



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Thèse
Présentée pour l'obtention du titre de
Docteur de l'Université Henri Poincaré Nancy I
Spécialité Plasma – Optique – Electronique et Microsystèmes

par
Simon BULOU

Synthèse de couches minces de SiCN
par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde.
Caractérisation du procédé et des films élaborés dans le mélange
 $N_2/Ar/CH_4/H_2$ /hexaméthylsilazane

Jury :

Rapporteurs :	L. THOMAS	Professeur à l'Université de Perpignan
	E. TOMASELLA	Maître de Conférences à l'Université de Clermont-Ferrand (Habilitation à Diriger des Recherches)
Examineurs :	M. BELMAHI	Professeur à l'U. H. P. Nancy I
	J. BOUGDIRA	Professeur à l'U. H. P. Nancy I
	A. GOULLET	Professeur à l'Université de Nantes
	L. LE BRIZOUAL	Maître de Conférences à l'Université de Nantes
	P. MISKA	Maître de Conférences à l'U. H. P. Nancy I
	A. L. THOMANN	Chargée de Recherche au CNRS, GREMI (Orléans)

Directeur de thèse : M. BELMAHI

Co-directeur : L. LE BRIZOUAL

Thèse
Présentée pour l'obtention du titre de
Docteur de l'Université Henri Poincaré Nancy I
Spécialité Plasma – Optique – Electronique et Microsystèmes

par
Simon BULOU

Synthèse de couches minces de SiCN
par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde.
Caractérisation du procédé et des films élaborés dans le mélange
 $N_2/Ar/CH_4/H_2$ /hexaméthylsilazane

Jury :

Rapporteurs :	L. THOMAS	Professeur à l'Université de Perpignan
	E. TOMASELLA	Maître de Conférences à l'Université de Clermont-Ferrand (Habilitation à Diriger des Recherches)
Examineurs :	M. BELMAHI	Professeur à l'U. H. P. Nancy I
	J. BOUGDIRA	Professeur à l'U. H. P. Nancy I
	A. GOULLET	Professeur à l'Université de Nantes
	L. LE BRIZOUAL	Maître de Conférences à l'Université de Nantes
	P. MISKA	Maître de Conférences à l'U. H. P. Nancy I
	A. L. THOMANN	Chargée de Recherche au CNRS, GREMI (Orléans)

Directeur de thèse : M. BELMAHI
Co-directeur : L. LE BRIZOUAL

Remerciements

Ce travail de thèse n'aurait pu se dérouler sans le concours et la participation de très nombreuses personnes à qui je tiens à exprimer toute ma gratitude.

Je remercie tout d'abord Monsieur Jamal Bougdira pour m'avoir accueilli, tout d'abord au sein du Laboratoire de Physique des Milieux Ionisés et Applications (LPMIA) devenu l'équipe ESPRIT du département de Chimie et de Physique des Solides et des Surfaces (CP2S) de l'institut Jean Lamour.

Je tiens à remercier Messieurs Laurent Thomas, Professeur à l'Université de Perpignan, et Eric Tomasella, Maître de Conférences à l'Université de Clermont-Ferrand, pour avoir accepté de se plonger dans ce manuscrit et d'évaluer mon travail. Un très grand merci également à Madame Anne-Lise Thomann, Chargé de Recherche au CNRS Groupements de Recherche des Milieux Ionisés à Orléans, et à Monsieur Antoine Goulet, Professeur à l'Université de Nantes, pour leur participation à mon jury de thèse.

Je souhaite remercier tout particulièrement Monsieur Mohammed Belmahi, pour son implication et l'attention toute particulière qu'il a portée à ce travail de recherche en tant que directeur de thèse. Un très grand merci également à Monsieur Laurent Le Brizoual, Maître de Conférences à l'Université de Nantes pour l'investissement qu'il a manifesté en tant que co-directeur malgré l'éloignement physique.

