ions en solution", avril – septembre 1998
- 2- Direction du stage DEA C2M2 de Monsieur Eric IMBERNON: "Etude des contraintes du silicium déposé par LPCVD à partir de silane", avril – juin 1997

- 1- Direction du stage ingénieur INSA – DEA C2M2 de Monsieur Gilles FAUGERE:
"Etude des contraintes du silicium déposé par LPCVD à partir de disilane", avril – septembre 1996 (1^e prix de la SEE - section Midi-Pyrénées)

c) Autres stages

- 3- Direction du stage de licence de l'IUP "Technologies et Méthodologies Médicales" de Messieurs Lilian DELPY, Guillaume DURAND et Julien FOURCADE:
"Etude bibliographique: utilisation des capteurs chimiques ChemFETs dans le cadre des technologies médicales", novembre – avril 2002
- 2- Direction du stage de maîtrise EEA de Mademoiselle Sylvaine MURATET:
"Etude énergétique du comportement des microstructures de type pont", avril – septembre 2001
- 1- Direction du stage de maîtrise EEA de Messieurs Romain FARNAULT et François GRAISSAGUEL: "Caractérisation de capteurs chimiques ISFETs", avril – juin 1999

Annexe 2:
Activités d'enseignement

Descriptif des activités d'enseignement

Enseignement au centre d'instruction Naval Saint-Mandrier (Toulon)

- Cours "Circuits électriques": 64 h eq. TD, 1990/1991 (2 sessions) 128 h eq. TD
Programme général: notions d'électromagnétisme, étude des circuits électriques (lois, éléments et théorèmes fondamentaux), modélisation de composants électroniques (diodes et transistors bipolaires) et applications
- Cours "Electronique": 64 h eq. TD, 1990/1991 (2 sessions) 128 h eq. TD
Programme général: notions de semiconducteur, diodes et applications, transistor bipolaire (statique et dynamique), montages à transistors bipolaires, amplificateur opérationnel (A.O.), montages de base à A.O.
- Cours "Traitement du signal": 48 h eq. TD, 1990/1991 48 h eq. TD
Programme général: Signaux et systèmes, transformée de Fourier des signaux continus, transformée de Fourier des signaux périodiques, transformée de Fourier des signaux discrets

Enseignement à l'INSA (Toulouse)

- Travaux dirigés "Semiconducteurs": 30 h eq. TD, 1993/1995 60 h eq. TD
Programme général: propriétés opto-électroniques des matériaux semiconducteurs (Si, Ge, AsGa), mécanismes de diffusion des porteurs, études d'homojonctions, d'hétérojonctions et de transistors bipolaires, montages à transistors bipolaires (statique et dynamique)
- Cours "Circuits électriques": 60 h eq. TD, 1993/2001 480 h eq. TD
Programme général: notions de signaux et de systèmes, analyse harmonique (développement en série de Fourier, transformées de Fourier et de Laplace), systèmes linéaires (fonctions de transfert, diagramme de Bode), application aux circuits électriques, (lois, éléments et théorèmes fondamentaux), théorie des quadripôles
- Cours "Analyse et synthèse des circuits électriques": 24 h eq. TD, 2001/2002 24 h eq. TD
Programme général: notions de signaux et de systèmes, systèmes linéaires (fonctions de transfert, transformée de Laplace, diagramme de Bode), application aux circuits électriques, (lois, éléments et théorèmes fondamentaux), théorie des quadripôles

Enseignement à SUPELEC (Gif sur Yvette)

- Cours "Conception des microsystemes": 6 h eq. TD, 1998/2003 30 h eq. TD
Programme général: présentation des microtechnologies, application à la réalisation de micro-capteurs/actionneurs, conception des microsystemes

Enseignement à l'ENSEIRB (Bordeaux)

- Cours "Microcapteurs chimiques à effet de champ": 3 h eq. TD, 2002/2003 3 h eq. TD
Programme général: développement des microtechnologies pour les applications capteurs chimiques, étude de la jonction électrolyte/isolant/semiconducteur, fonctionnement du transistor chimique à effet de champ (ChemFET), fabrication technologique et applications des ChemFETs

Enseignement à l'ENSIACET (Toulouse)

- Cours "Développement des microtechnologies pour la fabrication des microcapteurs - Application à la chimie": 8 h eq. TD, 2003/2004 8 h eq. TD
Programme général: présentation des microtechnologies pour les applications capteurs, étude des grandes familles de microcapteurs chimiques: capteurs conductimétriques, microélectrodes, transistors à effet de champ, capteurs à ondes acoustiques, chimiques, développement des microtechnologies pour l'intégration des matériaux de détection (bio)chimique

Total des heures d'enseignement effectuées

909 h eq. TD