

République Algérienne Démocratique et Populaire
Université Tlemcen Aboubekr Belkaid
Faculté des Sciences
Département de physique



Mémoire

Pour l'obtention du diplôme de Master en physique
Option : Energétique et matériaux

Thème

Modélisation de la Permittivité Diélectrique du Silicium poreux Oxydé et Non Oxydé

Présentée par : Melle. FAKIRI SOUHILA

Soutenu le 26 Juin 2012 devant la commission d'examen

Président :	Mr. BENOUAZ TAYEB	Prof.	Université de Tlemcen
Encadreur :	Mad. RAHMOUN KHADIDJIA	MC"A"	Université de Tlemcen
Examineurs:	Mr. SAIM RACHID	MC"A "	Université de Tlemcen
	Mr. BAGHDADLI TEWFIK	MC"B "	Université de Tlemcen
	BENSEMAINE SOUHILA	MC"B "	Université de Tlemcen

Année Universitaire 2011/2012

REMERCIEMENTS

*J'exprime mes gratitudes, mes reconnaissances et mes sincères remerciements à Madame **Khadidja RAHMOUN** maître de conférences (A) à l'Université de Tlemcen pour m'avoir encadré tout le long de mon projet. La patience, le soutien et le temps trop précieux m'ayant été accordé, s'est avéré concluant, et m'a été finalement d'un grand apport.*

*Il y'a lieu de remercier également Monsieur **Tayeb BENOUAZ** Professeur à l'Université de Tlemcen, pour avoir bien eu la bonté d'accepter de présider ce jury, et Madame **Souhila BENSEMAIN** maître de conférence (B) à l'Université de Tlemcen Messieurs, **Rachid SAJM** maître de conférences (A) à l'Université de Tlemcen et **Tewfik BAGHDADLI** maître de conférence (B) à l'Université de Tlemcen pour avoir examiné ce mémoire.*

Toutes mes considérations à mes dignes et respectables Professeurs qui méritent autant d'égard, pour m'avoir donné le meilleur d'eux-mêmes afin d'arriver à ce stade du savoir.

Merci à mes parents et mes frères.

Introduction Générale

En raison du développement de l'industrie, du transport et des moyens de communication, une croissance de la consommation mondiale d'électricité a été observée pendant les dernières décennies. Cependant, la plupart de l'énergie électrique est produite par combustion de ressources non renouvelables (carbone, pétrole, gaz, nucléaire) dont le délai d'épuisement est estimé à quelques décennies.

De plus, ce type de production d'énergie est très polluant. Le développement des sources d'énergies renouvelables et non polluantes est donc d'actualité.

Parmi les sources d'énergies renouvelables, on compte le vent, les flux marins et océaniques, la géothermie, le solaire (cellules photovoltaïques), etc.... Ce dernier est une source d'énergie très puissante. En effet, la puissance du rayonnement solaire au niveau du sol est d'environ 950 Watt/m^2 . La quantité totale d'énergie solaire reçue au niveau du sol pendant une semaine dépasse l'énergie produite par les réserves mondiales de pétrole, de carbone, de gaz et d'uranium. Mais dans la plupart des cas, une conversion (transformation) de l'énergie du rayonnement solaire en électricité est nécessaire.

L'électricité photovoltaïque est obtenue par la transformation directe de la lumière du soleil en électricité, au moyen de cellules photovoltaïques. La production d'électricité photovoltaïque connaît une croissance importante depuis les années 1990-95, pour dépasser les 2500 MWc en 2006 (Figure 1).

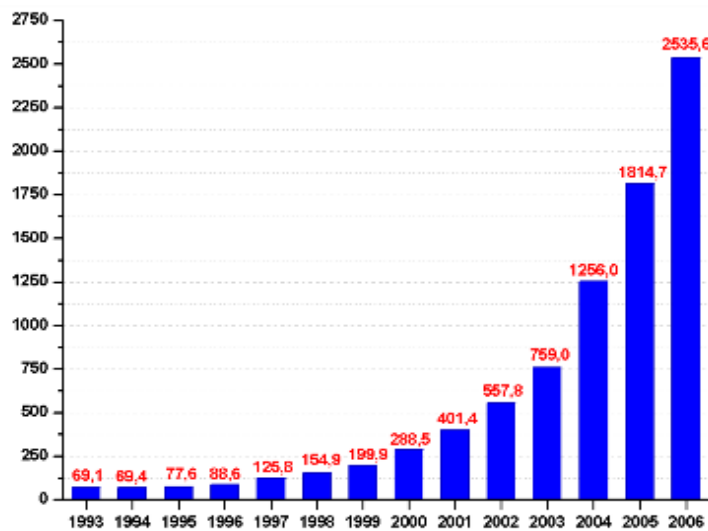


Figure.1. Evolution de la production mondiale de cellules photovoltaïques (en MWc)

Les projections les plus courantes prévoient un marché annuel est de l'ordre de 3 GWc pour l'année 2010, et entre 9 et 21 GWc pour 2020. Pour faire face à cette croissance, la recherche dans le domaine s'oriente sur deux axes essentiels, qui peuvent sembler opposés : augmenter le rendement des cellules, tout en diminuant les coûts de production. Le matériau le plus commercialisé dans l'industrie photovoltaïque est le silicium cristallin (abondant, facile à processeur, non toxique). Cependant, dans le coût du module, le prix du matériau intervient pour environ 50% et de nombreuses études visent donc à réduire les coûts relatifs à la préparation des substrats.

Dans ce travail nous allons explorer les possibilités d'utiliser le Si ou et/ SiO_2 sous sa forme poreuse pour améliorer les applications dans le domaine photovoltaïque. Le Si poreux est un candidat prometteur pour minimiser la réflectivité à la surface des cellules photovoltaïque au silicium multi-cristallin.

Les perspectives autour du Si comme source lumineuse ont drastiquement changé en 1990 après la découverte qu'une émission photo-luminescente (PL) intense dans la gamme du visible se produisait après avoir attaqué chimiquement un substrat de silicium

Le silicium poreux est aussi utilisé comme couche sacrificielle pour le micro-usinage des microsystèmes, comme isolant, comme couche sensible au sein de capteur chimique ou biochimique et aussi comme éléments constructif de capteurs de température ect .

Ce manuscrit se présente de la façon suivante :

- Dans le premier chapitre nous présentons une étude générale sur le silicium poreux, nous développons dans cette partie différents aspects de la formation électrochimique du matériau ainsi que ses propriétés morphologiques et optiques.
- Dans le second chapitre nous représentons l'importance de l'oxydation et les différentes techniques et méthodes pour obtenir un silicium poreux oxydé.
- Dans le troisième chapitre nous décrivons les différents types de modèle analytique quelque le modèle série-parallèle et modèle de Rayleigh et Maxwell et nous donnons un aperçu sur les matériaux Low-k.
- Le dernier chapitre est consacré à la modélisation de la permittivité diélectrique du silicium poreux oxydé et non oxydé, les résultats et discussions.

Pour cela nous présentons les modèles analytiques de la littérature utilisés pour les matériaux composites. Pour la prédiction de la permittivité diélectrique apparente; nous appliquons ces modèles au silicium poreux, nous développons le modèle de Vachon et Cran et nous élaborons un modèle basé sur celui de Menger Eponge pour plusieurs phases du silicium poreux pour la détermination de la permittivité diélectrique et l'indice de réfraction aussi. L'utilisation du code de calcul MATLAB nous a permis d'étudier la variation de la permittivité diélectrique et l'indice de réfraction pour les différents modèles et les différents types de silicium poreux. Une comparaison nous a permis de spécifier l'utilisation des modèles analytiques que nous proposons en fonction de la porosité et du degré d'oxydation du matériau et de déterminer le modèle donnant la meilleure prédiction. Des résultats expérimentaux de la littérature sont introduits pour valider nos modèles.

Chapitre I

Etude Bibliographique

Introduction

Depuis la découverte de la photoluminescence intense du silicium poreux, de nombreuses études se sont développées dans le monde pour la réalisation de dispositifs optiques comme les lasers les diodes, les modulateurs, les miroirs.... Aussi dans le domaine énergétique des projets de recherche et développement dans le domaine des nanotechnologies et les matériaux seront de développer des matériaux innovants comme le silicium poreux, améliorant considérablement la conversion de puissance l'efficacité et permettant l'utilisation de l'énergie à haute efficacité.

Dans ce chapitre nous faisons une étude bibliographique sur le silicium poreux. Nous présentons les méthodes d'élaboration du silicium poreux et le mécanisme de sa formation, les conditions d'anodisation, la chimie de dissolution et les différents types de silicium poreux. Dans ce chapitre nous montrons qu'il est possible de contrôler des paramètres caractéristiques de sa structure en terme de morphologie, d'épaisseur ou de porosité afin d'adapter ses propriétés pour son intégration dans diverses applications visées.

I. Le matériau : silicium poreux

I.1. Léger aperçu sur le silicium

Le silicium est un élément du groupe IV du système périodique, inséré entre le Carbone et le Germanium. Le silicium monocristallin a une structure cubique à faces centrées (c.a.d deux réseaux CFC intercalés, dite structure diamant) [Figure I.1](#), ou chaque atome est positionné au centre d'un tétraèdre et est attaché à ses quatre atomes voisins par des liaisons covalentes.

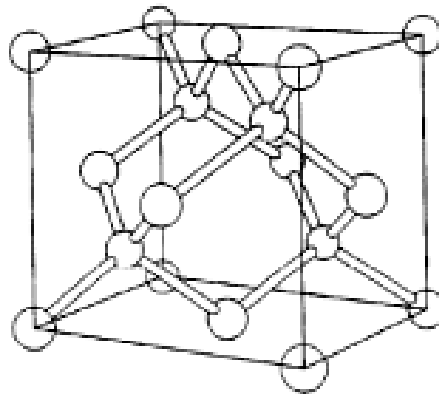


Figure I. 1.Maille élémentaire du réseau cristallin du silicium

Le silicium est un semi-conducteur. Les semi-conducteurs sont des matériaux qui conduisent le courant électrique moins bien que les métaux, mais mieux que les isolants dont la résistivité varie de $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ à $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$, alors pour un métal elle est de l'ordre de $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$.

Contrairement aux métaux, leur résistivité diminue quand la température augmente ou quand on les éclaire. Ses propriétés électriques sont facilement modifiables en introduisant dans la matrice cristalline des atomes (des impuretés constituant le dopage du matériau) tels que le Bore, dopage de type p ou le Phosphore, dopage de type n. Le silicium est un semi-conducteur à *gap indirect* ce qui signifie que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne coïncide pas dans l'espace k du vecteur d'onde. La probabilité de recombinaison radiative pour le silicium est très faible. Le silicium n'émet pratiquement pas de lumière, l'énergie de recombinaison électron-trou étant, dans l'immense majorité des cas, dissipée sous forme de chaleur. De

plus, la valeur du gap est faible (1,12 eV) à température ambiante ce qui conduit à une émission de photons dans le domaine de l'infrarouge.

Les perspectives autour du Si comme source lumineuse ont drastiquement changé en 1990 après la découverte qu'une émission photo-luminescente (PL) intense dans la gamme du visible se produisait après avoir attaqué chimiquement un substrat de silicium: le silicium poreux.

I.2. Le silicium poreux

Le silicium poreux a été découvert en 1956, par A. Uhlir [01] aux laboratoires Bell (Bell Telephone Laboratories) au cours d'une étude d'électro polissage du silicium dans des solutions d'acide fluorhydrique (HF) où il a constaté qu'à une concentration donnée en HF, le polissage de silicium nécessitait l'application d'une densité de courant dépassant un certain seuil en dessous duquel la surface du matériau se couvrait d'un film coloré. D. R. Turner en 1958 [02] a reporté des observations similaires.

La structure poreuse du film n'a été révélée [03,04] qu'au début des années soixante-dix et l'intérêt de la communauté scientifique pour ce matériau n'a été suscité qu'après la découverte de l'intense photoluminescence émise par le silicium poreux à température ambiante par L.T. Canham en 1990 [05, 06]. Depuis, une grande variété de dispositifs est donc possible d'être réalisée ce qui a suscité la communauté scientifique à réaliser un grand nombre d'études afin de mieux comprendre les propriétés physiques du silicium poreux et de l'adapter à des applications de natures différentes.

Le silicium poreux est aussi utilisé comme couche sacrificielle pour le micro-usinage des microsystèmes [07], comme couche sensible au sein de capteur chimique ou biochimique [08, 09] et aussi comme éléments constructif de capteurs de température [10]. Dans le domaine photovoltaïque il est utilisé comme couches anti-reflet [11] grâce au contrôle de sa porosité ou comme couches sacrificielles comme le proposent Bergmann [12] ou Tayanaka [13].

II. Méthodes d'élaboration du silicium poreux

Toutes les propriétés de la couche de silicium poreux, comme la porosité, l'épaisseur et le diamètre des pores, dépendent de façon critique des paramètres d'anodisation suivants :

- ♣ l'orientation cristallographique et le niveau de dopage du silicium monocristallin,
- ♣ la concentration d'acide fluorhydrique dans l'électrolyte et son pH,
- ♣ la densité de courant anodique de formation (j) et le temps d'anodisation,
- ♣ l'éclairement éventuel du substrat,
- ♣ la température d'anodisation.

La maîtrise du processus de formation et la reproductibilité des résultats sont possibles, si et seulement si, tous les paramètres de formation qu'on vient de citer sont attentivement contrôlés. Les trois grandes méthodes d'élaboration du silicium poreux sont la structuration surfacique par plasma pour la voie dite « sèche », la dissolution chimique et l'anodisation électrochimique pour la voie dite « humide ».

II.1. Méthode d'élaboration sèche par « Spark processing »

Deux méthodes sont utilisées : l'érosion par plasma (spark processing) et le dépôt par PECVD de nano-cristaux de silicium. Cette méthode ne nécessite ni solution aqueuse ni anodique.

Le silicium poreux résulte d'une décharge haute-tension (quelques dizaines de KV) entre une électrode (anode) et le substrat de silicium (cathode), [Figure I.2](#). La tension contraint le silicium à émettre des électrons qui sont accélérés vers la cathode, leur impact à la surface du silicium libère suffisamment de chaleur pour faire fondre et évaporer les atomes de silicium.

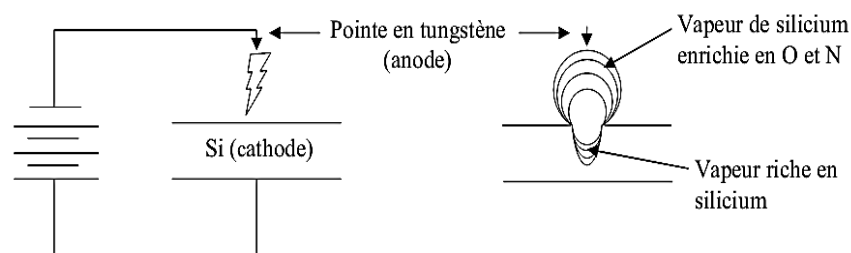


Figure I. 2.Schéma de la technique de préparation « spark-processing » [14].

La contre-électrode (anode) peut être en tungstène [15] ou en silicium afin de ne pas contaminer la couche en formation [16]. Afin d'éliminer la présence d'atomes d'hydrogène l'érosion est en général réalisée sous air à température ambiante ou sous atmosphère contrôlée d'azote.

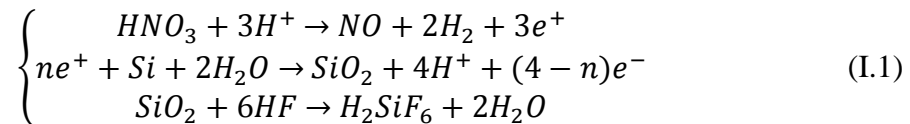
Peuvent ainsi être traités les substrats de silicium de type p ou n , Rüter et al [17] ont reporté que l'érosion était favorisée pour des substrats de faible résistivité et que la surface de silicium gravée dépendait de la pression dans le bâti (1à 10 cm² pour de faibles pressions (30 mbar) et seulement 0.1cm² sous des pressions normales (1bar)). Des couches de quelques dizaines de microns peuvent être obtenues.

II.2 .Méthodes d'élaboration humide

II.2.1. Dissolution chimique ou « stain etching »

De très fines couches de silicium poreux ($e < 100$ nm) peuvent être obtenues par dissolution chimique du silicium dans une solution composée de HF, HNO₃ [18]. Cette méthode ne nécessite aucun appareillage spécifique et produit des couches présentant les mêmes propriétés de photoluminescence que celles obtenues par anodisation [Figure I.3](#).

Le processus chimique est le suivant :



Deux inconvénients apparaissent : La gravure est auto-limitée et n'est pas uniforme puisque les deux réactions chimiques se produisent aussi bien sur une surface que sur l'autre du silicium.

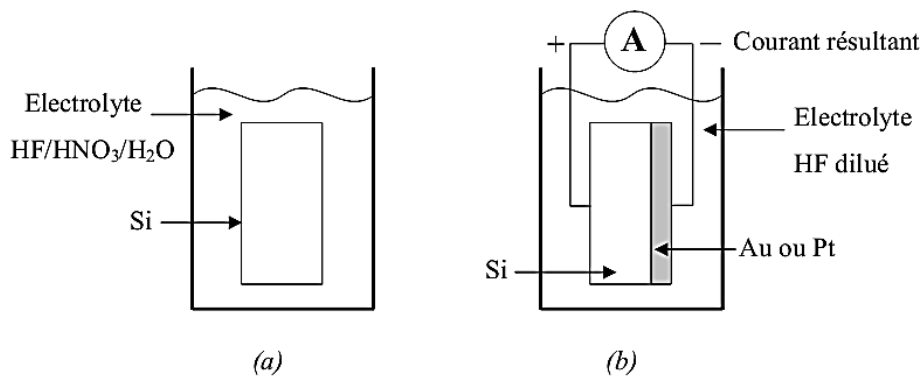


Figure I. 3. (a) dissolution chimique, (b) anodisation sans contact [14].