Merci également à Monsieur Patrice Miska, Maître de Conférences à l'Université de Nancy, pour les nombreux échanges que nous avons eu et pour son travail sur la caractérisation optique des films.

Je tiens également à remercier toutes les personnes du laboratoire qui ont participé à ce travail. Je pense à Robert Hugon et Ludovic de Poucques pour leurs précieux conseils. Je pense également à Dominique Mulot, Jean-Georges Mussot, Jean-Luc Vasseur, Jean-Luc Briançon et Damien Genève. Merci aussi à Nathalie Brenon et à Sophie Klein pour leur disponibilité.

Merci également aux personnes en dehors du laboratoire qui ont pris part à l'avancement de ces travaux et notamment à Ghouti Medjahdi et Pascal Boullet pour les analyses de diffractions de rayons X, ainsi qu'à Jaafar Ghanbaja, Alain Kohler et Ludovic

Remerciements

Mouton pour la microscopie électronique. Merci également à Vincent Fernandez pour les analyses XPS.

Je n'oublie pas mes collègues doctorants avec qui j'ai passé d'excellents moments : je pense à Paul Kouakou, Yan Peng, Souhila Bensmaine, Sandra Rizk, Hooi-Ling Lee, Alain Ngadjeu, Sébastien Bardin, Thomas Bieber et Simon Dap. Merci également à Joëlle Poisson pour sa bonne humeur matinale.

Un très grand merci à ma famille et à mes amis pour leur soutien sans faille. Je tiens enfin à associer à l'accomplissement de ce travail celle qui partage ma vie et qui a été particulièrement présente durant cette dernière année de thèse.

Table des matières

Introduction générale..... 1

Chapitre I

Etat de l'art des films de carbonitride de silicium..... 5

1 Intérêt théorique et historique 5

2 Structure et composition des films de SiC_xN_y 6

2.1 Films de SiC_xN_y cristallisés et nanostructurés 6

2.2 Films composites SiC , Si_3N_4 8

2.3 Films amorphes 8

3 Propriétés et applications des SiCN 9

3.1 Propriétés mécaniques 9

3.2 Résistance à la température et à l'oxydation, inactivité chimique 11

3.3 Propriétés optiques 11

3.3.1 SiC_xN_y cristallin 12

3.3.2 SiC_xN_y amorphe 12

3.3.3 Application à la réalisation de dispositifs optoélectroniques 15

3.4 Propriétés pour les applications photovoltaïques 17

3.5 Propriétés pour les applications en micro-électronique 17

3.6 Propriétés d'émission électronique à effet de champ 18

3.7 Propriétés pour des applications en tant que matériaux barrières 19

3.8 Conclusion..... 20

4 Techniques de dépôts de SiCN 21

4.1 Les procédés PVD 21

4.2 Les procédés CVD 22

4.2.1 PECVD à base de Si solide 24

4.2.2 PECVD à base de SiH_4 24

4.2.3 PECVD à base d'organosiliciés 27

5 Conclusion..... 31

6 Objectif du travail..... 31

Chapitre II

Dispositif expérimental et techniques de caractérisation 33

1 Dispositif expérimental 33

1.1 Réacteur plasma 33

1.2 Porte substrat 36

1.3 Système de pompage et de contrôle de la pression 37

1.4 Gaz plasmagène..... 37

1.5 Source de silicium 37

1.5.1 Source de silicium solide..... 37

1.5.2 Source de silicium gazeux : hexaméthylidisilazane (HMDSN)..... 38

1.6 Choix des substrats..... 42

1.7 Préparation des substrats 42

2 Techniques de caractérisation du plasma 42

2.1 Spectroscopie d'émission optique	42
2.2 Spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier	45
3 Caractérisation des couches minces déposées	47
3.1 Morphologie et structure	47
3.1.1 Microscopie électronique	47
3.1.2 Microscopie à Force Atomique	48
3.2 Analyse chimique des couches minces	50
3.2.1 Analyse XPS	50
3.2.2 Spectroscopie Auger et EDXS	52
3.2.3 Analyse FTIR des matériaux	52
3.3 Caractérisation optique des films	55
3.3.1 Gap dans les structures cristallines et amorphes	55
3.3.2 Mesures de transmission UV-Visible	56
3.3.3 Ellipsométrie	61
3.3.4 Mesures optiques : discussion sur les deux techniques	66
4 Conclusion	67

Chapitre III

Mise au point du procédé de dépôt de films minces de SiCN par MPACVD	69
1 Dépôts de films de SiCN avec une source de Si solide	69
1.1 Caractérisation du plasma	70
1.1.1 Spectroscopie optique d'émission	70
1.1.2 Position du plasma	71
1.2 Structure et composition des films	73
1.2.1 Analyse des films par MEB	73
1.2.2 Analyse chimique des films	74
1.3 Conclusion	75
2. Mise au point du procédé avec HMDSN – choix du mélange plasmagène	76
2.1 Mélange Ar/HMDSN	76
2.2 Mélange N ₂ /Ar/HMDSN	78
3 Caractérisation du plasma et des films synthétisés dans le mélange N ₂ /Ar/HMDSN	79
3.1 Analyse du plasma	79
3.1.1 Spectroscopie Optique d'Emission	80
3.1.2 Spectroscopie d'absorption IR in situ	82
3.1.3 Chimie du plasma N ₂ /Ar/HMDSN	84
3.1.3.1 Dissociation de HMDSN	84
3.1.3.2 Création des espèces	86
3.2 Composition des films	87
3.2.1 Analyse XPS de surface	87
3.2.1.1 Composition globale	87
3.2.1.2 Environnement chimique	88
3.3.2 Analyse FTIR des films	90
3.3 Morphologie et nanostructuration des films	94
3.4 Propriétés optiques des films	96
5 Conclusion	97

Chapitre IV

Etude de l'effet de la température de dépôt dans le mélange N₂/Ar/HMDSN.....	99
1 Analyse du plasma	100
1.1 Dissociation de HMDSN.....	100
1.2 Création des espèces.....	101
1.3 Interprétation de la chimie du plasma	102
2 Morphologie et structure des films.....	102
3 Composition atomique et chimique des films minces.....	104
3.1 Analyse XPS de surface	104
3.1.1 Composition globale	104
3.1.2 Environnement chimique	106
3.2 Analyse Auger en volume : profil de concentrations atomique	107
3.3 Analyse FTIR des films.....	108
3.3.1 Spectres d'absorptions non normalisés à l'épaisseur	108
3.3.2 Spectres d'absorption normalisés à l'épaisseur.....	109
3.3.3 Vieillissement des échantillons à l'air.....	112
3.3.3.1 Description des modifications.....	113
3.3.3.2 Interprétation de l'oxydation des films	115
3.4 Conclusion sur la composition chimique des films.....	116
4 Propriétés optiques des films.....	117
4.1 Epaisseur, rugosité et porosité.....	117
4.2 Indice de réfraction.....	118
4.3 Gap de Tauc	119
5 Conclusion.....	121

Chapitre V

Etude du taux de CH₄ dans un plasma CH₄/N₂/Ar/HMDSN	123
1 Analyse du plasma CH ₄ /N ₂ /Ar/HMDSN	124
1.1 Modification de la position du plasma	124
1.2 Spectroscopie optique d'émission.....	125
1.3 Spectroscopie d'absorption IR	129
1.3.1 Dissociation des réactifs.....	129
1.3.2 Production de HCN et C ₂ H ₂	129
1.4 Interprétation de la chimie du plasma	130
2 Morphologie et structure des films.....	131
2.1 Observations MEB	131
2.2 Observations AFM	133
2.3 Analyses XRD.....	134
3 Composition atomique et chimique des films.	135
3.1 Analyse XPS de surface	135
3.2 Analyse FTIR des films.....	137
3.3 Vieillissement des échantillons, comportement vis-à-vis de l'oxydation	140
4 Propriétés optiques des films.....	143
4.1 Indice de réfraction.....	143
4.2 Gap de Tauc	144
5 Conclusion.....	145