Le silicium poreux est souvent obtenu par attaque électrochimique du silicium monocristallin dans une cellule d'anodisation en présence d'acide fluorhydrique(HF). Une électrode métallique [19] est fixée sur une des deux faces du substrat de silicium

qui est immergé dans un bain d'acide fluorhydrique (Figure I.3.b). L'anodisation dépend de plusieurs facteurs (électrolyte, potentiel, et cellules d'anodisation).

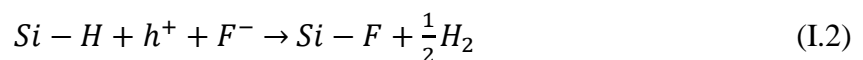
La réduction de l'oxygène au niveau de l'électrode métallique conduit à la gravure du silicium à l'interface silicium/électrolyte. La vitesse de gravure du silicium poreux dépend du courant dans la cellule. Ce dernier peut être augmenté en ajoutant des agents oxydants dans la solution. Cette méthode de gravure permet d'obtenir des couches plus homogènes et ont une meilleure reproductibilité par rapport à l'autre méthode.

II.2.2. Chimie de dissolution

Plusieurs mécanismes de formation ont été présentés dans la littérature seul celui proposé par Lehmann et Gösele [20] a obtenu le plus grand consensus.

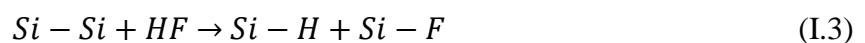
La réaction chimique qui dissout l'anode de silicium est contrôlée par les énergies des liaisons en jeu, la plus forte étant la liaison silicium-fluor. Le substrat de silicium, après avoir été immergé dans l'acide fluorhydrique et avant qu'il y ait passage de courant dans le système, a une surface saturée en liaisons Si-H, qui stabilisent la structure en complétant l'octet électronique externe du silicium.

Quand le circuit électrique est fermé, un électron arrive à la cathode et un trou à l'anode. La présence d'un ion fluor favorise la rupture d'une liaison Si-H selon la réaction:



A cause de la polarisation induite par cette première liaison, un autre ion F^- peut se substituer à un atome d'hydrogène et ainsi former une deuxième liaison Si-F, avec la production d'une molécule d'hydrogène et l'injection d'un électron dans l'électrode.

Pour casser deux liaisons superficielles Si-H, deux électrons sont donc nécessaires ; pour mettre un atome de silicium en solution, il faut casser les deux liaisons Si-Si selon la réaction:



qui est favorisée du point de vue énergétique (la polarisation induite de deux liaisons Si-F induit une diminution de la densité électronique des deux liaisons Si-Si restantes et permet l'attaque de l'acide fluorhydrique).

Ce type de processus est appelé divalent ; il faut en effet deux trous pour mettre en solution un atome de silicium sous la forme d'une molécule de SiF_4 , pendant que la surface est à nouveau passivée par des liaisons Si-H qui permettent à la réaction de continuer.

La surface est donc alternativement recouverte d'atomes d'hydrogène et de fluor. Le mécanisme est présenté sur la Figure I.4.

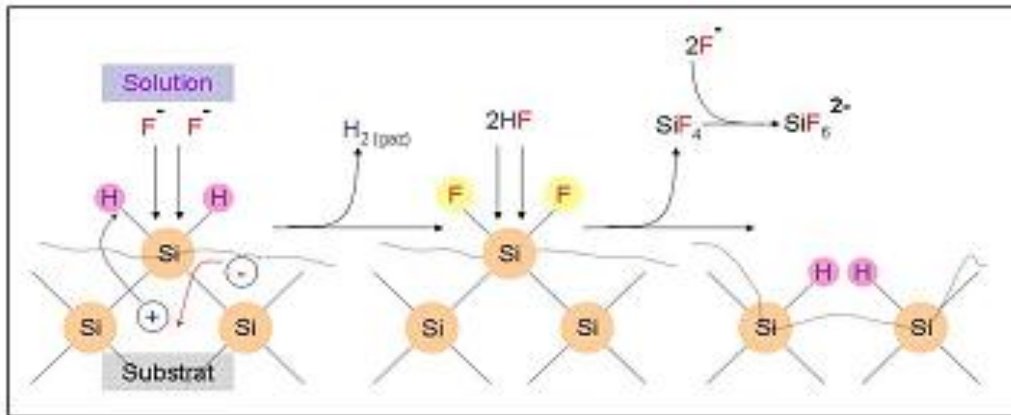


Figure I. 4. Mécanisme de formation du silicium poreux proposé par Lehmann et Gösele [20].

II.2.3. Les conditions d'anodisation

Les caractéristiques du silicium poreux formé à savoir sa porosité, la morphologie des pores et l'épaisseur de la couche poreuse dépendent de façon critique des paramètres utilisés lors de l'anodisation électrochimique du silicium que nous avons déjà cité précédemment.

a. Influence de la densité de courant et du temps d'anodisation

La durée d'anodisation influe sur l'épaisseur de la couche comme présentée Figure I.5 (A) [21]. On observe également que la porosité est fonction de la densité de courant (B) [21].

L'effet du temps d'anodisation, pour une densité de courant constante, sur la morphologie du Si poreux est présentée en (C) [22] ; où les images (a), (b) et (c) correspondent respectivement aux temps d'anodisation 15 min, 30 min, et 45 min.

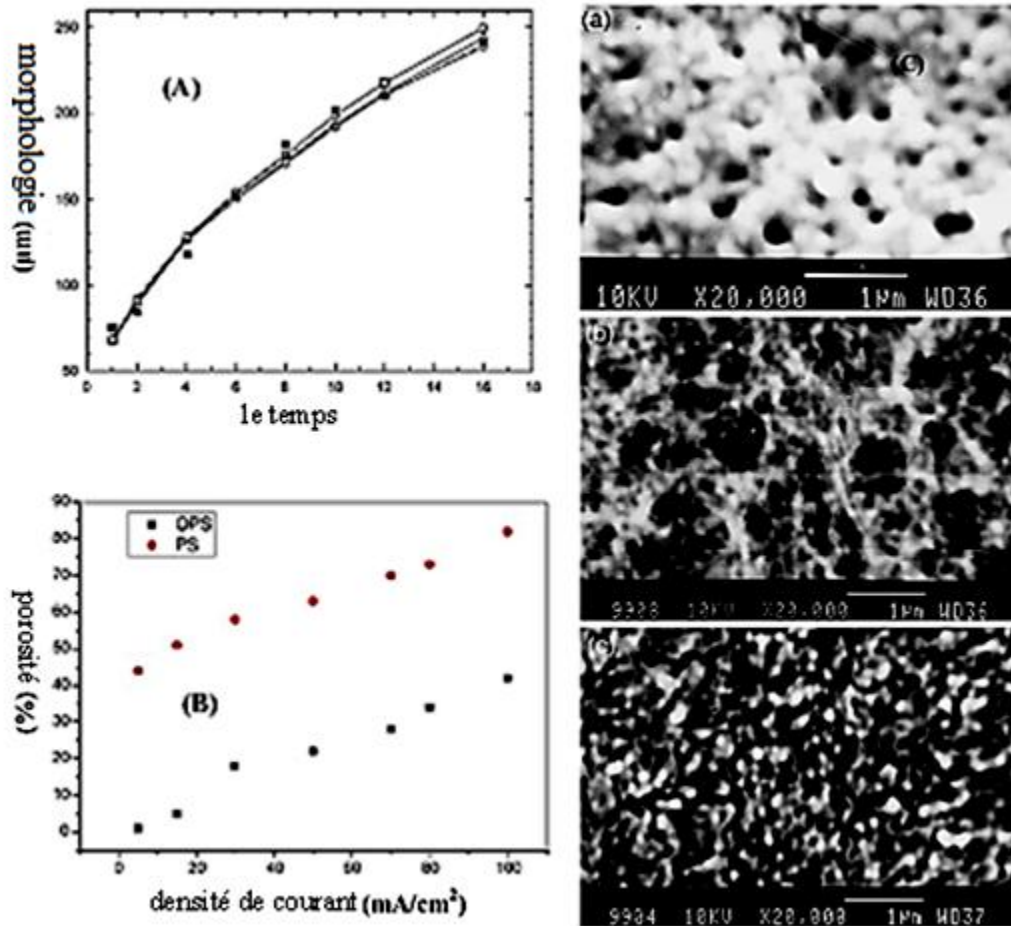


Figure I. 5. Influence du temps d'anodisation sur l'épaisseur de la couche de Si poreux (A), de la densité de courant sur la porosité de Si poreux et Si poreux oxydé (B), et du temps d'anodisation sur la morphologie du Si poreux (C) [21].

b. Influence de la concentration de la solution d'HF

Nous reportons des travaux menés par des chercheurs [23] illustrés par des images de surface de Si poreux réalisées en faisant varier uniquement la concentration de la solution d'électrolyte Figure I. 6 (a).

Dans les quatre cas, la densité de courant est fixée à 5 mA/cm^2 , et la durée d'anodisation à 20 min. L'électrolyte est une solution d'HF à 6.7%, diluée dans H_2O selon les rapports volumiques $\text{H}_2\text{O} / \text{HF}$ suivants : (A) 1:1, (B) 3:1, (C) 5:1, (D) 9:1. La solution (D) conduit à des pores plus larges.

c. Influence de la nature du substrat

La nature du dopage influe sur la morphologie du SP (Figure. I.6, b) [23].

Un substrat p dont le profil de dopage varie en fonction de l'épaisseur (ρ varie de 0.01 en surface à 110 Ω .cm) à a été rendu poreux en maintenant les conditions de formation constante. La surface du matériau (A) est formée de pores supérieurs à 1 μ m et d'une couche supérieure de nano-pores. Une fois la surface retirée (B), seules les pores de 1 μ m apparaissent.

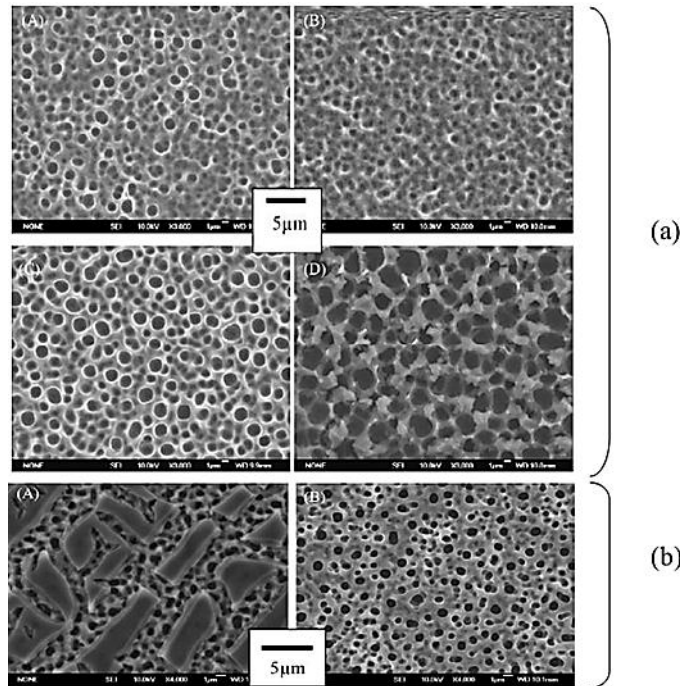


Figure I. 6.Influence de la concentration de la solution d'HF sur la morphologie du Si poreux (a) et de la nature du substrat (b) [23].

II.2.4. Formation des pores

On distingue 3 zones de formation

Une première zone à très faibles tensions, couches très mal définies, une deuxième zone, tensions inférieures à une valeur critique, formation d'une couche poreuse et une troisième zone, fortes tensions, dissolution de la surface du silicium poreux et électro polissage.

III. Caractéristique des couches poreuses

Il s'agit des caractéristiques microscopiques et macroscopiques telles que l'épaisseur, la porosité, la morphologie et la taille des pores des couches poreuses obtenues par voie électrochimique.

III.1. L'épaisseur

L'épaisseur de la couche formée au cours d'une anodisation en mode galvanostatique (courant constant) est proportionnelle à la quantité de charge échangée et par conséquent à la durée du temps d'anodisation. Le contrôle de l'épaisseur est fait en contrôlant le temps d'anodisation.

La Figure I.7 montre la variation de l'épaisseur en fonction du temps d'anodisation dans le cas de couches réalisées avec des substrats de type p (figure I.7 a) et de type p⁺ (figure I.7 b).

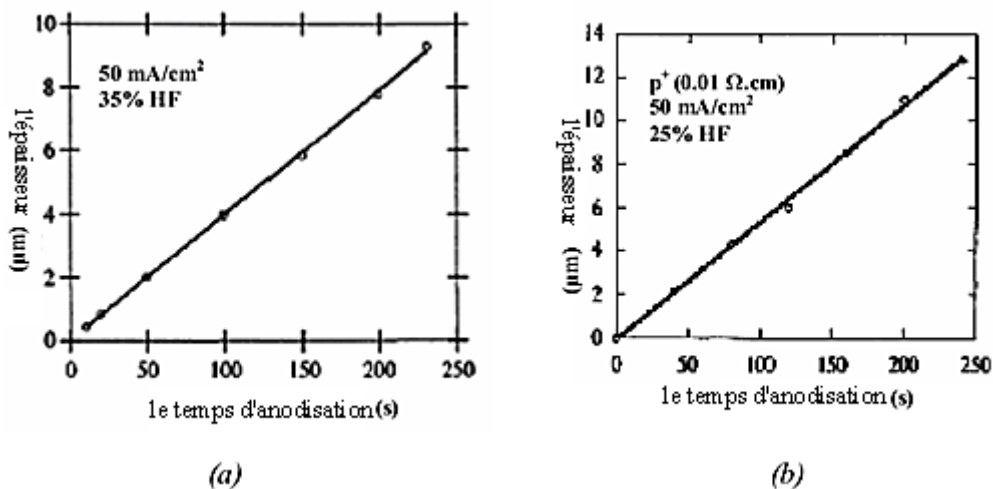


Figure I. 7. Variation de l'épaisseur de la couche de silicium poreux avec le temps d'anodisation pour substrats de type p (1Ωcm) (a) , et type p⁺(b). Les conditions d'anodisation sont indiquées dans les figures [25].

La détermination de l'épaisseur des échantillons peut être faite directement à l'aide d'un profil-mètre qui détermine avec une pointe le dénivelé entre le sommet et le fond de la couche poreuse sur des échantillons dont une partie est dissoute dans la soude, ou indirectement grâce à la simulation des spectres de réflectivité ou encore par gravimétrie connaissant m_1 masse du wafer vierge avant anodisation puis la masse m_2 juste après l'anodisation connaissant la densité volumique du silicium ρ et S la surface du wafer attaqué, par la formule

$$d = \frac{m_1 - m_2}{\rho S} \quad (\text{I. 4})$$

L'épaisseur des couches poreuses peut aussi être déterminée directement par microscopie électronique à Balayage comme reporté par les travaux [24].

III.2. La porosité

La porosité P est définie comme la fraction de volume inoccupé au sein d'une couche de silicium poreux:

$$P = \frac{\rho_{si} - \rho_{ps}}{\rho_{si}} \quad (I.5)$$

Où ρ_{si} et ρ_{ps} sont respectivement la densité de silicium et de silicium poreux. Elle peut être obtenue par gravimétrie par la relation I.6 où m_3 est la masse du wafer après dissolution de la couche poreuse dans la solution aqueuse de NaOH.

$$P(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \quad (I.6)$$

On rappelle que la porosité est dépendante de la concentration d'acide Fluorhydrique, la densité de courant et du type et la résistivité du silicium

Le courant d'anodisation et la concentration de l'électrolyte jouent des rôles opposés dans la détermination de la porosité :

- ♣ pour une concentration d'acide donnée, plus le courant est grand et plus la porosité sera élevée,
- ♣ pour une densité de courant fixée, la porosité diminue avec l'augmentation de la concentration de l'électrolyte.

La [Figure I. 8](#) montre la variation de porosité en fonction de la densité de courant et de la concentration électrolytique pour des échantillons de silicium poreux de type p ($\sim 1\Omega\cdot\text{cm}$) et de type p⁺ ($\sim 0.01\Omega\cdot\text{cm}$).

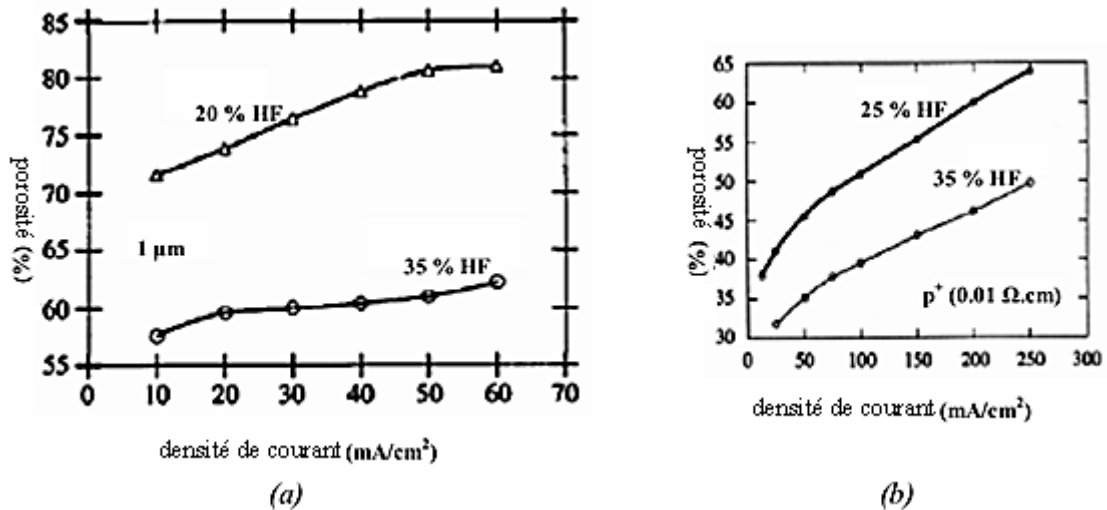


Figure I. 8. Variation de la porosité avec la densité de courant appliqué pour deux types différents de substrats : type p (a) et type p⁺ (b) [25].