Chapitre VI

Synthèse de films minces dans le mélange H₂/N₂/Ar/HMDSN..... 147

- 1 Caractérisation du plasma 149
 - 1.1 Spectroscopie optique d'émission 149
 - 1.2 Spectroscopie d'absorption IR 151
- 2 Morphologie et structure des films..... 152
- 3 Composition atomique et chimique des films 155
 - 3.1 Analyse XPS 155
 - 3.1.1 Composition globale 155
 - 3.1.2 Environnement chimique 156
 - 3.2 Analyse FTIR des films..... 160
 - 3.2.1 Description des spectres FTIR des films..... 161
 - 3.2.2 Evolution de la composition en fonction du taux de N₂..... 164
 - 3.3 Conclusion sur la composition des films..... 165
- 4 Propriétés optiques des films..... 166
 - 4.1 Indice de réfraction..... 166
 - 4.2 Gap de Tauc 168
 - 4.3 Modélisation des films comme un mélange composite SiC-Si₃N₄ 169
- 5 Interprétation de la chimie du plasma et du processus de croissance des films..... 170
- 6 Conclusion..... 173

Conclusion générale 175

Références bibliographiques 179

Annexes 191

Introduction générale

Le développement des couches minces à base de silicium a pris un essor considérable durant les dernières décennies suivant le développement de la microélectronique. Parmi ces films, les alliages à base de silicium, carbone et azote présentent des propriétés variées ce qui les rend particulièrement intéressants pour des applications mécaniques, optiques et électroniques.

Ce manuscrit est consacré à la synthèse de films minces de carbonitride de silicium (SiC_xN_y) par un procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde (MPACVD). Nous nous intéressons plus particulièrement aux modifications structurales et fonctionnelles des films induites par la variation des paramètres expérimentaux avec comme objectif de moduler les caractéristiques optiques.

Cette étude s'inscrit dans la thématique du laboratoire concernant la synthèse par procédé plasma de films à hautes potentialités. Cette activité a démarré dans les années 90 par des travaux sur la synthèse de films de diamant par plasma micro-onde dans des mélanges à base de CH_4 et H_2 [Cha97a][DeP00]. L'utilisation d'un réacteur fonctionnant en mode de cavité résonnante de type ASTeX a permis le dépôt de films de diamant de grande surface pour des applications pour les filtres à ondes acoustiques de surface [Ben00][Lam04].

Par la suite, ce réacteur a été employé avec un mélange plasmagène à base de CH_4/N_2 avec comme objectif de synthétiser des nitrures de carbone CN_x [Kou08]. Des films minces ternaires contenant C, N, ainsi que Si issu du substrat ont été obtenus, ce qui suggère le rôle important de cet élément dans la croissance des films de CN_x .

L'intérêt pour l'étude de la synthèse des films de SiCN dans ce réacteur découle de ces travaux.

Le travail de cette thèse a consisté à synthétiser des films de carbonitride de silicium et à déterminer les paramètres expérimentaux pertinents permettant de modifier leurs propriétés optiques. Après avoir validé la possibilité de faire croître des couches minces de SiCN avec une source de silicium solide, nous avons utilisé un organosilicié comme source de silicium

gazeuse : l'hexaméthylidisilazane (HMDSN). L'impact de différents paramètres expérimentaux sur les caractéristiques structurales, chimiques et les propriétés fonctionnelles des films élaborés est étudié et présenté dans ce manuscrit. Des corrélations entre les observations plasmas et les propriétés des films minces sont également dégagées afin de mieux appréhender les processus de croissance des films.

Cette étude porte ainsi sur les modifications des films et du plasma, en fonction des paramètres expérimentaux avec pour objectif la modulation des caractéristiques optiques.