Pour des conditions d'anodisation données (densité de courant, concentration en HF) la porosité mesurée est plus grande pour des couches plus épaisses. Cet effet est montré sur la Figure I.9. La couche la plus épaisse présente une porosité plus élevée due à une dissolution chimique supplémentaire de la couche de silicium poreux dans l'acide fluorhydrique. En effet, la couche plus épaisse de silicium poreux séjourne dans l'acide plus longtemps que la couche plus fine.

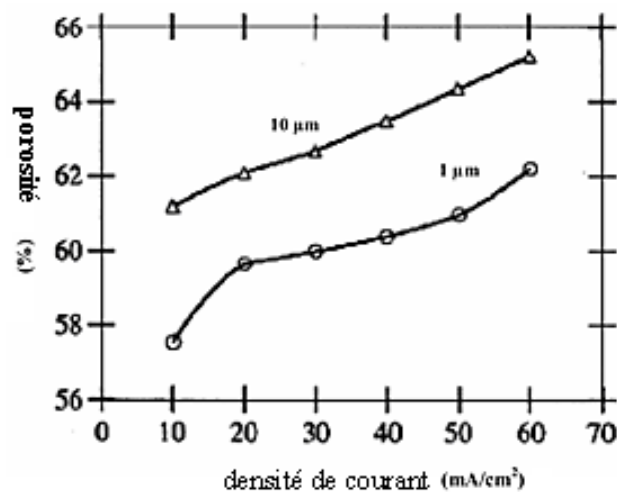


Figure I. 9. Variation de la porosité en fonction de la densité de courant pour deux épaisseurs différentes (1 μm et 10 μm) de la couche. Concentration d'HF = 35 %. Substrat de type p (1Ω.cm) [25].

Il faut remarquer que deux échantillons ayant la même porosité peuvent avoir des morphologies complètement différentes. La porosité est une caractéristique importante des couches poreuses mais elle ne donne pas de renseignements concernant la morphologie des échantillons.

III.3. La morphologie

La morphologie du silicium poreux, c'est-à-dire essentiellement la taille et la forme de ses pores, est assez compliquée et dépend principalement du type de substrat utilisé pour l'anodisation. Nous pouvons parler essentiellement de trois familles de pores:

- **Le silicium nano-poreux** : les nano-pores (dimension moyenne des pores : 3 nm) obtenus avec des substrats de silicium faiblement dopés p,
- **Le silicium méso-poreux** : les **méso-pores** (dimension moyenne comprise entre 2 et 50 nm) obtenus soit avec des substrats fortement dopés p (communément appelés p^+) ou fortement dopés n (communément appelés n^+),
- **Le silicium macroporeux** : les macro-pores (dimension moyenne supérieure à 50 nm) fabriqués à partir de substrats dopés négativement (n).

Dans la [Figure I.10](#), on peut voir quatre images par microscopie électronique à transmission à haute résolution (XTEM) qui montrent la morphologie du silicium poreux réalisé sur des substrats de type p, n, p^+ et n^+ [26]. Comme on peut le voir dans la [Figure I.10 a](#), la structure de type p (appelée nano-poreuse) est homogène, isotrope, avec des cavités de forme quasiment sphérique, de taille nanométrique et interconnectées entre elles. Pour le silicium poreux de type p^+ , montré dans la [Figure I.10 c](#), la structure est assez différente de celle de type p, car elle est anisotrope. Les pores sont des canaux orientés dans la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon. La morphologie des échantillons de type n^+ est assez semblable à celle du silicium poreux de type p^+ . La formation de silicium poreux à partir de substrats de type n est possible sans éclaircissement [27]. L'oxydation d'un atome à la surface a lieu par injection d'électrons dans la bande de conduction. Ce transfert a lieu par effet tunnel et il est rendu possible par la très faible largeur de la zone de charge d'espace du matériau très fortement dopé.

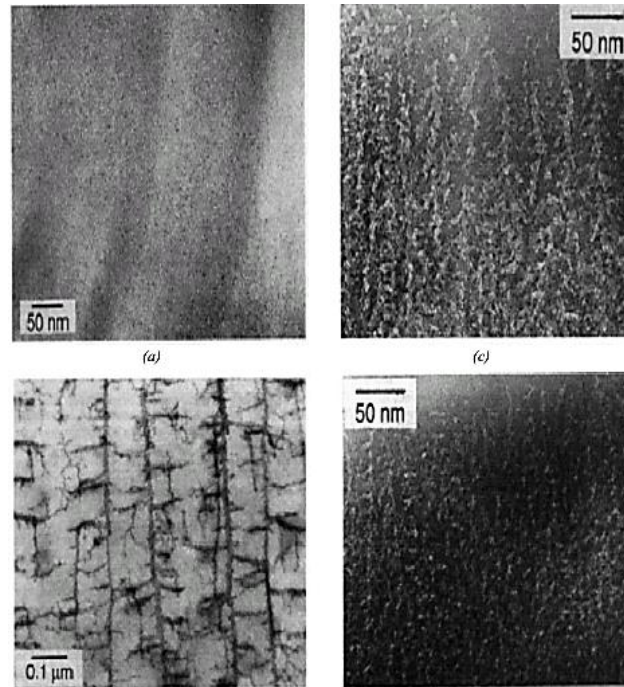


Figure I. 10. Images par microscopie électronique à transmission à haute résolution de quatre échantillons de silicium poreux: (a) type p, (b) type n, (c) type p⁺, (d) type n⁺ [28].

Dans le cas du silicium de type n non dégénéré, la concentration intrinsèque de trous est trop faible pour donner lieu aux réactions électrochimiques nécessaires pour la réalisation du silicium poreux. Il faut donc introduire des trous par photo-génération. L'éclairage peut être fait en illuminant la face avant du substrat, du côté de l'électrolyte, ou la face arrière [28]. La Figure 10 b montre le cas assez particulier du type n. Les deux processus ne sont pas équivalents; dans le premier cas, on peut remarquer des pores à forme de canaux ramifiés qui apparaissent sous une couche de silicium nano-poreux.

Le Tableau I.1 résume les différents types de morphologie de silicium poreux.

Tableau I. 1. Classification des pores.

Type de morphologie	Substrat silicium	Cristallites	Pores	Surface spécifique
Macroporeux	N sous obscurité	0.1-1μm	>50nm	10-100m ² /cm ³
Nano-poreux	N sous éclaircissement	1-5nm	<2nm	300-800m ² /cm ³
Nano-poreux	P	1-5nm	<2nm	300-800m ² /cm ³
Méso-poreux	P ⁺	10-100nm	2-50 μm	100-300m ² /cm ³
Méso-poreux	N ⁺	10-100nm	2-50 μm	100-300m ² /cm ³

III.4. La distribution de la taille des pores

Il y a principalement deux techniques qui permettent d'accéder à la fois à la taille moyenne des cristallites (colonnes nanométriques de silicium) et à la taille des pores: la diffusion inélastique de la lumière et l'étude des isothermes d'adsorption des gaz à basse température (BET). Dans les deux cas, les valeurs de distribution de taille [29] et des pores [30] sont obtenues grâce à la simulation des spectres expérimentaux. La Figure 11 a montre l'intensité Raman en fonction de la taille des particules pour différents niveaux de dopage de substrats de type p. Pour la simulation des spectres, un modèle de cristallite sphérique a été utilisé. Dans chaque structure on retrouve des cristallites de dimensions comprises entre 12,5 et 30 Å. Pour le silicium poreux réalisé à partir de substrat de type p⁺, la distribution de taille correspond à des cristallites de 60 Å de diamètre.

Ces valeurs correspondent à celles obtenues à partir des observations faites au microscope électronique à balayage. Sur la Figure 11 b, on montre la distribution de la taille de pores pour deux échantillons de silicium poreux réalisés sur des substrats de type p, l'un faiblement dopé (1 Ω·cm), noté B dans la figure, et l'autre fortement dopé (0.01 Ω·cm), noté A. On peut constater qu'à porosité égale, la taille des pores est plus élevée dans le cas du silicium poreux de type p⁺.

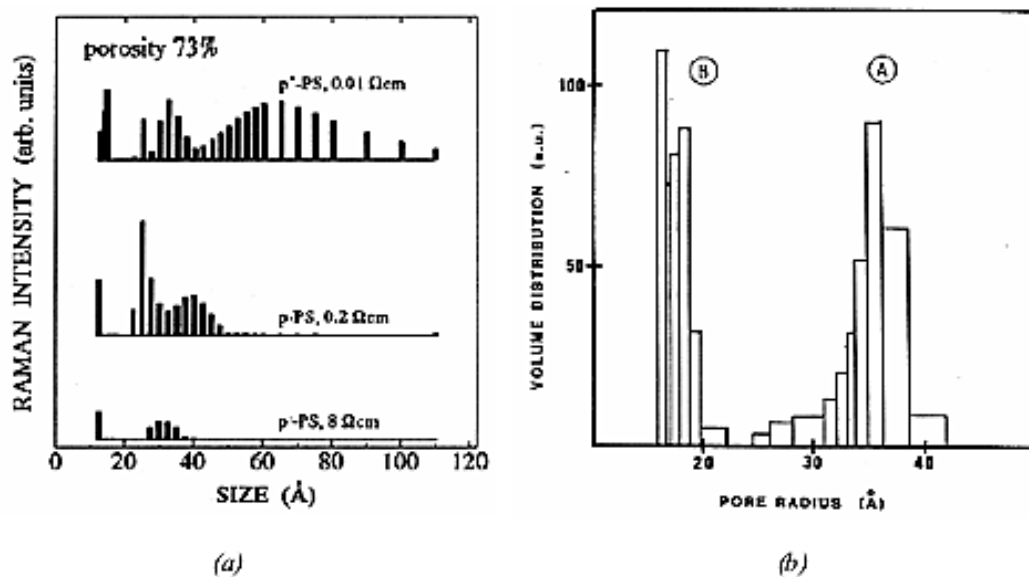


Figure I. 11. (a) Spectres Raman d'échantillons de silicium poreux réalisés sur des substrats de résistivités différentes et de même porosité. (b) Spectres BET d'échantillons formés sur substrats p faiblement (B) et fortement (A) dopés [30].

III.5. La surface spécifique

L'une des caractéristiques les plus intéressantes du silicium poreux dans son utilisation comme capteur est sa surface spécifique. Le silicium poreux présente une surface spécifique, ou surface développée, très grande. Des mesures d'adsorption de gaz donnent des valeurs de l'ordre de $200 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ pour des échantillons de type p+ et de l'ordre de $600 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ pour ceux de type p.

La surface spécifique diminue avec l'augmentation de la porosité ; elle peut passer de $900 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ pour une porosité de 50% à environ $100 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ pour une porosité de 95% (voir [Figure I.12](#)).

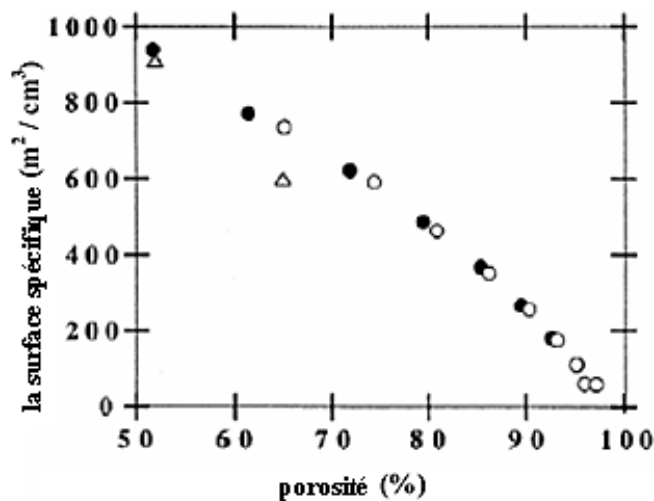


Figure I. 12. Evolution de la surface spécifique en fonction de la porosité pour deux échantillons ayant la même épaisseur ($1 \mu\text{m}$) et une porosité initiale différente [25].

IV. Propriétés chimiques : Passivation du silicium poreux

Le silicium poreux possède une surface spécifique très importante pouvant atteindre jusqu'à $1000 \text{ m}^2/\text{cm}^3$. Une telle surface est susceptible de contenir une énorme quantité d'impuretés venant de l'électrolyte utilisé pour l'attaque électrochimique et aussi de l'air ambiant dès sa fabrication. L'impureté principale qui est trouvée dans les couches de SP est l'hydrogène. Toutefois il faut noter que la surface du silicium poreux est recouverte de liaisons SiH_x ($x=1, 2, 3$) [31]. Ces fonctions chimiques réagissent facilement dans différents types de réactions telles que l'addition d'un composé organique insaturé et d'oxydation. Il est alors possible de modifier chimiquement la surface du silicium poreux

par greffage covalent de molécules organiques [32]. Or, les couches de silicium fraîchement préparées subissent une oxydation lente due à l'air ambiant qui modifie la couverture chimique en remplaçant les liaisons SiH_x originelles par des groupements SiOH ou SiOSi . Pour limiter le problème de l'oxydation native, on peut recouvrir volontairement les cristallites par un autre matériau plus stable à l'air.

La fonctionnalisation chimique du silicium poreux est une étape cruciale de sa préparation pour des applications de bio-détection. En effet, la modification chimique de la surface du silicium poreux permet d'une part l'incorporation de l'élément de reconnaissance (bio-récepteur) qui confère au futur capteur sa spécificité et d'autre part, elle permet de stabiliser chimiquement la surface du matériau et donc de le protéger (de la corrosion par exemple), ce qui est indispensable par exemple pour l'élaboration de biocapteur performant [33].

L'oxydation est un moyen très simple pour la passivation du silicium poreux qui fera l'objet du prochain chapitre.

V. Propriétés optiques

Le silicium poreux présente des propriétés optiques qui découlent directement de sa structuration nanométrique. Il a été montré que les nano cristallites qui séparent les pores de ce matériau lui confèrent des propriétés de photoluminescence.

Ces propriétés se traduisent par l'émission de lumière par un échantillon au cours de processus de relaxation après son excitation à une longueur d'onde donnée. Comme tout matériau déposé sous forme de couches minces, le silicium poreux présente un spectre de réflexion caractéristique de son indice de réfraction et de son épaisseur. La modulation de la réflectivité provient des interférences se produisant entre les faisceaux de lumière réfléchis par les deux interfaces du film mince. Dans le cas du silicium poreux, on considère les interfaces air/couche poreuse et couche poreuse/substrat de silicium. Les interférences sont constructives si les deux ondes réfléchies sont en phase. Des franges d'interférences brillantes sont alors observées. Si les deux ondes réfléchies sont en opposition de phase, des interférences destructives apparaissent des franges sombres sont observées [33]. Par ces propriétés de photoluminescence ou de réflectivité, le silicium poreux produit un signal optique qui est affecté chaque fois qu'il est exposé à des

changements environnementaux. D'où l'intérêt de ces deux phénomènes optiques dans l'application du silicium poreux pour la bio détection.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons fait une étude bibliographique sur le matériau : le silicium poreux. Nous commençons par un rappel sur sa découverte, ensuite nous abordons les méthodes d'élaborations ainsi qu'un rappel sur la chimie-dissolution, les conditions d'anodisation et les caractéristiques de la couche poreuse comme l'épaisseur la porosité, la morphologie des couches poreuses en rappelant les différents types du silicium poreux nano-poreux, méso-poreux et macroporeux, la distribution et la taille des pores. La large surface spécifique du silicium poreux entraînant le remplissage des pores d'impureté incite alors à passiver le matériau et plus précisément à son oxydation qui fera l'objet du prochain chapitre.

Bibliographie

- [01] A. Uhler. "Electrolytic shaping of germanium and silicon". Bell Syst. Tech. J., vol.35: page 333, (1956).
- [02] D. R. Turner. "Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solutions". J. Electrochem. Soc., vol. 105: page 402, (1958).
- [03] Y. Watanabe and T. Sakai. "Application of a thick anode film to semiconductor devices" .Rev. Elec. Commun. Lab., vol. 19 : page 899, (1971).
- [04] M. J. J. Theunissen. "Etch channel formation during anodic dissolution of n-type silicon in aqueous hydrofluoric acid". J. Electrochem. Soc., vol. 119: page 351, (1972).
- [05] L. T. Canham. "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution". Appl. Phys. Lett., vol. 57 : page 1046, (1990).
- [06] L. T. Canham and A. G. Cullis. "Visible light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon". Nature, vol. 353: page 335, (1991).
- [07] Solanki C. S, Bilyalov R. R, Poortmans J. et al. Free standing thin-film monocrystalline silicon (FMS) solar cells. 18th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 2002, Rome, Italy.

- [08] Brendel R, Scholten D, Schulz M. et al. Waffle cell fabrication by the perforated silicon (Ψ) process. Proc. Of the 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaics Solar Energy Conversion, Vienna, Austria, 1998, pp. 1242-1247.
- [09] Bergmann R. B, Rinke T. J, Wagner T. A. et al. Thin Film Solar on Glass by Transfer of Quasi-Monocrystalline Si Films. Technical Digest of the International PVSEC_11, Sapporo, Hokkaido, Japan, 1999, pp.541-542.
- [10] Yonehara T, Sakaguchi K, Sato N. Epitaxial layer transfert by bond and etch back of porous Si. Appl. Phys. Lett, 1994, vol. 64, n°16, pp. 2108-2110.
- [11] Bilyalov R, Solanki C. S, Poortmans J. et al. Role of hydrogen in the separation of a porous Si layer in a layer transfert process. Phys. Stat. Sol. (a), 2003, vol. 197, n°1, pp. 128-131.
- [12] Yonehar T, Sakaguchi K. Eltran : Novel SOI Wafer Technology. JSAP International, 2001, n°4, pp. 10-16.
- [13] Ribeyron P. J, Beaumont A, Lagahe A. Et al. Thin film of monocrystalline silicon on cheap substrate: an innovative approach based on ion implantation, silicon epitaxy and back contact design. 18thEuropean Photovoltaic Solar Energy Conference, 2002, Rome, Italy.
- [14] J. Zettner, Th. Hierl, M. Schulz, German Patent, n°197, 43 692. 7, (1997).
- [15] M. H. Ludwig, A. Augustin, R. E. Hummel, T. Gross, On the formation process of luminescing centers and spark-processed silicon, J. Appl. Phys, vol. 80, n°9, p.5318-5324, (1996).
- [16] R. E. Hummel, A. Morrone, M. Ludwig, S.-S Chang, On the origin of photoluminescence in the spark-eroded (porous) silicon, Appl. Phys. Lett, vol. 63, n°20, p. 2771-2773, (1993).
- [17] D. Rüter, T. Kunze, W. Bauhofer, Blue light emission from silicon surfaces prepared by spark-erosion and related techniques, App. Phys. Lett. vol. 64, n°22, p. 3006-3008, (1994).
- [18] R. J. Archer, Stain films on silicon, J. Phys. Chem. Solids, vol. 14,p.104-110,

- (1960).
- [19] C. M. A. Ashruf, P.J. French, P. M. M. C. Bressers, J. J. Kelly, Galvanic porous silicon formation without external contacts, *Sensors and Actuators A*, vol. 74, p. 118-122, (1999).
- [20] V. Lehmann et U. Gosele, *Appl. Phys. Lett.*, 58, 856, (1991).
- [21] M. Oueslati, B. Bessaïs, O. Ben Younes, Anodization-related structural variations of porous silicon nanostructures investigated by photoluminescence and Raman spectroscopy, *Applied Surface Science*, Vol. 206, Iss. 1-4, 37-45. 2003.
- [22] R.M. Mehra, V. Agarwal, V. K. Jain, P. C. Mathur, Influence of anodization time, current density and electrolyte concentration on the photoconductivity spectra of porous silicon, *Thin Solid Films*, Vol. 315, Iss. 1-2, 281-285. 1998.
- [23] F.A. Harraz, S.M. El-Sheikh, T.Sakka, Y.H. Ogata, Cylindrical pore arrays in silicon with intermediate nano-sizes: A template for nanofabrication and multilayer applications. *Electrochimica Acta*, Vol. 53, Iss. 22, 6444-6451. 2008.
- [24] K. Rahmoun, Propriétés mécaniques du silicium poreux, thèse de doctorat d'état de l'université de Tlemcen, (2007).
- [25] A. Halimaoui, Porous silicon science and technology, lecture 3, 33-50, Les Editions de Physique-Springer, (1994).
- [26] R. L. Smith, S.D.Collins, *J. Appl. Phys.*, 71 (8), R1, (1992).
- [27] I. Ronga Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier, (1993).
- [28] R. L. Smith, S.D. Collins, *J. Appl. Phys.*, 71, R1, (1992).
- [29] H. Münder, C. Andrzejak, M.G. Berger, U Klemradt, H. Lüth, R. Hérino, M. Ligeon, *Thin Solid Films*, 221, 27, (1992).
- [30] R. Hérino, G. Bonchil, K. Barla, C. Bertrand, J. L. Ginoux, *Journal of Electrochemical Society*, 134, 8, (1987).
- [31] J. L. Cantina, M. Schoisswohla, A. Grosmana, S. Lebiba, C. Ortega, H. J. von

- Ber-delebena, É. Vázsonyib, G. Jalsovszkyc, and J. Erostyák. "Anodic oxidation of p- and p+-type porous silicon: surface structural transformations and oxide formation". *Thin Solid Films*, vol. 276: page 76, (1996).
- [32] J. M. Buriak. "Organometallic Chemistry on Silicon and Germanium Surfaces". *Chemical Reviews*, vol. 102: page 1271, (2002).
- [33] F. Cunin, J. M. Devoisselle, and M. J. SAILOR. "Microparticules «intelligentes» de silicium poreux pour la détection d'agents chimiques et biologiques ". *Technique de l'ingénieur*, vol. RE49 : page 1, (2006).

L'oxydation du Silicium poreux

Introduction

L'oxydation est une étape très importante dans la réalisation des circuits intégrés au silicium, puisque c'est grâce à cette propriété spécifique que le silicium, qui n'est pas a priori un très bon semi-conducteur, est devenu le matériau le plus utilisé en microélectronique. Cette opération est nécessaire tout au long des procédés modernes de fabrication des circuits intégrés. Il est donc primordial de savoir réaliser un oxyde de bonne qualité.

L'oxyde peut servir :

- ♣ de masque d'implantation ou de diffusion de dopants,
- ♣ de couche passivant à la surface du silicium,
- ♣ de zones d'isolation entre différents composants d'une structure intégrée,
- ♣ de couche active dans les transistors MOS (oxyde de grille),
- ♣ d'isolation électrique entre des couches adjacentes pour améliorer l'intégration et la diminution des dimensions ("espaceur" par exemple, cf. plus loin),
- ♣ d'isolation électrique entre les différents niveaux de métallisation ou de couches conductrices en silicium poly-cristallin fortement dopé,

♣ de couches sacrificielles permettant d'améliorer les performances et l'intégration des circuits. Ces couches sacrificielles peuvent aussi être utilisées pour fabriquer des microstructures à base de silicium poly-cristallin et intervenir dans des microsystèmes intégrés (MEMS : micro-electro-mechanical systems).

L'oxyde de silicium a de multiples fonctionnalités. Il peut être utilisé comme couche active (protectrice), qui est une couche très mince, ou comme couche passive ou comme zone d'isolation entre les différents composants d'une structure intégrée ou comme couche mince d'isolation électrique.

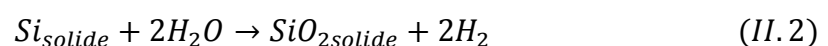
La connaissance de l'épaisseur de la couche d'oxyde est primordiale et par suite, la détermination de la cinétique de croissance et des paramètres physico-chimiques susceptibles de la modifier est un aspect important pour les technologies actuelles de fabrication des dispositifs microélectroniques.

I. Principe de l'oxydation

Il existe plusieurs techniques pour obtenir un oxyde :

- ♣ l'oxydation thermique en présence d'oxygène, dite oxydation sèche,
- ♣ l'oxydation thermique par voie humide en présence d'oxygène et de vapeur d'eau,
- ♣ l'oxydation thermique vapeur en présence de vapeur d'eau uniquement,
- ♣ l'oxydation anodique, obtenue par voie électrochimique,
- ♣ l'oxydation plasma, réalisée à l'aide d'un plasma d'oxygène.

Notons que nous différencierons dans la suite, l'opération technologique d'oxydation de celle du dépôt d'oxyde qui n'entraîne pas les mêmes contraintes, thermiques notamment. L'opération d'oxydation consiste donc à oxyder le Silicium depuis la surface du substrat. Les réactions principales sont les suivantes :



Pour obtenir un oxyde de qualité électronique satisfaisante, on préfère l'oxydation thermique soit avec de l'oxygène, soit en présence de vapeur d'eau. En général, la croissance de l'oxyde avec de l'oxygène pur donne une croissance plus lente de l'oxyde qui lui confère de bonnes propriétés électroniques (peu de défauts électriquement actifs).

La croissance avec de l'eau donne une croissance plus rapide mais plus de défauts électriques. Cette méthode sera donc préférée pour réaliser des oxydes épais (quelques milliers d'Angström) de masquage ou d'isolation.

Par ailleurs, le Silicium s'oxyde à température ambiante en présence de l'atmosphère (qui contient de l'oxygène) ; mais dès que la couche d'oxyde atteint 2 ou 3 couches atomiques, le phénomène d'oxydation se bloque. On dit que la couche est passivante. Pour obtenir une oxydation sur une "grande épaisseur", il faudra activer le phénomène par une élévation de température. La couche de Silicium initiale réagit avec l'élément oxydant pour former le SiO_2 ; on va ainsi consommer du Silicium. L'interface Si/SiO_2 va donc se retrouver "au-dessous" de la surface initiale. Un calcul simple montre que la fraction d'épaisseur située "au-dessous" de la surface initiale représente 46% de l'épaisseur totale de l'oxyde ; la fraction "au-dessus" représente donc 54% (Figure II.1).

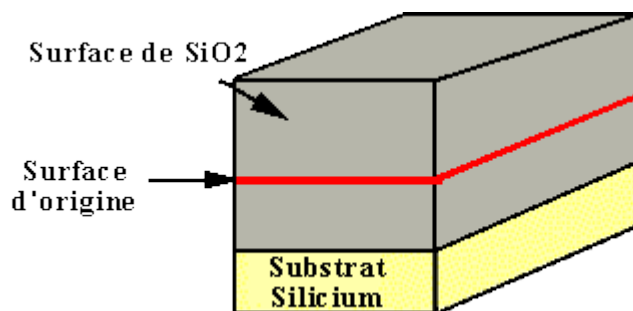


Figure II. 1. Oxydation du Silicium. Une partie du substrat a été consommée lors de l'oxydation (d'après S.M. Sze [01]).

Cette augmentation de volume aura des conséquences importantes sur la planéité de la surface de la plaquette lorsque l'on réalisera des oxydations localisées. En effet, l'augmentation de volume sera locale et créera donc un relief comme représenté Figure II.2.

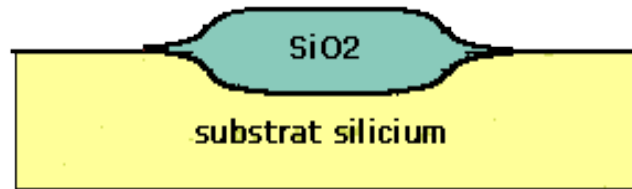


Figure II. 2. Effet d'une oxydation localisée du Silicium.

L'augmentation de volume crée un relief à la surface de la plaquette [01].

Les opérations d'oxydations s'effectuent en général dans des fours similaires à ceux de diffusion dans lesquels on fait circuler de l'oxygène, sec ou humide, ou de la vapeur d'eau (Figure II.2). Toutefois, dans les technologies submicroniques, les plaquettes peuvent être traitées dans des réacteurs à chauffage très rapide à lampes (type halogène) en présence d'un élément oxydant. Cette technique s'appelle oxydation thermique rapide et sera revue plus loin. On peut aussi créer la vapeur d'eau dans le four en effectuant une synthèse à partir d'un flux d'hydrogène et d'un flux d'oxygène. Cette réaction étant très exothermique, elle est donc dangereuse. Le dispositif contient alors un grand nombre de sécurités (détection de flamme, contrôle des débits, etc...) afin d'éviter toute explosion. C'est ce type de réacteur qui est principalement utilisé chez les industriels. Il faut noter que la pureté chimique des gaz employés doit être très bonne (pureté 5.0 minimum, c'est-à-dire moins de 10ppm d'impuretés totales).

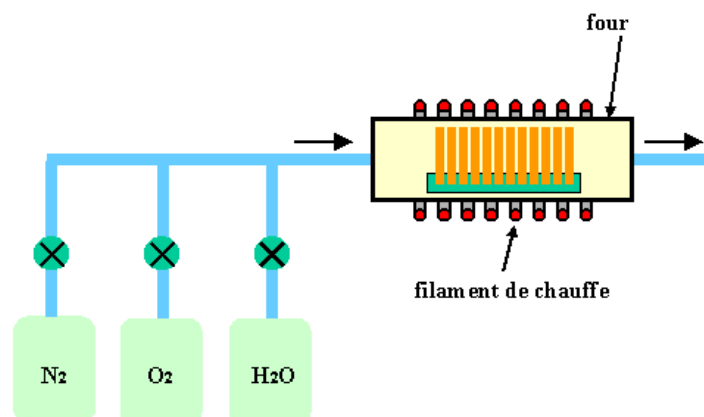


Figure II. 3. Oxydation thermique avec de l'oxygène ou de la vapeur d'eau. On peut aussi fabriquer la vapeur d'eau à partir d'une torche à hydrogène brûlant en présence d'oxygène (oxydation vapeur ; $O_2 + 2 H_2 \rightarrow 2 H_2O$) [01].

II. L'oxydation chimique du silicium poreux

L'importante surface spécifique du silicium poreux lui confère une forte réactivité chimique dont la principale conséquence est son oxydation spontanée au bout de quelques heures de stockage dans des conditions ambiantes [02, 03]. Cette propriété est exploitée pour la première fois par K. Imai qui procède à l'oxydation thermique complète du silicium poreux pour la réalisation de couches diélectriques isolantes utilisées pour le procédé FIPOS (Full Isolation by Porous Oxydized Silicon) [04]. De nombreuses études sur les capacités d'oxydation du SiP succédèrent ce travail [02, 03, 04 et 05].

Différentes méthodes sont disponibles pour l'oxydation du silicium poreux :

- En général, une oxydation par voie chimique est utilisée dans les travaux issus du domaine de la chimie (ex. : gaz bromure [06], solution d'acide nitrique [07], etc.).
- L'utilisation d'ozone en combinaison avec une lumière UV4 3 est également une méthode exploitée pour l'oxydation du silicium poreux [08].
- L'oxydation thermique classique et RTO4 4, pouvant s'insérer facilement dans les étapes technologiques de fabrication d'un microsystème, sont plus largement utilisées dans le domaine des micros et nanotechnologies [05, 06 et 09].

L'oxydation thermique classique a été choisie dans cette étude pour sa compatibilité avec l'étape standard de la microélectronique. De plus, lors de la réalisation des micro-canaux porosifiés en surface, l'oxydation est suivie d'une étape de collage anodique silicium poreux / verre particulièrement sensible à la présence de particules. Ainsi, en réalisant l'oxydation thermique en salle blanche, les risques de pollution sont minimisés.

Silicium poreux est très sensible aux traitements thermiques. Dès 400°C, des changements structuraux tendent à faire diminuer cette surface par un phénomène de coalescence des grains. J. J. Yon et al. Montrent que ce phénomène de coalescence peut être évité en effectuant une pré-oxydation d'une heure à 300°C avant une oxydation à plus haute température. Cette étape entraîne la croissance d'une fine couche d'oxyde de silicium dont l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre sur la surface interne du silicium poreux [05, 10 et 11]. D'après G. Gracium et al. qui étudient l'évolution de l'amplitude des bandes infrarouges en fonction de la température et de la durée d'oxydation, l'oxydation du silicium poreux sous air est effective à partir d'une température de 250°C et 30 minutes d'oxydation [12].

Objectif d'oxydation étant de conserver la morphologie (taille des pores, porosité) du silicium poreux tout en faisant croître un oxyde de bonne qualité pour la fonctionnalisation, une étude sur l'oxydation à basse température ($T = 300^{\circ}\text{C}$) est réalisée. L'influence de la durée d'oxydation et de la composition du gaz utilisé (air ou oxygène sec) est évaluée

III. Modélisation de l'oxydation

Le modèle de base de l'oxydation est représenté sur la [Figure II.4](#) qui distingue les 3 domaines dans lesquels il faut considérer des mécanismes différents :

- l'atmosphère ambiante contenant l'élément oxydant (soit de l'oxygène soit de la vapeur d'eau soit une combinaison de ces deux éléments),
- l'oxyde qui est traversé par l'élément oxydant par phénomène de diffusion. Notons que cette diffusion est négligeable à température ambiante mais fortement activée thermiquement,
- le Silicium, à la surface duquel se produit la réaction chimique d'oxydation.

Le calcul est basé sur l'analyse des flux de l'espèce oxydante dans les différentes zones. Si on raisonne en régime stationnaire, les trois flux sont égaux :

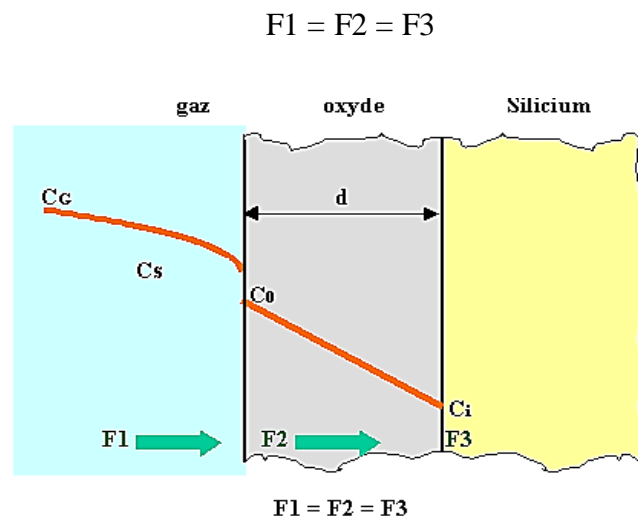


Figure II. 4.Modèle de base pour l'oxydation thermique. On met en œuvre les 3 flux de l'espèce oxydante en phase gazeuse, dans l'oxyde et à l'interface Si/SiO₂

(d'après B.E. Deal and A.S. Grove [13]).

F_1 : est le flux de l'élément oxydant en phase gazeuse.