Ce manuscrit s'articule de la façon suivante :

Le **chapitre I** est consacré à la présentation des différentes propriétés et des applications potentielles des matériaux SiCN à travers une étude bibliographique. Les corrélations entre les caractéristiques des films et leurs propriétés sont abordées. Nous nous intéressons ensuite aux différents procédés plasmas employés et plus spécifiquement aux procédés de dépôt chimique en phase vapeur assistés par plasma. L'influence des différentes sources de silicium utilisées est également abordée.

Le **chapitre II** décrit le dispositif expérimental utilisé ainsi que les différentes techniques qui nous ont permis de caractériser le plasma et les films minces en termes de composition, structure et propriétés optiques.

La mise au point du procédé permettant la croissance de films denses de SiCN est traitée dans le **chapitre III**. Un mélange gazeux $N_2/Ar/HMDSN$ est ainsi choisi et les premiers résultats sont présentés. Ce mélange est utilisé pour synthétiser les films de SiCN décrits dans les trois chapitres suivants.

Ces trois derniers chapitres sont consacrés à l'étude de l'influence de différents paramètres expérimentaux sur les caractéristiques des films synthétisés à partir du mélange précédemment défini.

Le **chapitre IV** est consacré à l'influence de la température de croissance du film dans un mélange $N_2/Ar/HMDSN$.

Le **chapitre V** est focalisé sur l'ajout de faibles pourcentages de CH_4 dans le mélange $N_2/Ar/HMDSN$.

Enfin le **chapitre VI** évalue l'impact du changement des gaz additionnels en remplaçant N_2 par H_2 .

Enfin nous concluons sur l'impact de chacun de ces paramètres et sur l'optimisation de la synthèse des films de SiCN par MPAVCD et de leurs propriétés optiques.

Chapitre I : Etat de l'art des films de carbonitride de silicium

La synthèse et l'étude des propriétés des films minces de SiCN sont largement traitées dans la littérature. Ces composés présentent en effet des propriétés très intéressantes et sont synthétisables par de nombreux procédés et dans des stœchiométries variées. Ce chapitre est consacré à l'état de l'art des films minces de SiC_xN_y . Après un rapide rappel historique de l'intérêt pour ces films, nous présenterons leurs différentes nanostructurations, propriétés et applications potentielles. Nous nous intéresserons ensuite aux différentes techniques de dépôt plasma employées, notamment les procédés de dépôt chimique en phase vapeur assistés par plasma (PECVD ou PACVD) ainsi qu'aux différents précurseurs de Si utilisés pour la synthèse de ces films.

1 Intérêt théorique et historique

Les premières études des films de SiCN ont été menées dans les années 70 par des céramistes sur des films composites SiC / Si_3N_4 produits par pyrolyse [Ver73]. L'attrait pour ces matériaux provient de leurs bonnes propriétés mécaniques ainsi que sur leur résistance à l'oxydation et à la décomposition aux températures élevées.

Vers le milieu des années 90, un regain d'intérêt pour les alliages à base de Si, C et N est apparu comme une conséquence des travaux de Liu et Cohen [Liu89] sur les propriétés mécaniques du nitrure de carbone C_3N_4 . Ces auteurs ont établi une relation entre la valeur du module de compressibilité volumique d'un matériau cristallin et certaines de ses caractéristiques comme la distance interatomique, le nombre de coordination des atomes le constituant ainsi que l'ionicité des liaisons. Ils se sont pour cela appuyé sur des valeurs expérimentales de matériaux existants tels que le nitrure de silicium Si_3N_4 . Ils ont ensuite étendu ce modèle à un alliage covalent de carbone et d'azote, C_3N_4 , matériau jamais observé à l'état naturel et de structure analogue au Si_3N_4 . Le calcul du module de compressibilité volumique de ce matériau, a selon leur approche, une valeur comparable, voire supérieure à celle du diamant. Cette publication a eu un énorme retentissement dans la communauté

scientifique et bien que de nombreuses tentatives pour synthétiser C_3N_4 par des techniques très variées aient été entreprises, ce matériau n'a toujours pas été obtenu à l'état massif, ni sous la forme de film mince dans une phase unique.

S'appuyant sur la réussite de la synthèse de films de diamant dans les procédés plasmas micro-ondes avec un mélange CH_4/H_2 , des équipes de recherche ont travaillé à produire des composés de type nitrures de carbone à partir d'un mélange gazeux composé d'azote et d'hydrocarbure. Certaines expériences ont abouti à la synthèse de phases cristallines contenant de l'azote, du carbone et de façon plus surprenante du silicium. Celui-ci provenait, soit du substrat utilisé (les substrats de Si sont très largement utilisés) [Kou08][Che96][Che97][Bad97] soit des parois en quartz des réacteurs utilisés dans les procédés de CVD assistés par plasma micro-onde (réacteurs de type tubulaire ou « bell jarr ») [Bad98]. Les trois éléments réagissent en phase gazeuse (grâce à la gravure du Si par le plasma) et/ou en surface pour former une phase ternaire de SiC_xN_y [Bad98]. Ces observations ont amené à penser que le silicium joue un rôle crucial dans la cinétique de croissance des alliages à base de carbone et d'azote et que cet élément joue un rôle catalytique important pour la croissance de films cristallins [Che97]. L'étude de la synthèse de films minces de SiCN peut ainsi présenter un intérêt pour progresser dans les connaissances de la cinétique de dépôt des films à base de carbone et d'azote. Les films de SiCN présentent de plus d'intéressantes et nouvelles propriétés.

2 Structure et composition des films de SiC_xN_y

Les films de carbonitrides de silicium sont synthétisés sous de nombreuses formes, de phases cristallines SiC_xN_y , en passant par les films composite de Si_3N_4 et de SiC, les films amorphes contenant des inclusions cristallines, et les films totalement amorphes de type carbonitride de silicium hydrogéné (α - $SiC_xN_y:H$). Ce paragraphe présente les différentes formes des films de SiCN.

2.1 Films de SiC_xN_y cristallisés et nanostructurés

Comme expliqué précédemment, des phases cristallines ont été obtenues lors des travaux sur la synthèse de films de nitrure de carbone dans des procédés plasmas mettant en œuvre des éléments solides contenant du silicium (parois ou substrat) [Che96][Bad97][Bad98][Che97]. Des cristallites de tailles micrométriques, contenant

généralement une faible proportion de carbone (< 5 %) ont été synthétisées dans des procédés type MPACVD à base de CH_4 et N_2 [Bad98][Che97]. Les diagrammes de diffraction de rayons X de ces films sont très semblables à ceux de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, avec seulement quelques décalages de raies. Il en a été déduit que cette phase hexagonale est analogue à $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ dans laquelle des atomes de C se substituent aux atomes de Si. A partir de ces expériences, des dépôts cristallins ont été obtenus en ajoutant une source de silicium solide [Bad98][Bad99] ou gazeuse ce qui a permis d'obtenir des cristallites avec des taux de carbone plus importants [Che98][Cha01a][Che99a] (cf. figure I.1). Ces formes cristallines nécessitent en général une haute température du substrat, supérieure à $800\text{ }^\circ\text{C}$ voire $1000\text{ }^\circ\text{C}$ [Che98] et sont obtenues dans des procédés assistés par plasma micro-onde.

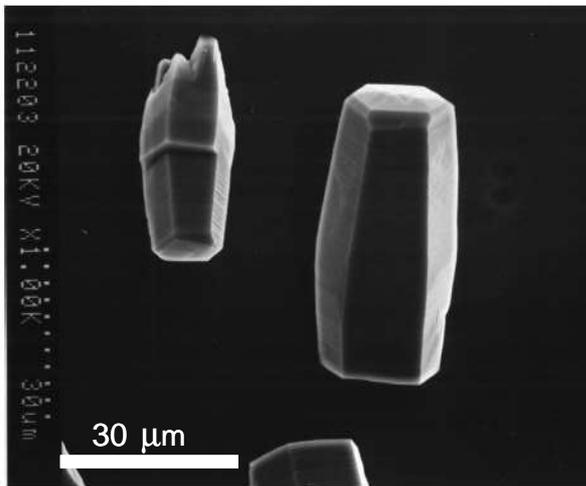


Figure I.1 : Cristallites de SiCN [Che99a].