On a donc une équation de diffusion type 1ère loi de Fick. En appelant C_G la concentration dans l'atmosphère, loin de la surface, et C_S , la concentration en surface

$$F_1 = h_G(C_G - C_S) \quad (II.3)$$

h_G est le coefficient de transfert de masse en phase gazeuse. On peut relier les concentrations C_G et C_S en fonction des pressions partielles en utilisant la loi des gaz parfaits :

$$C_G = \frac{P_G}{kT}, \quad C_S = \frac{P_S}{kT} \quad (II.4)$$

En utilisant la loi de Henry, on peut convertir la pression partielle en surface du cristal en une concentration équivalente à la surface mais du côté matériau solide.

$$C_0 = HP_S/C^* = HP_G \quad (II.5)$$

H est la constante de Henry et C^* est la concentration équivalente que l'on aurait dans le cristal pour une pression partielle dans le gaz. On peut ainsi écrire le flux F_1 :

$$F_1 = h(C^* - C_0) \quad (II.6)$$

h est le coefficient de transfert massique, avec

$$h = \frac{h_G}{HK} \quad (II.7)$$

F_2 est le flux de l'élément oxydant dans l'oxyde, qui obéit à la loi de Fick :

$$F_2 = -D \frac{\partial C}{\partial d} \Rightarrow F_2 = \frac{D(C_0 - C_1)}{d_0} \quad (II.8)$$

F_3 est le flux de réaction chimique à l'interface Si/SiO₂. Ce flux est proportionnel à la concentration de l'espèce oxydante au niveau de l'interface.

$$F_3 = k_s C_i \quad (II.9)$$

A partir de la relation $F_1 = F_2 = F_3$, on en déduit les coefficients C_i et C_0 :

$$C_i = \frac{C^*}{1 + \frac{k_S}{h} + \frac{k_S d_0}{D}} \quad (II. 10)$$

$$C_0 = \frac{\left(1 + \frac{k_S d_0}{D}\right) C^*}{1 + \frac{k_S}{h} + \frac{k_S d_0}{D}} \quad (II. 11)$$

A partir de ces équations, on peut maintenant évaluer la variation d'épaisseur d'oxyde, donc la croissance, à partir du flux F_3 . En appelant N_1 le nombre d'atomes oxydants par unité de volume,

$$N_1 \frac{\partial d_0}{\partial t} = F_3 = k_S \frac{C^*}{1 + \frac{k_S}{h} + \frac{k_S d_0}{D}} \quad (II. 12)$$

En supposant qu'au temps $t = 0$, l'épaisseur (initiale) de l'oxyde est d_i , la résolution de l'équation différentielle du premier ordre ci-dessus se fait simplement en passant le dénominateur du terme de droite au numérateur gauche. On obtient ainsi un élément en d_0 et un élément constant à intégrer en dd_0 . La solution se présente donc sous la forme :

$$d_0^2 + A d_0 = B(t + \tau) \quad (II. 13)$$

Avec

$$A + 2D \left(\frac{1}{k_S} + \frac{1}{h} \right) \quad B = \frac{2DC^*}{N_1} \quad \tau = \frac{d_i^2 + A d_i}{B}$$

On peut alors exprimer l'épaisseur de l'oxyde, d_0 , en fonction de A, B et τ

$$\frac{d_0}{A/2} = \sqrt{1 + \frac{t + \tau}{A^2/4B}} - 1 \quad (II. 14)$$

On peut simplifier l'expression de d_0 en regardant des situations limites :

♣ pour des temps importants, l'épaisseur varie en racine du temps, c'est-à-dire que la croissance sera de plus en plus lente. Il faudra donc jouer sur la valeur de B en fonction

de la température pour avoir des temps raisonnables d'oxydation (de quelques dizaines de minutes à quelques heures maximum).

$$t \gg \tau \quad d_0^2 = B \cdot t \quad d_0 = \sqrt{B \cdot t}$$

♣ pour des temps faibles, l'épaisseur est proportionnelle au temps. La condition est la suivante :

$$(t + \tau) \ll A^2/4B \quad d_0 = (B/A)(t + \tau) \quad d_0 = \frac{B}{A}(t + \tau) \frac{B}{A} = \left(\frac{k_s h}{k_s + h} \right) \frac{C^*}{N_1}$$

Les coefficients, A, B et τ sont donnés dans les tableaux qui suivent (d'après B.E. Deal and A.S. Grove [13]). Ils dépendent du type de l'oxydation, sèche ou humide, et fortement de la température.

Tableau II. 1. Constantes d'oxydation pour une oxydation humide du Silicium [13].

Température d'oxydation (°C)	A (μm)	B ($\mu\text{m}^2/\text{h}$)	B/A ($\mu\text{m}/\text{h}$)	τ (heures)
1200	0.050	0.72	14.40	0
1100	0.110	0.510	4.64	0
1000	0.226	0.287	1.27	0
920	0.500	0.203	0.406	0

Tableau II. 2. Constantes d'oxydation pour une oxydation sèche du Silicium [13].

Température d'oxydation °C	A (μm)	B ($\mu\text{m}^2/\text{h}$)	B/A ($\mu\text{m}/\text{h}$)	τ (heures)
1200	0.040	0.045	1.12	0.0019
1100	0.090	0.027	0.30	0.00693
1000	0.165	0.0117	0.071	0.029
920	0.235	0.0049	0.0208	0.098
800	0.370	0.0011	0.0030	0.687
700	0.00026	7.81

Les coefficients intervenant dans ces tableaux varient très fortement en fonction de la température. Comme dans le cas de la diffusion d'atomes dopants dans le cristal, la diffusion des éléments oxydants dans l'oxyde sera thermiquement activée suivant une loi d'Arrhénius.

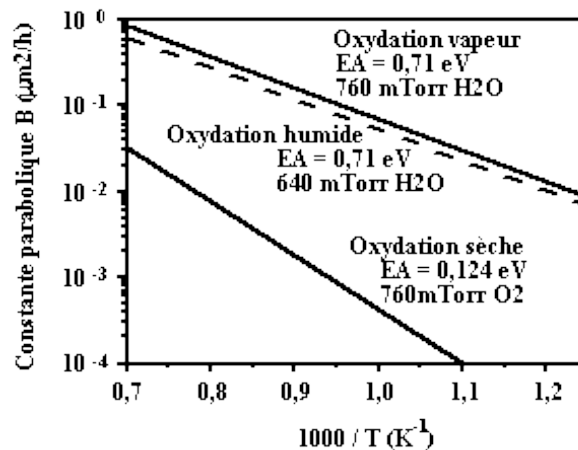


Figure II. 5. Effet de la température sur le coefficient d'oxydation parabolique dans les cas d'oxydation sèche, humide et vapeur. La variation suit la loi d'Arrhénius

(d'après B.E. Deal and A.S. Grove [13]).

Comme indiqué dans le modèle, pour des temps d'oxydation relativement faibles, la variation d'épaisseur en fonction du temps d'oxydation est pratiquement linéaire. Par ailleurs, pour des oxydations de faibles épaisseurs, on doit tenir compte de la présence de l'oxyde natif ce qui correspond à une ordonnée à l'origine non nulle sur la Figure II.6.

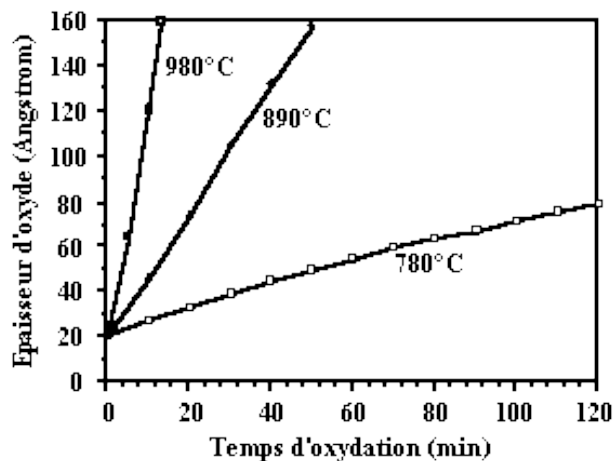


Figure II. 6. Épaisseur d'oxyde obtenu par oxydation sèche à 780, 890 et 980 °C. La variation est pratiquement linéaire pour les faibles temps d'oxydation [13].

La réaction d'oxydation à l'interface tient compte du nombre d'atomes disponibles pour la réaction chimique. Lorsque les plans sont plus denses, la vitesse d'oxydation est légèrement supérieure. C'est le cas de l'oxydation d'un substrat orienté (111) comparé à celui orienté (100).

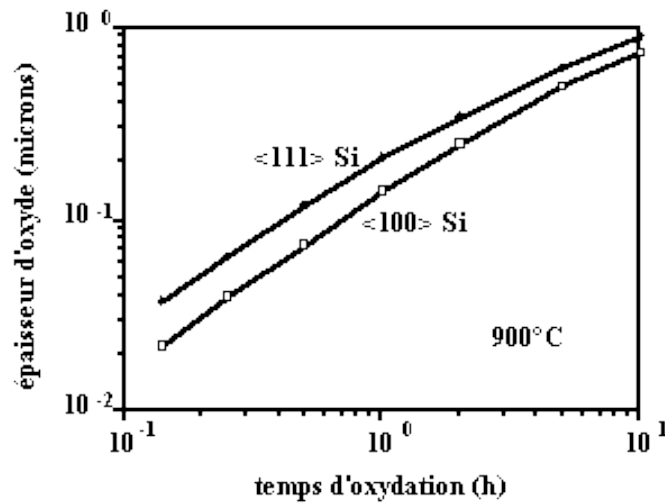


Figure II. 7. Effet de l'orientation cristalline sur la croissance d'oxyde. Le substrat orienté <111> a une vitesse d'oxydation supérieure (d'après B.E. Deal [14]).

IV. Redistribution de dopants en cours d'oxydation

Lors de l'oxydation de couches dopées, cette opération s'effectuant à haute température, les dopants se redistribuent dans le substrat. De plus, étant donné la consommation de Silicium lors de l'oxydation, une partie des atomes dopants se retrouvent dans l'oxyde. Mais les coefficients de diffusion des atomes dopants, à une température donnée, dans le Silicium et dans l'oxyde sont en général différents. Il se crée alors une discontinuité de concentration de dopant à l'interface Si/SiO₂.

- Le Phosphore étant moins mobile dans le SiO₂, il y a accumulation de phosphore dans le silicium près de l'interface. Par contre, la concentration dans l'oxyde est plus faible.
- C'est le phénomène inverse pour le Bore. Il y a appauvrissement en Bore du substrat de silicium près de l'interface, et la concentration dans l'oxyde est supérieure.

- Le rapport des coefficients de diffusion à l'interface s'appelle "coefficient de ségrégation". Ce coefficient dépend des éléments diffusants et des matériaux considérés.
- Ce phénomène de ségrégation de dopants sera bien sûr à prendre en compte dans la simulation technologique de l'oxydation.

Notons que les atomes dopants qui diffusent dans l'oxyde ne sont pas en général activés, ce qui signifie qu'ils ne créent pas de charges électriques dans cet oxyde et n'affectent pas en général les propriétés électriques telles que la tension de seuil d'un transistor MOS.

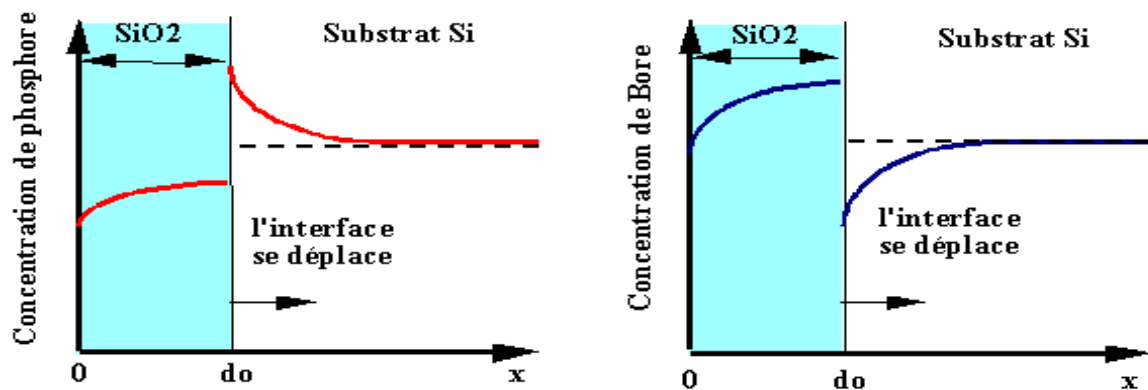


Figure II. 8. Redistribut ion des dopants dans une couche de silicium en cours d'oxydation.

L'interface du coté Silicium s'enrichit en Phosphore ou s'appauvrit en Bore

(d'après A.S. Grove, *et al* [15]).

V. Oxydation du silicium poreux

Plusieurs méthodes d'oxydation du silicium poreux existent pour stabiliser ces propriétés: l'oxydation anodique, thermique et thermique rapide.

V.1. L'oxydation anodique

se fait à l'aide du montage électrochimique servant à la formation du silicium poreux. La solution d'acide fluorhydrique est ici remplacée par une solution aqueuse de H₂SO₄ assurant la conductivité [16]. L'oxydation est contrôlée par la quantité de charge échangée Q . Concernant des échantillons de type p, une rupture des contacts électriques entre la couche poreuse et le silicium massif est observée pour une charge Q_0 . Une caractéristique principale de ce processus est de conserver en

partie la passivation initiale en hydrogène. L'analyse par spectroscopie infrarouge a révélé la présence de liaisons O-Si-H [17, 18].

V.2. L'oxydation thermique

Se fait à des températures voisines de 450°C sous atmosphère contrôlée [19]. Les premières études ont montré que l'oxyde formé est alors de mauvaise qualité. Il a alors été proposé de procéder à une préoxydation à une température de 300°C sous oxygène sec pendant une heure permettant la stabilisation de la structure de la couche [20].

La croissance d'une fine couche d'oxyde de silicium poreux d'un nanomètre environ d'épaisseur, prévient tout phénomène de recristallisation et de redistribution morphologique lors de recuits ultérieurs sous atmosphère oxydante ou neutre pour des températures allant jusqu'à 800°C. De plus, cette gaine d'oxyde constitue une couche de passivation autour du squelette de silicium. Les échantillons sont ensuite oxydés de nouveau à des températures comprises entre 400°C et 700°C. L'oxydation du silicium poreux est évaluée à partir de sa fraction oxydée ξ , définie comme étant le rapport entre le pourcentage atomique d'oxygène et celui du silicium (équation I.15).

$$\xi = \frac{\% O}{\% Si} \cdot 100 \quad (II.15)$$

Avec :

% O : le pourcentage atomique d'oxygène

% Si : le pourcentage atomique de silicium

V.3. L'oxydation rapide : RTO (Rapid Thermal Oxidation)

Les oxydes MOS dans les technologies de longueur de grille inférieure à 0,1 μ m sont de dimension nanométrique. La croissance peut donc être très rapide. Pour éviter toute rediffusion de dopant dans les couches déjà réalisées, la technique d'oxydation consiste à disposer dans un four à lampes halogènes les substrats et à les chauffer très rapidement en présence d'une atmosphère oxydante.

La durée de l'opération peut être inférieure à la minute. Un des avantages de cette technique est la possibilité de traitement plaque à plaque dans le cas des substrats de très grand diamètre. Il faut par contre parfaitement contrôler la montée en température des substrats afin d'éviter leur éclatement par gradient de contraintes thermiques. L'oxydation ne se fait que sur une seule face ce qui permet d'éviter le dépôt d'une couche protectrice ou des gravures postérieures.

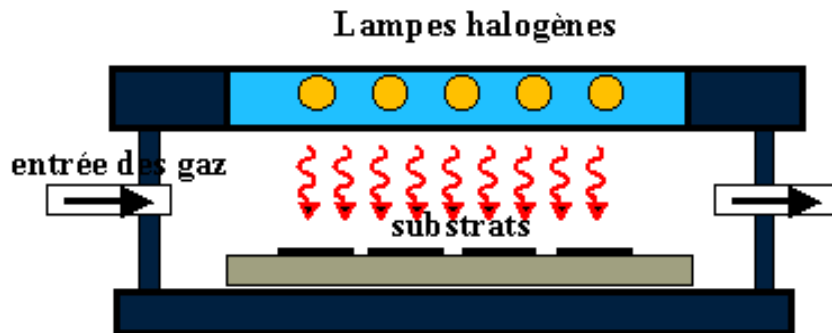


Figure II. 9. Réacteur d'oxydation thermique rapide dont le chauffage est obtenu par rayonnement de lampes halogènes. La durée de ces oxydations rapide est de l'ordre de la minute [13].

Conclusion

Les oxydes de silicium sont très utilisés dans la fabrication des circuits intégrés en raison de leurs bonnes propriétés. Pour une bonne utilisation de ces oxydes, il faut connaître les moindres paramètres tels que l'épaisseur, la température, l'indice optique, etc..... Cette cinétique diffère selon que l'oxyde est thermique ou chimique c'est à dire obtenu par dépôt. Elle dépend aussi de l'orientation du substrat ainsi que de la température de l'oxydation.

Le silicium poreux est un matériau ayant une surface spécifique très grande capable de se contaminer par l'air dès sa fabrication. Le silicium poreux est un matériau très fragile et l'oxydation a montré qu'une bonne stabilisation du matériau est possible. L'oxydation permet de passiver la surface des pores et ainsi de diminuer ses caractéristiques optiques, thermiques et augmenter ses caractéristiques mécaniques. Dans notre étude il nous a semblé nécessaire d'introduire une étude sur l'oxydation afin de mieux appréhender notre étude sur la variation de la permittivité diélectrique en fonction de la porosité et du degré d'oxydation

Bibliographie

- [01] S.M. Sze, "VLSI Technology", 2nd edition, McGraw-Hill International Editions, 1988.
- [02] Petrova E.A., Bogoslovskaya K.N., Balagurov L.A., KOCHORADZE G.I. Room temperature oxidation of porous silicon in air. Materials science and engineering B, pp. 152-156, 2000.
- [03] O'keeffe P., Aoyagi Y., Kato T., Morikawa T. Room-temperature back bond oxidation of the porous silicon surface by radical irradiation. Appl. Phys. Lett., 667, pp. 836-838, 1995.
- [04] Imai K. A new dielectric isolation method using porous silicon. Solid State Electron, 24, pp. 159-164, 1981.
- [05] Yon J.J., Barla K., Herino R., Bomchil G. The Kinetics and mechanism of oxide layer formation from porous silicon formed on p-Si substrates. JAP, vol. 62(3), pp. 1042-1048, 1987.
- [06] Murali V., Murarka P. Kinetics of ultrathin SiO₂ growth. J.A.P., 60, pp. 2106-2109, 1986.

- [07] Saghatelian A., Buriak J., Lin V.S.Y., Ghadiri M.R Transition metal mediated surface modification of porous silicon. *Tetrahedron*, 2001, 57, pp. 5131-5136.
- [08] Xu S., Pan C., Hu L., Zhang Y., Guo z., Li X., Zou H, Enzymatic reation of the immobilized enzyme on porous silicon studied by matrix assisted laser desorption/ionization-time of flight-mass spectrometry. *Electrophoresis*, 25, pp. 3669-3676, 2004.
- [09] Debarge L., Stoquert J.P., Slaoui A., Stalmans L., Poortmans J. Rapid thermal oxidation of porous silicon for surface passivation. *Materials Science in semiconductor processing*, 1, 281-285, 1998.
- [10] Nagata S., Matsushita S., Saito K., Ohshita Y., Maeda Y., Yamaguchi M., Ikhushima A.J. Silica waveguides fabricated by oxidation of selectively anodized porous silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 82, pp. 2559-2561, 2003.
- [11] Zangoie S., Bjorklun R., Arwin H. Protien adsorption in thermally oxidized porous silicon layers. *Thin Solid Films*, 313-314, pp. 825-830, 1998.
- [12] Gracium G., Bercu C., Fluerau M., Marica L., Bercu C., Dafinei C., Grecu V. An investigation of oxidized porous silicon by infrared spectroscopy. *Journal of molecular structure*, 410-411, pp. 129-132, 1997.
- [13] B.E. Deal and A.S. Grove, "General relationship for the thermal oxidation of silicon", *J. Appl. Physics*, vol. 36, 1965
- [14] B.E. Deal, Thermal oxidation kinetics of silicon in pyrogenic H₂O and 5% HCl/H₂O mixture, *J. Electrochem. Soc.* vol. 125, 1978
- [15] A.S. Grove, O. Leistiko, and C.T. Sah, "Redistribution of acceptor and donor impurities during thermal oxidation of silicon", *J. Appl. Phys.* vol.35, 1964.
- [16] A. Bsiesy, M. A. Hory, F. Gaspard, R. Hérino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain and J. C. Vial, On the origin of the electrically-induced spectral shift of porous silicon photo- and electro- luminescence, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 358, 619, 1995.
- [17] W. Theiss, P. Grosse, H. Münder, H. Lüth, R. Hérino and M. Ligeon, Chemical composition of porous silicon layers studied by IR spectroscopy, *Appl. Surf. Sc.* 63, 240, 1993.

- [18] M. A. Hory, R. Hérino, M. Ligeon, F. Muller, F. Gaspard, I. Mihalcescu and J.C. Vial, Fourier transform IR monitoring of porous silicon passivation during post-treatments such as anodic oxidation and contact with organic solvents, *Thin Solid Films* 255, 200, 1995.
- [19] G. Bomchil, R. Hérino and K. Barla, Formation and oxydation of porous silicon on insulator technologies, *MRS-Europe* , 463, 1985.
- [20] J. J. Yon, K. Barla, R. Herino, G. Bomchil, The kinetics an mechanism of oxide layer formation from porous silicon formed on p-Si substrates, *J. Appl. Phys.* , vol. 62, n°3, pp. 1042-1048, 1987.

Chapitre III

Outils de Prédiction de la Permittivité Diélectrique Effective

Introduction:

Le silicium poreux (PS) peut être considéré comme un cas particulier des matériaux composites constitué de réseaux de silicium et de pores et a une large gamme d'applications en raison de son pourcentage élevé d'atomes de surface. Traditionnellement, les méthodes de Maxwell-Garnett et Bruggeman sont souvent utilisées pour décrire la performance diélectrique d'un semi-conducteur à deux phases à partir de fonctions diélectriques des différents constituants.

La fonction diélectrique effective est souvent simulée en utilisant un mélange de ces deux modèles sur la base de l'hypothèse que toutes les inclusions de l'air sont identiquement noyées dans une matrice homogène de silicium sans interconnexion entre des cristallites. Les Approches de modélisation ignorent souvent l'effet de la surface / interface pendant la croissance ou des contraintes de liaison apparaissent.

Le silicium poreux s'oxyde dès son exposition à l'air libre tout de suite après sa formation et même dans l'électrolyte. L'expérience a montré que l'oxyde naturel sur la surface PS

affecte largement l'indice de réfraction du PS. Par conséquent, le PS doit être considéré comme un système à trois composants constitué de silicium, des pores et d'oxyde. Lugo et al [01] a décrit les propriétés diélectriques effectives de PS en utilisant la méthode des volumes et a identifié le rôle important de la couverture de la surface de SiO₂ dans la réponse diélectrique effective du PS.

Astrova et Tolmachev [02] a également étudié la relation entre l'indice de réfraction, la porosité et le contenu d'oxydation dans le cadre du système à trois composantes. Les deux modèles sont basés sur des approximations de Maxwell-Garnet et Bruggeman qui pourraient être trop idéal pour être adapté pour les propriétés diélectriques de PS avec une structure à trois composants. Dans ce chapitre nous présentons les différents modèles permettant la prédiction des propriétés diélectriques de PS en fonction de sa porosité et l'oxydation de surface qui sont ajustables dans l'expérience comme nous l'avons décrit dans le chapitre I et II après un aperçu sur la permittivité diélectrique.

I. Caractérisation diélectriques des isolants

La permittivité effective des milieux hétérogènes a été étudiée depuis le début du XIX^e siècle pour déterminer le comportement de poudre, mélange de substances et d'air. Ces recherches continuent de manière intense en vue de nouvelles applications technologiques. Le concept de la permittivité effective est pratiquement indispensable dans la modélisation des matériaux composites à basses fréquences [03].

I.1. Permittivité relative

Soit un condensateur plan à vide (ou à air):

Sa capacité est :

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{S}{e} \quad (III.1)$$

Où $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m est la permittivité absolue du vide (ou de l'air).

Si le même condensateur est rempli par un isolant, sa capacité devient :

$$C_0 = \varepsilon_r C_0 = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{S}{e} \quad (III.2)$$

La permittivité relative est définie par le rapport :

$$\varepsilon_r = \frac{C}{C_0} \quad (III.3)$$

La permittivité absolue est:

$$\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0 \quad (III.4)$$

- Pour l'air, les gaz et le vide, $\epsilon_r = 1$. Donc, $\epsilon = \epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} F/m$
- Pour tous les autres isolants, $\epsilon_r > 1$.

1.2. Rigidité diélectrique

Si on augmente la tension à laquelle est soumis un isolant au-delà d'une certaine valeur appelée tension de claquage, il apparaît un arc électrique dans l'isolant : courant intense traversant l'isolant en suivant un chemin formé par l'arc lui-même. Dans ce cas, l'isolant est percé : il y a rupture diélectrique ou claquage destruction de l'isolant, irréversible pour les isolants solides (carbonisation), réversible pour les isolants gazeux et liquides (recombinaison des ions avec des électrons).

Par rapport aux positions relatives de la direction du champ électrique et des surfaces principales de l'isolant, la rigidité diélectrique peut être transversale ou longitudinale.

La rigidité diélectrique dépend de:

- la fréquence, la forme et la durée d'application de la tension ;
- la température, la pression et l'humidité de l'atmosphère ;
- la présence d'impuretés dans l'isolant (bulles d'air, humidité, ...).

1.3. Circuit équivalent d'une isolation en courant alternatif

Un isolant placé entre deux conducteurs peut être modélisé de manière simplifiée par le circuit équivalent suivant:

C représente la capacité entre les deux conducteurs et la résistance R est la résistance d'isolement de l'isolant, elle est toujours $\geq 10^{12}$.

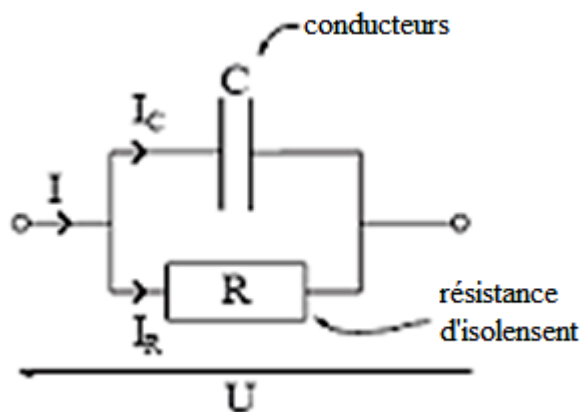


Figure III. 1. Circuit équivalent.

II. Développement de diélectrique à faible permittivité

Afin de diminuer le temps de propagation de l'information dans les interconnexions, des diélectriques à faible permittivité, ϵ_r , ont été développés pour remplacer l'oxyde de silicium, de permittivité supérieure à 4.0, dans les interconnexions intermédiaires et ainsi diminuer la capacité. Ces diélectriques sont regroupés sous le terme générique de diélectriques « low-k ».

Pour les derniers niveaux des interconnexions, un film d'oxyde de silicium est souvent utilisé comme diélectrique d'isolation, ce qui permet d'améliorer la fiabilité mécanique de l'ensemble de la structure [04,05].

La permittivité relative des diélectriques, ou constante diélectrique, est d'ailleurs notée k en microélectronique plutôt que ϵ_r . Elle est définie par

$$K = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (\text{III. 5})$$

Où, ϵ et ϵ_0 sont respectivement la permittivité du diélectrique et la permittivité du vide.

Les premiers films diélectriques « low-k » ont été intégrés dans les interconnexions à partir de 1997-1998, avec l'introduction des oxydes de silicium dopés au fluor, dont la constante diélectrique varie entre 3.2 et 3.4 [06]. Depuis, d'autres diélectriques ont été développés et intégrés, comme par exemple :

- des polymères organiques aromatiques, de constante diélectrique égale à 2.7 [07],
- des oxydes de silicium dopés au carbone, de constante diélectrique égale à 2.9, [08],
- des oxydes de silicium dopés au carbone poreux, de constante diélectrique inférieure à 2.5 [09].

Le [Tableau III.1](#) présente les valeurs des constantes diélectriques des films employés ou envisagés dans les technologies actuelles ou futures. La constante diélectrique effective correspond à la constante diélectrique totale après intégration des matériaux, calculée en tenant compte non seulement des caractéristiques du diélectrique interligne mais aussi de celles des barrières diélectriques.

Tableau III. 1. Valeur des constantes diélectriques employées ou envisagées pour les technologies actuelles et futures [10].

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

II.1. La diélectrique Low-k

Les caractéristiques requises pour un diélectrique interligne, devant être intégré dans une structure d'interconnexions, sont [11] :

- une faible permittivité,
- des propriétés thermomécaniques suffisantes et stables,
- une bonne adhérence avec les autres matériaux constituant les interconnexions,
- une bonne résistance aux procédés chimiques,
- une faible sensibilité à l'absorption d'humidité,- un faible coût.

II.2. Les différents films

Il existe ainsi différents types de diélectriques « low-k » [12] :

- les silsesquioxanes,
- les matériaux à base de silice,
- les polymères organiques.

Les silsesquioxanes sont des polymères hybrides, à la fois organiques et inorganiques. Ils sont formés à partir du réseau rigide de la molécule SiO_2 dans lequel des groupes organiques ou des pores sont introduits afin de diminuer la densité. Chaque atome de silicium est lié à un atome d'hydrogène, à un groupe alkyl ou phényl par exemple. Leur formule empirique est alors $(\text{SiO}_{3/2}\text{R}_{1/2})_n$. Leur permittivité varie généralement entre 2.5 et 3 [12].

Les matériaux à base de silice, SiO_2 , sont des matériaux pour lesquels une liaison Si-O a été remplacée par une liaison à plus faible polarisabilité, comme Si-F ou Si-H, afin de diminuer la constante diélectrique, ou encore par des liaisons Si- CH_3 . Le fluor et le carbone permettent d'augmenter les liaisons inter-atomiques ou « le volume libre », ce qui permet également de diminuer la valeur du constant diélectrique [12].

Les polymères organiques sont soit des polymères non polaires, constitués de molécules covalentes, principalement de liaisons C-C, soit des polymères polaires, contenant par exemple des liaisons C-F. Mais ces films ont généralement des coefficients de dilatation très élevés et des propriétés mécaniques très faibles [12].

Ces films peuvent être déposés par centrifugation ou par dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour « Chemical Vapor Deposition »). Les films poreux sont formés soit par construction directe d'un réseau poreux, par un procédé sol-gel ou par évaporation, soit indirectement, en déposant un film composite puis en retirant un des composants. Des nanoparticules sacrificielles (ou porogène), une phase instable thermiquement peuvent par exemple être incorporées lors d'un dépôt puis désorbées grâce à un recuit [12].

II.3. Comment diminuer la constante diélectrique ?

Pour trouver des matériaux dont la constante diélectrique est plus faible que celle de l'oxyde de silicium, les recherches se sont basées sur l'équation de Clausius-Mosotti [13]:

$$\frac{\rho_m}{3\epsilon_0} = \left(\sum_{i=1}^n N_i \alpha_i \right) = \frac{k-1}{k+2} \quad (\text{III. 6})$$

Avec ρ_m la densité du matériau, α la polarisabilité des atomes et N_i la densité atomique. Selon cette équation, deux leviers sont possibles pour avoir un nouveau matériau à faible k , il faut que :

- (1) La polarisabilité (α_i des atomes) du matériau soit faible [14],
- (2) ou la densité atomique ρ_m du matériau soit faible [15].
- (3) ou (1) et (2) satisfaits.

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

II.4. Introduction de la porosité dans le matériau

La constante diélectrique de l'air à température ambiante est 1,00054, par conséquent la constante diélectrique du matériau poreux peut être réduite en augmentant la porosité du film. Différentes méthodes peuvent être utilisées pour créer de grands vides ou pores dans le dioxyde de silicium. Une technologie d'isolation pour les applications de radiofréquence la base sur de Si poreux non oxydé a été récemment rapportée [16]. Cette étude examine toutes les questions importantes relatives à l'incorporation PS en utilisant la technologie intégration du silicium à très-grande échelle(VLSI), où PS est utilisé comme un matériau semi-isolant. Mesures en ligne en guide d'ondes Coplanaires (CPW) ont montré que la constante diélectrique relative du film PS diminue de 9 à 3 avec l'augmentation de la porosité de 24% à 78%.

L'effet de la présence de pores sur la constante diélectrique du matériau a été étudié par Clarke [17]. Il a montré que dans le cas où la constante diélectrique de pore (k_p) est inférieure à celle du matériau (k_M), le modèle de Maxwell-Garnett [18] peut être utilisé comme écrit dans cette équation :

$$\frac{k_{\text{eff}} - k_M}{k_{\text{eff}} + 2k_M} = f \frac{k_p - k_M}{k_p + 2k_M} \quad (\text{III. 7})$$

Dans ce modèle p et k_p représentent un pore et son constant diélectrique,

M et k_M est le matériau et sa constante diélectrique,

k_{eff} est la constante diélectrique effective du matériau poreux,

f le taux de porosité introduite.

On pose :

$$A = f \frac{k_p - k_M}{k_p + 2k_M} \quad (\text{III. 8})$$

On aura

$$k_e = k_M \left(\frac{1 + 2A}{1 - A} \right) \quad (\text{III. 9})$$

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

La Figure III.2 illustre la diminution de la constante diélectrique en fonction de porosité introduite de certains matériaux comme reportée dans le travail de Golden et al [17].

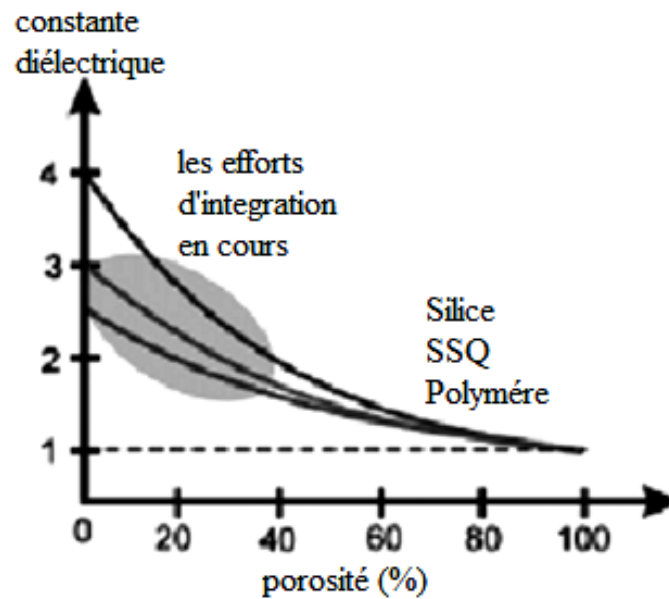


Figure III. 2. Evolution de la constante diélectrique du matériau en fonction de la porosité introduite [19].

En théorie, de nombreux modèles de prédiction de k effective des matériaux poreux tels que le modèle de Clausius-Mossotti et le modèle Bruggeman ont été proposées dans le passé. Une forme générale de la relation de Clausius-Mossotti pour estimer le constant diélectrique effectif des deux composants des matériaux est donnée comme suit :

$$\frac{\varepsilon_{eff} - 1}{\varepsilon_{eff} + 2} = f_1 \left(\frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \right) + f_2 \left(\frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2} \right) \quad (III. 10)$$

Où ε_{eff} est la constante diélectrique effective

f_1, f_2 sont des fractions volumiques de deux composants respectivement.

Le modèle de Bruggeman s'adapte également à deux composants et la constante diélectrique effective peut être exprimée comme suit :

$$f_1 \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_{eff}} \right) + f_2 \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_{eff}} \right) = 0 \quad (III. 11)$$

III. Modèles analytiques

De nombreux modèles analytiques permettent de calculer la permittivité diélectrique effective ϵ_{eff} de matériaux biphasés en fonction des permittivités diélectrique ϵ_1 et ϵ_2 des deux phases présentes et de leur diamètre respective N_1 et N_2 . Ils peuvent être appliqués aux cas des matériaux poreux.

Pour les modèles spécifiquement développés pour les matériaux poreux, on exprimera la permittivité diélectrique effective en fonction de N_1 , le diamètre de pores, ϵ_{si} et ϵ_{air} , les permittivités diélectriques du silicium et d'air.

En introduction nous développerons des modèles simples faisant l'hypothèse d'un flux de chaleur unidimensionnel, notamment les modèles séries et parallèles.

III.1. Modèles série et parallèle

Ces modèles représentés sur la [Figure III.3](#) sont établis à partir d'analogies avec les capacités électriques. Lorsque des couches de matériaux sont empilées perpendiculairement ou parallèlement au flux de chaleur, la permittivité diélectrique équivalente peut être déterminée respectivement par les équations [III.12](#) (modèle série) et [III.13](#) (modèle parallèle)



Figure III. 3. Représentation des modèles série et parallèle. (a) Modèle série, (b) modèle parallèle. [20]

$$\frac{1}{C_{eff}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}$$

$$\frac{1}{\epsilon_{eff} \cdot N} = \frac{1}{\epsilon_1 \cdot N_1} + \frac{1}{\epsilon_2 \cdot N_2} \quad (III. 12)$$

$$C_{eff} = C_1 + C_2$$

$$\epsilon_{eff} \cdot N = \epsilon_1 \cdot N_1 + \epsilon_2 \cdot N_2 \quad (III.13)$$

Ces modèles donnent les bornes, supérieure et inférieure, de la permittivité diélectrique d'un matériau biphasé quelconque.

III.2. Bornes de Crane et Vachon

Ce modèle est basé sur le modèle serie et parallele représentant un modele composite ayant été utilisé dans la détermination des propriétés mécaniques et thermiques [21]

Ce modèle permet d'affiner les bornes supérieures et inférieures de la permittivité diélectrique apparente en découpant la géométrie en tranches assemblées en séries ou en parallèles, comme il est montré dans la Figure III.4.

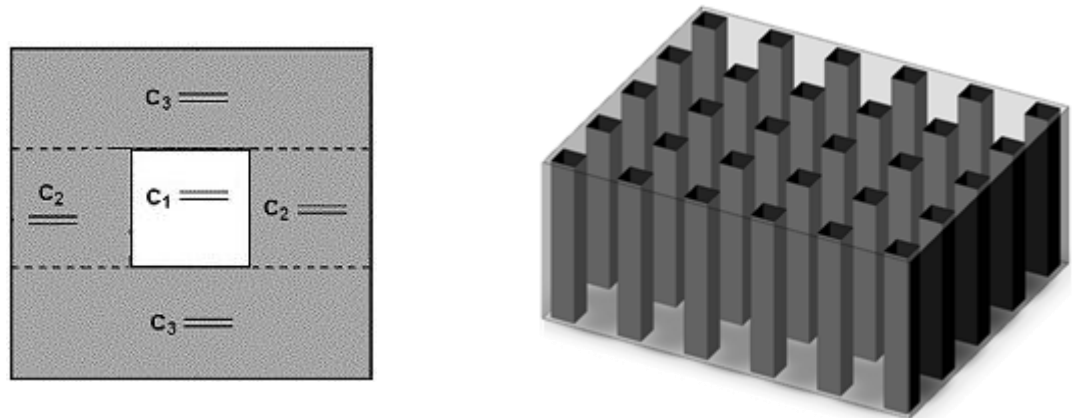


Figure III. 4. Découpage du modèle.

III.3. Modèle de Rayleigh

Rayleigh [22,23] s'appuie sur les mêmes hypothèses que Maxwell. Il considère le cas d'un arrangement cubique périodique de sphères de même diamètre. Ce modèle considère un réseau de cylindres entourés de la phase solide comme le montre la Figure III.5.

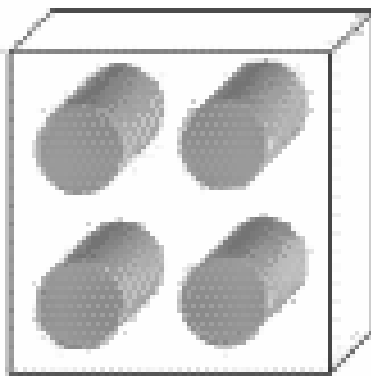


Figure III. 5. Modèle de Rayleigh.

III.4. Modèle de Maxwell:

La théorie de Maxwell-Garnett [24] permet de calculer le constant diélectrique moyen d'un milieu diélectrique dans lequel sont dispersées plusieurs particules métalliques. C'est une théorie de type champ moyen qui permet d'avoir une très bonne approximation de la constante diélectrique de ce film lorsque la fraction volumique occupée par les nanoparticules n'est pas trop élevée.

A l'aide de la notion de fonction diélectrique effective, on peut décrire, d'un point de vue macroscopique, les propriétés optiques d'un milieu hétérogène constitué de plusieurs matériaux en assimilant ce milieu à un milieu homogène aux propriétés identiques. Une telle modélisation nécessite que la taille des particules métalliques aléatoirement réparties dans la matrice diélectrique soit petite par rapport à la longueur d'onde de la lumière incidente de sorte que l'approximation dipolaire et l'approximation quasi-statique soient satisfaites.

La formule de Maxwell-Garnett, reliant la fonction diélectrique effective ϵ_{eff} du milieu composite, considéré dans son ensemble, aux fonctions diélectriques de ses constituants formés d'une matrice (ϵ_m), supposée continue, dans laquelle sont immergées des particules métalliques sphériques (ϵ), est la suivante :

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_{Si}}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_{Si}} = q \frac{\epsilon_{air} - \epsilon_{Si}}{\epsilon_{air} + 2\epsilon_{Si}} \quad (\text{III. 14})$$

Lorsque la fraction volumique q de métal dans le milieu composite est faible ($q \ll 1$), la fonction diélectrique effective peut être déduite de la relation précédente, au moyen d'une approximation au premier ordre en q :

$$\epsilon_{eff} \approx \epsilon_{Si} + 3q\epsilon_{Si} \frac{\epsilon_{air} - \epsilon_{Si}}{\epsilon_{air} + 2\epsilon_{Si}} \quad (\text{III. 15})$$

Le modèle de Maxwell [22] peut être représenté par la [Figure III.6](#).

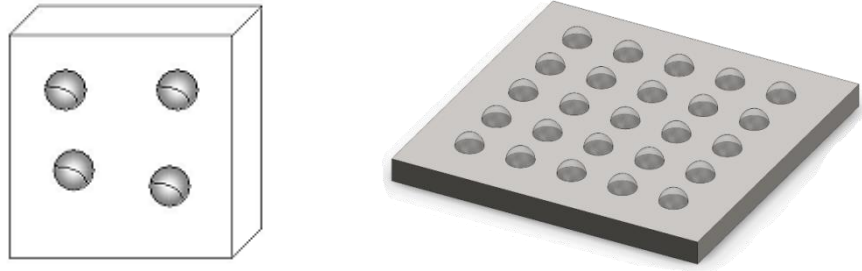


Figure III. 6.Model de Maxwell.

Shivola *et al* [3] ont proposé une relation permettant de calculer la permittivité effective des milieux avec des inclusions sphériques et ellipsoïdales constituées de N couches. Cette relation est une fonction des permittivités des matériaux constituants et de leurs fractions volumiques.

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_{si}}{\varepsilon_{eff} - 2\varepsilon_{si}} = q \frac{(\varepsilon_{SiO_2} - \varepsilon_{Si}) + (2\varepsilon_{SiO_2} + \varepsilon_{Si}) \frac{(\varepsilon_{air} - \varepsilon_{SiO_2})a_2^3/a_1^3}{(2\varepsilon_{air} + \varepsilon_{SiO_2})}}{(\varepsilon_{SiO_2} + 2\varepsilon_{Si}) + 2(\varepsilon_{SiO_2} - \varepsilon_{Si}) \frac{(\varepsilon_{air} - \varepsilon_{SiO_2})a_2^3/a_1^3}{(2\varepsilon_{air} + \varepsilon_{SiO_2})}} \quad (III.16)$$

Nous pouvons représenter le modèle de Maxwell pour 3 composantes, pour le silicium oxydé par la [Figure III.7](#).

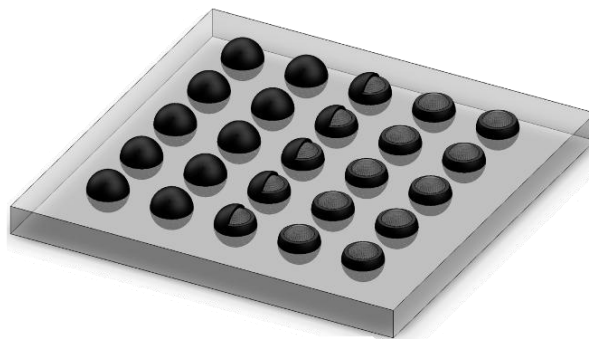


Figure III. 7. Modèle de Maxwell pour 3 composantes (Si+SiO₂+air).

III.5. Modèle de Hashin et Shtrikman

Problème central dans l'étude des matériaux composites est de caractériser les propriétés effectives d'un composite à base de la microstructure observée des phases constitutives. Les propriétés efficaces toute fois, dépendra de la microstructure détaillée, et de trouver les propriétés effectives d'un composite exige des solutions à des équations aux dérivées partielles qui sont généralement peu pratique pour des microstructures réalistes. Ce problème peut être résolu par une méthode classique de premiers découplant microstructure indépendants limites et construire des microstructures pour les composites. Les limites les plus connus rigoureuses sont obtenues par Hashin-Shtrikman limites dans les années 1960 [24]. La méthode variation elle utilisée est basée sur la résolution d'un problème d'inclusions noyées dans une matrice homogène. De telles sphères peuvent remplir tout l'espace. Leur distribution spatiale est parfaitement aléatoire et leur diamètre peut atteindre des valeurs infinitésimales [Figure III.8](#).

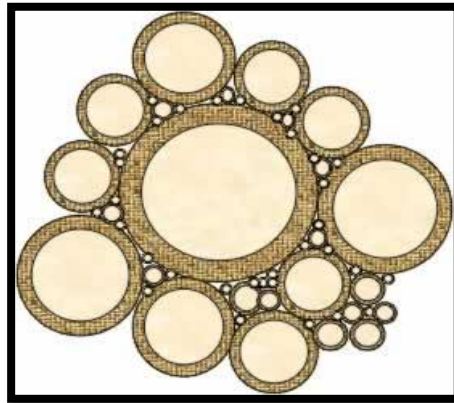


Figure III. 8.Construction de Hashin constitué par trois phases [24].

Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons présentés les différents modèles analytiques pour prédire la permittivité diélectrique. Ces modèles peuvent être utilisés en considérant le matériau comme une matrice homogène et des inclusions. Dans notre cas il s'agit d'une matrice de silicium et de pores remplis d'air constituant un modèle à deux phases ou bien à trois phases pour le cas du silicium oxydé. La modélisation de géométries complexes en trois dimensions est aujourd'hui envisageable grâce au progrès informatique, dans ce qui suit nous allons étudier différents modèles en utilisant le code MATLAB et modéliser notre matériau en faisant varier la porosité et le degré d'oxydation.

Bibliographie

- [01] J.E.Lugo, H.A. Lopez, S.Chan, P.M.Fauchet, J. Appl.Phys. 91, 4966, 2002.
- [02] E.V. Astrova, V.A Tolmachev, Effective refractive index and composition of oxidized porous silicon films, Material Science and Engineering B69-70, 142-148, 2000.
- [03] Sabina Orłowska, Conception et prédiction des caractéristiques diélectriques des matériaux composites a deux et trois phases par la modélisation et la validation expérimentale, l'Ecole doctorale électronique, électrotechnique, automatique de Lyon, Soutenue le 31 Janvier 2003.
- [04] Goldberg, L. Mercado, S. Filipiak, S. Crown, International Interconnect Technology Conference, 2002.
- [05] K. Goldberg, V.S. Wang, Compatibilities of dielectrics Films, Interlayer Dielectrics for Semiconductor Technologies, Elsevier, Academic Press, 77 - 119,2003.
- [06] Zorich, Advanced Technology Report: Copper Interconnect and Low-k Dielectric Technologies, Integrated Circuit Engineering Corporation, 2001.
- [07] .Fayolle, G. Passemard, M. Assous, D. Louis, A. Beverina, Y. Gobil, J.Cluzel, L. Arnaud, Microelectronic Engineering 60, 119 - 124, 2002.

- [08] . Fayolle, J. Torres, G. Passemard, F. Fusalba, G. Fanget, D. Louis, . Assous, O. Louveau, M. Rivoire, K. Haxaire, M. Mourier, S. Maitrejean, P. Besson, L. Broussous, L. Arnaud, H. Feldis, *Microelectronic Engineering* 64, 35 - 42, 2002.
- [09] L. Chapelon, V. Arnal, M. Broekaart, L.G. Gosset, J. Vitiello, J. Torres, *Microelectronic Engineering* 76, 1 - 7, 2004.
- [10] Semiconductor Industry Association, *International Technology Roadmap for Semiconductors*, 2004.
- [11] S. Ho, J. Liu, M. Morgen, M. Kiene, J.-H. Zhao, *Characterization of low dielectric constant materials, Interlayer Dielectrics for Semiconductor Technologies*, Elsevier, Academic Press, 37 - 76, 2003.
- [12] Maex, M.R. Baklanov, D. Shamiryan, F. Lacopi, S.H. Brongersma, Z.S. Yanovitskaya, *Journal of Applied Physics* 93 (11), 8793 - 8841, 2003.
- [13] Y. Kim, M. S. Hwang, Y. K. Kim, H. J. Kim, Y. Lee *J of Applied Phy* 90, 2469, 2001.
- [14] P. K. Rahmoun , A. Iost , V. Keryvin c, G. Guillemot , N.E. Chabane Sari, A multilayer model for describing hardness variations of aged porous silicon low-dielectric-constant thin films, *Thin Solid Films* 518 ,213–221,2009.
- [15] Jain, S. Rogojevic, S. Ponoth, N. Agarwal, I. Matthew, W. N. Gill, P. Persans, M. Tomozawa, J.L. Plawsky, E. Simonyi, *Thin solid Film* 398&399, 513,2001.
- [16] Rahmoun,C.Mathieu, N.E. Chabane Sari, Study on the thermal conductivity of porous silicon oxidized and unoxidized. Multiphase interpretation, on the proceeding of the 15th International meeting on Thermal Sciences Tlemcen 24-26 Septembre 2011.
- [17] Clarke, Formerly the Microelectronics Divison of Millipore Corporation, www.mykrolis.com.
- [18] Y. Kim, M. S. Hwang, Y. K. Kim, H. J. Kim, Y. Lee *J of Applied Phy* 90, 2469, 2001.
- [19] Abdelkrim Naas, Etude de l'oxyde de silicium implante krypton ou xenon évolution de la constante diélectrique, Ecole doctorale sciences et technologies laboratoire: Cemhti, soutenue le : 10 décembre 2010.

- Benoit Naitali, Elaboration, caractérisation et modélisation de matériaux poreux.
- [20] Influence de la structure poreuse sur la conductivité thermique effective, Ecole doctorale : Science-technologie-santé, soutenue le 24 Novembre 2005.
- L.K.Pan, Chang Q. Sun, C. M. Li, Estimating the extent of surface oxidation by measuring the porosity dependent dielectrics of oxygenated porous silicon, applied surface science 240, ,19-23, 2005
- [21]
- Khab Hayet, Etude du comportement hygrothermique d'éléments de construction. Application aux toitures, Magistère en physique énergétique université Mentouri de Constantine, Soutenue en 2007.
- [22]
- [23] <file:///C:/Documents%20and%20Settings/Administrateur/Bureau/les%20document%20de%20tout/souhila%20M2/Liping%20Liu's%20Group.htm>
- [24] http://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89ponge_de_Menger

Chapitre IV

***Modélisation, Résultats et
Discussions*****Introduction:**

Dans ce chapitre nous allons valider les différents modèles présentés dans le chapitre précédent et proposer des modifications comme des pores cylindriques et hexagonaux. Dans le modèle de Menger- Eponge nous allons compliquer le problème et proposons de déterminer la permittivité diélectrique et l'indice de réfraction pour n étapes.

Nous appliquons ces modèles pour différents cas du silicium poreux : cas du silicium poreux oxydé (oxyde, air et silicium) et non oxydé (silicium et air) en faisant varier le degré d'oxydation et le pourcentage de porosité. Le cas de l'oxydation totale est aussi étudié. Des résultats expérimentaux de la littérature viennent valider nos résultats.

I. Modèle de deux composants

La constante diélectrique effective, ϵ_{eff} , décrit la réponse de la polarisation des questions à un champ électrique appliqué à l'extérieur, et par conséquent, peuvent être dérivées par le C_{eff} capacité des condensateurs en parallèle ou en série : $\epsilon_{\text{eff}} = C_{\text{eff}} l/A$.

A et l sont la zone de la plaque et la distance entre deux plaques de condensateur, respectivement.

I.1. Les modèles séries-parallèles

Les modèles simplifiés parallèle et série que nous avons reporté dans le chapitre précédent comme illustré sur la [figure IV.1.a](#), représentent deux valeurs extrêmes de ϵ_{eff} avec des structures géométriques très spéciales de la distribution des pores. Ils représentent les bornes inférieures supérieures [1]

Une structure idéale de PS doit être composée d'inclusions d'air identiques dans une matrice homogène de silicium ([Figure IV.1.b](#)), qui est un mélange de condensateurs en série et en parallèle. Il s'agit d'un modèle composite que nous appelons modèle série-parallèle.

La [figure IV.1\(b\)](#) montre la vue de dessus de la structure cellulaire cuboïdes du silicium poreux sur la base du modèle proposé série-parallèle [1,2] en supposant le SP comme un milieu biphase composé d'inclusions d'air identiques placés uniformément à l'intérieur d'une matrice silicium homogène.

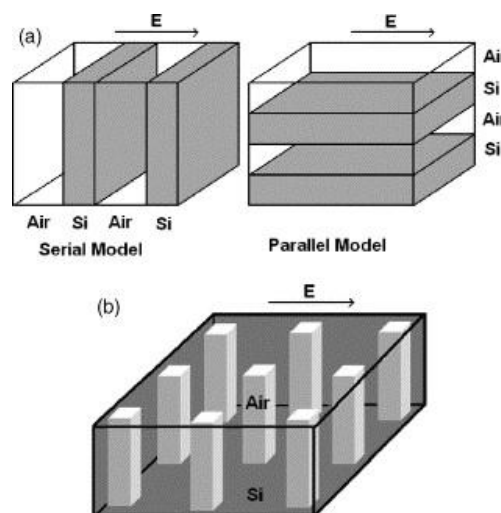


Figure IV. 1. (a) Modèles série et parallèle du SP constitué de vide et de silicium et (b) modèle série-parallèle

Conclusion

L'ensemble des méthodes analytiques de la caractérisation de la permittivité diélectrique qui sont présentées dans ce chapitre, permet de vérifier les résultats expérimentaux de la littérature.

Le développement de ces modèles mené à évaluer l'importance de certains paramètres sur la permittivité diélectrique effective tels que l'organisation de la structure poreuse, la forme et la taille des pores, le degré d'oxydation.

L'étude détaillée de plusieurs modèles, série-parallèle, Rayleigh et Modèle de n étage pour plusieurs cas du silicium poreux oxydé et non oxydé a permis de vérifier la prédiction de la permittivité diélectrique et de pouvoir comparer entre les différents cas et essayer de trouver quel modèle donne la meilleure prédiction et dans quel cas.

Bibliographie

- [1] K. Rahmoun, Z. Fekih, F.Z. Otmani, C. Mathieu, N.E. Chabane Sari, Elastic properties of nanomaterials based on porous silicon, *Phys. Chem. News* 41 , 61-65, (2008)
- [2] X. Xiao, S. Reinhard, G. Ruan, R. Song, T. Otta, T. Gessner, Modelling and simulation for dielectric constant of aerogel, *Microelectron. Eng.* 54, 295, (2000).
- [3] A. Lagoubi, Thèse de Doctorat, Univ. Paris XI, Centre Orsay, (1993).
- [4] E.A. Ponomarev, S. Bastide, Q.N. Lê, D. Sarti, C. Lévy-Clément, Proc. 14th EPSE, Barcelona, Spain, H.S Stephens ans Ass. Publishers, Bedford, U.K. 732, (1997).
- [5] S. Labbé-Lavigne, S. Barret, F. Garet, L. Duvillaret, J.L. Coutaz, *J. Appl. Phys.* 83, 6007, (1998).

- [6] J.E.Lugo, H.A. Lopez, S. Chan, P.M. Fauchet, J. Appl. Phys. 914966, (2002).
- [7] L.K.Pan, Chang Q.Sun, C.M.Li, Estimating the extent of surface oxidation by measuring the porosity dependent dielectrics of oxygenated porous silicon, Applied Surface science 240 , 19-23 (2005)
- [8] P.A. Badoz, D. Bensahel, G. Bomchil, F. Ferrieu, A. Mater. Res. Sco. Symp. Proc. 283, 97, (1993).
- [9] M. Adam, Z.J. Horvath, I. Barsony, L. Szolgyemy, E. Vazsonyi, V.V. Tuyen, Thin Solid Films 255, 266, (1995).

Conclusion Générale

La nano-micro-structuration du silicium poreux lui confère des propriétés morphologiques et physicochimiques qui élargissent les domaines d'utilisation et d'application du silicium. Le développement récent des micro-technologies a été un des principaux moteurs de l'essor de ce matériau poreux dans des secteurs aussi variés que l'optique, l'électronique et l'analyse biochimique.

En faisant varier les paramètres de fabrication de silicium poreux, il est possible d'obtenir un silicium poreux de caractéristiques morphologiques différentes. Ces caractéristiques sont étroitement liées à celles des pores qui sont : le type(ou forme), la taille(ou diamètre), le volume(ou porosité).

La porosité, puisqu'elle est directement liée à la nanostructure du matériau, est le principal paramètre agissant sur la conductivité diélectrique et par suite l'indice de réfraction.. D'après les résultats obtenus, on constate que la permittivité diélectrique décroît lorsque la porosité augmente.

Les résultats de cette étude constituent un apport important pour l'enrichissement des connaissances et des travaux de recherche sur la modélisation de la permittivité diélectrique d'un silicium poreux oxydé et non oxydé.

Ce sont les performances diélectriques aux panneaux photovoltaïques qui déterminent leurs avantages et leurs fiabilités pour la satisfaction des besoins en matière d'énergie. Elles permettent d'assurer leurs applications dans des conditions de fonctionnement dictées par la nature.

Les résultats numériques obtenus par la présente étude ont été validés et présentés pour analyser le comportement du silicium poreux oxydé ou et/ non oxydé par des modèles analytiques en série parallèle, Maxwell et Rayleigh dans un échantillon modélisé sous forme rectangulaire avec des pores uniformément répartis d'un silicium oxydé et non oxydé.

Les résultats simulés avec un langage MATLAB sont en accord avec les modèles analytiques présentés dans ce travail. D'autre part, l'oxydation des couches de silicium poreux participe activement à faire chuter la permittivité diélectrique du matériau en créant une gaine d'oxyde autour de chaque colonne de silicium. On retiendra alors qu'une partie du silicium monocristallin est remplacé par de l'oxyde de silicium plus isolant. Nous avons vérifié par ces modèles que, pour un silicium non oxydé la permittivité diélectrique est très élevée, par rapport à un silicium totalement oxydé, elles seront inférieures.

- Autrement dit qu'il existe une proportionnalité inverse entre permittivité effective et la porosité du silicium oxydé et ou/ non oxydé dans chaque géométrie étudié différemment.
- Pour ce type de système, notre étude nous a permis de déterminer le meilleur modèle analytique étudié ainsi que les paramètres optique, d'autres modèles sont encore à étudier .
- Fournir des renseignements sur l'importance, la géométrie et la disposition des pores fera partie des principaux axes des travaux futurs.
- La suite de ce travail de mémoire sera dirigée vers les études de modélisation et la simulation à faire varier les dimensions des pores par rapport à la porosité et le degré d'oxydation du silicium et étudier avec détail l'effet de la morphologie sur les différents modèles.
- La réalisation expérimentale est la clé pour la validation de tous les modèles analytiques.

TABLE DES MATIÈRES

<i>Introduction Générale</i>	1
<i>Chapitre I Etude Bibliographique</i>	
Introduction	1
I. Le matériau : silicium poreux	5
II. Méthodes d'élaboration du silicium poreux	6
II.1. Méthode d'élaboration sèche par « Spark processing »	7
II.2 .Méthodes d'élaboration humide	8
II.2.1. Dissolution chimique ou « stain etching »	8
II.2.2. Chimie de dissolution	9
II.2.3. Les conditions d'anodisation	10
a. Influence de la densité de courant et du temps d'anodisation.....	10
b. Influence de la concentration de la solution d'HF	11
c. Influence de la nature du substrat.....	11
II.2.4. Formation des pores	12
III. Caractéristique des couches poreuses	12
III.1. L'épaisseur	13
III.2. La porosité	14
III.3. La morphologie	16
III.4. La distribution de la taille des pores	18
III.5. La surface spécifique.....	19
IV. Propriétés chimiques : Passivation du silicium poreux.....	19
V. Propriétés optiques	20
Conclusion.....	21
Bibliographie.....	22

Chapitre II Oxydation du Silicium poreux

Introduction.....	26
I. Principe de l'oxydation.....	27
II.L'oxydation chimique du silicium poreux.....	30
III.Modélisation de l'oxydation.....	31
IV.Redistribution de dopants en cours d'oxydation.....	36
V.Oxydation du silicium poreux.....	37
V.1. L'oxydation anodique	37
V.2. L'oxydation thermique.....	38
V.3. L'oxydation rapide : RTO (Rapid Thermal Oxidation)	38
Conclusion.....	40
Bibliographie.....	41

Chapitre III Outils de Prédiction de la Permittivité Diélectrique Effective

Introduction	44
I.Caractérisation diélectriques des isolants.....	45
I.1.Permittivité relative.....	45
I.2.Rigidité diélectrique	46
I.3. Circuit équivalent d'une isolation en courant alternatif.....	46
II.Développement de diélectrique à faible permittivité.....	47
II.1. La diélectrique Low-k	48
II.2.Les différents films.....	48
II.3. Comment diminuer la constante diélectrique ?	49
II.4. Introduction de la porosité dans le matériau.....	50
III.Modèles analytiques.....	52

III.1.Modèles série et parallèle	52
III.2.Bornes de Crane et Vachon	53
III.3. Modèle de Rayleigh	53
III.4. Modèle de Maxwell:	54
III.5. Modèle de Hashin et Shtrikman	56
Conclusion.....	57
Bibliographique.....	58

Chapitre IV Modélisation, Résultats et Discussions

Introduction	61
I.Modèle de deux composants.....	62
I.1. Les modèles séries-parallèles	62
I.1.1 Modèle à deux phases cas du silicium poreux non oxydé (Silicium +air)	Erreur ! Signet non défini.
I.2. Modèle de Rayleigh	Erreur ! Signet non défini.
I.2. 1. Surface des pores circulaire.....	Erreur ! Signet non défini.
I.2. 2. Surface des pores hexagonale	Erreur ! Signet non défini.
I.Modèle de trois-composantes.....	Erreur ! Signet non défini.
II.1. Série-parallèle.....	Erreur ! Signet non défini.
II.2. Modèle de Rayleigh.....	Erreur ! Signet non défini.
II.Modèle de n étage	Erreur ! Signet non défini.
III.1. Le premier modèle pour n=2.....	Erreur ! Signet non défini.
III.1.1. Silicium poreux non oxydé (Si+air)	Erreur ! Signet non défini.

III.1.2. Silicium poreux totalement oxydé ($\text{SiO}_2 + \text{air}$) :	Erreur ! Signet non défini.
III.1.3. Silicium poreux oxydé ($\text{SiO}_2 + \text{Si} + \text{air}$)	Erreur ! Signet non défini.
III.2. Le deuxième modèle pour $n=3$	Erreur ! Signet non défini.
III.2.1. Silicium poreux non oxydé ($\text{Si} + \text{air}$)	Erreur ! Signet non défini.
III.2.2. Silicium poreux totalement oxydé ($\text{SiO}_2 + \text{air}$)	Erreur ! Signet non défini.
III.2.3. Silicium poreux oxydé ($\text{SiO}_2 + \text{Si} + \text{air}$)	Erreur ! Signet non défini.
Conclusion	104
Bibliographie	105
<i>Conclusion Générale</i>	107

Liste Des Figures

Figure I. 1. Maille élémentaire du réseau cristallin du silicium.....	5
Figure I. 2. Schéma de la technique de préparation « spark-processing » [14].	7
Figure I. 3. (a) dissolution chimique, (b) anodisation sans contact [14].....	8
Figure I. 4. Mécanisme de formation du silicium poreux proposé par Lehmann et Gösele [20].....	10
Figure I. 5. Influence du temps d'anodisation sur l'épaisseur de la couche de Si poreux ..	11
Figure I. 6. Influence de la concentration de la solution d'HF sur la morphologie du Si poreux (a) et de la nature du substrat (b) [23].....	12
Figure I. 7. Variation de l'épaisseur de la couche de silicium poreux avec le temps d'anodisation pour substrats de type p (1Ωcm) (a) , et type p ⁺ (b). Les conditions d'anodisation sont indiquées dans les figures [25].....	13
Figure I. 8. Variation de la porosité avec la densité de courant appliqué pour deux types différents de substrats : type p (a) et type p ⁺ (b) [25].	15
Figure I. 9. Variation de la porosité en fonction de la densité de courant pour deux épaisseurs différentes (1 μm et 10 μm) de la couche. Concentration d'HF = 35 %. Substrat de type p (1Ω·cm) [25].....	15
Figure I. 10. Images par microscopie électronique à transmission à haute résolution de quatre échantillons de silicium poreux: (a) type p, (b) type n, (c) type p ⁺ , (d) type n ⁺ [28].	17
Figure I. 11. (a) Spectres Raman d'échantillons de silicium poreux réalisés sur des substrats de résistivités différentes et de même porosité. (b) Spectres BET d'échantillons formés sur substrats p faiblement (B) et fortement (A) dopés [30].	18
Figure I. 12. Evolution de la surface spécifique en fonction de la porosité pour deux échantillons ayant la même épaisseur (1 μm) et une porosité initiale différente [25].	19
Figure II. 1. Oxydation du Silicium. Une partie du substrat a été consommée lors de l'oxydation (d'après S.M. Sze [01]).	28
Figure II. 2. Effet d'une oxydation localisée du Silicium.	29

Figure II. 3.Oxydation thermique avec de l'oxygène ou de la vapeur d'eau. On peut aussi fabriquer la vapeur d'eau à partir d'une torche à hydrogène brûlant en présence d'oxygène (oxydation vapeur ; $O_2 + 2 H_2 \rightarrow 2 H_2O$) [01].	29
Figure II. 4.Modèle de base pour l'oxydation thermique. On met en œuvre les 3 flux de l'espèce oxydante en phase gazeuse, dans l'oxyde et à l'interface Si/SiO ₂	31
Figure II. 5.Effet de la température sur le coefficient d'oxydation parabolique dans les cas d'oxydation sèche, humide et vapeur. La variation suit la loi d'Arrhénius	35
Figure II. 6.Epaisseur d'oxyde obtenu par oxydation sèche à 780, 890 et 980 °C. La variation est pratiquement linéaire pour les faibles temps d'oxydation [13].	35
Figure II. 7.Effet de l'orientation cristalline sur la croissance d'oxyde. Le substrat orienté <111> a une vitesse d'oxydation supérieure (d'après B.E. Deal [14]).	36
Figure II. 8.Redistribution des dopants dans une couche de silicium en cours d'oxydation. L'interface du côté Silicium s'enrichit en Phosphore ou s'appauvrit en Bore	37
Figure II. 9.Réacteur d'oxydation thermique rapide dont le chauffage est obtenu par rayonnement de lampes halogènes. La durée de ces oxydations rapide est de l'ordre de la minute [13].	39
Figure III. 1. Circuit équivalent.	46
Figure III. 2.Evolution de la constante diélectrique du matériau en fonction de la porosité introduite [19].	51
Figure III. 3.Représentation des modèles série et parallèle. (a)Modèle série, (b) modèle parallèle. [20]	52
Figure III. 4.Découpage du modèle.	53
Figure III. 5. Modèle de Rayleigh.	53
Figure III. 6.Model de Maxwell.	55
Figure III. 7. Modèle de Maxwell pour 3 composantes (Si+SiO ₂ +air).	55
Figure III. 8.Construction de Hashin constitué par trois phases [24].	56
Figure IV. 1. (a) Modèles série et parallèle du SP constitué de vide et de silicium et (b) modèle série-parallèle	62
Figure IV. 2.Permittivité diélectrique du silicium poreux en fonction de la porosité (modèle série -parallèle).	Erreur ! Signet non défini.
Figure IV. 3.Vue de dessus de la structure cellulaire série-parallèle (SiO ₂ +air).	Erreur ! Signet non défini.

Figure IV. 4. Variation de la permittivité diélectrique du silicium poreux oxydé en fonction de la porosité (SiO_2 +air), modèle série –parallèle.**Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV. 5. Variation de l'indice de réfraction en fonction de la porosité (modèle série parallèle), comparaison.**Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV. 6. Vue de dessus de la structure cellulaire Rayleigh non passivé. **Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV. 7. Variation de la permittivité effective en fonction de la porosité (modèle de**Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV. 8. Variation de l'indice de réfraction en fonction de la porosité (modèle de Rayleigh) à deux phases.....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV. 9. Vue de dessus de la structure cellulaire non oxydé.**Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV. 10. Permittivité diélectrique effective en fonction de la porosité (modèle hexagonale) à deux phases.....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV. 11. L'indice de réfraction en fonction de la porosité (modèle proposé hexagonale) à deux phases.....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure VI. 12. vue de dessus de la structure cellulaire série-parallèle de la surface de silicium poreux oxydé.....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV. 13. Permittivité diélectrique effective en fonction de la porosité pour différent valeur de F (modèle série-parallèle).**Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV. 14. Variation de l'indice de réfraction en fonction de la porosité pour différentes valeur de F (modèle série- parallèle).**Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV. 15. La relation entre la porosité, permittivité diélectrique et le degré de l'oxydation du silicium poreux [7].**Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV. 16. Relation entre la porosité et l'indice de réfraction et le degré d'oxydation du silicium poreux [7].....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV. 17. Permittivité diélectrique effective en fonction de la porosité pour différent**Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV. 18. l'indice de réfraction en fonction de la porosité pour différent valeur de F (modèle de Rayleigh).**Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV. 19. Modèle pour $n=2$ et les régions de la division de 2 étapes en 2D (Si +air).**Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV. 20. Permittivité diélectrique du silicium poreux en fonction de la porosité (modèle Menger éponge $n=2$).....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure VI. 21. Modèle pour $n=2$, division de 2 étapes en 2D (SiO_2+air).**Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV. 22. La permittivité diélectrique du silicium poreux oxydé en fonction de la porosité (modèle $n=2$).....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV. 23. Le modèle de $n=2$ pour les 3 composantes ($\text{Si}+\text{SiO}_2+\text{air}$).**Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV. 24. La permittivité diélectrique effective en fonction de la porosité pour différentes valeurs de F (modèle $n=2$).**Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV. 25. L'indice de réfraction en fonction de la porosité pour différentes valeurs de F (modèle de $n=2$).....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure VI. 26. Le modèle pour $n=3$ en 2D pour deux composantes ($\text{Si}+\text{air}$). **Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV. 27. La permittivité diélectrique du silicium poreux en fonction de la porosité (modèle de $n=3$).....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV. 28. Modèle de $n=3$ en 2D pour deux composantes (SiO_2+air).**Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV. 29. La permittivité diélectrique du silicium poreux oxydé en fonction de la porosité (modèle de $n=3$).**Erreur ! Signet non défini.**

Figure VI. 30. Modèle de $n=3$ pour 3 composantes ($\text{Si}+\text{SiO}_2+\text{air}$).**Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV. 31. La permittivité diélectrique effective en fonction de la porosité pour différentes valeurs de F (modèle de $n=3$).**Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV. 32. L'indice de réfraction en fonction de la porosité pour différentes valeurs de F (modèle de $n=3$).....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV. 33. La permittivité diélectrique du silicium poreux en fonction de la porosité pour les trois modèles.**Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV. 34. La permittivité diélectrique du silicium poreux totalement oxydé en fonction de la porosité pour les trois modèles.**Erreur ! Signet non défini.**

Figure VI. 35. L'indice de réfraction du silicium poreux non oxydé en fonction de la porosité pour les trois modèles.**Erreur ! Signet non défini.**

Figure VI. 36. L'indice de réfraction du silicium poreux totalement oxydé en fonction de la porosité pour les trois modèles.....**Erreur ! Signet non défini.**

Liste Des Tableaux

Tableau I. 1. Classification des pores.	17
Tableau II. 1. Constantes d'oxydation pour une oxydation humide du Silicium [13].	34
Tableau II. 2. Constantes d'oxydation pour une oxydation sèche du Silicium [13].....	34
Tableau III. 1. Valeur des constantes diélectriques employées ou envisagées pour les technologies actuelles et futures [10].....	48