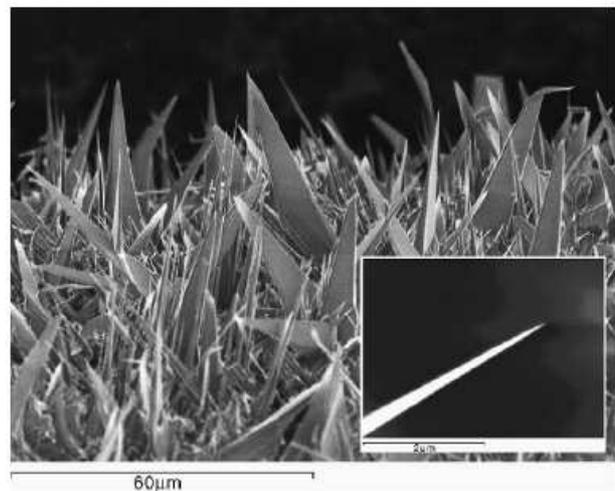


Figure I.2 : Nanocônes de SiCN [Che06a].

Des nanostructures de SiCN sont également produites grâce à l'ajout d'hydrogène dans le mélange plasmagène dans des procédés de PECVD [Tar00][Cha02][Che06a] et/ou d'un catalyseur métallique (Fe, Co ou Ga). L'utilisation d'un catalyseur permet d'obtenir ces structures à une température de substrat plus basse (de l'ordre de 500 à $600\text{ }^\circ\text{C}$ au lieu des $1000\text{-}1200\text{ }^\circ\text{C}$) [Lia07][Che09]. Les nanostructures obtenues sont extrêmement variées et peuvent prendre la forme de nanotubes, nanofibres, nanoballes ou nanocônes (cf. figure I.2) [Che09][Che06a][Tar00].

2.2 Films composites SiC, Si₃N₄

Les films minces de SiCN existent également sous forme de cristallites de SiC_xN_y dans une matrice amorphe [Che98], de matériau composite où coexistent des phases SiC et Si₃N₄ [Wag06][Xie03] ou uniquement des particules de Si₃N₄ [Fai08]. Ces films composites peuvent également être obtenus par un recuit à haute température après le dépôt [Du06][Che10]. Des inclusions d'autres phases cristallines telles que le graphite peuvent aussi être observées.

2.3 Films amorphes

Les films de SiCN amorphes sont généralement obtenus pour des températures de substrat modérées. Ainsi, les expériences menant à la croissance de cristallites de SiCN aboutissent à des films amorphes lorsque la température de croissance est inférieure à 550 °C [Che99a][Che08]. La stœchiométrie varie très largement en fonction du procédé de dépôt utilisé et des conditions expérimentales telles que la température d'élaboration. Ils peuvent également contenir une grande part d'hydrogène, provenant des gaz utilisés. Cela concerne principalement les films obtenus par PECVD utilisant des réactifs hydrogénés (SiH₄, C_xH_y, NH₃) mais également de films produits par PVD (dépôt physique en phase vapeur) avec des gaz hydrogénés (NH₃, C₂H₂, CH₄) [Hoc08][Pen10][Lin02]. Le taux d'hydrogène dans les films, de manière générale, baisse avec la hausse de la température de croissance et la puissance plasma dans les procédés de PECVD.

3 Propriétés et applications des SiCN

Les films de SiCN sont des matériaux à la frontière de composés cristallins ayant d'intéressantes propriétés tels que Si_3N_4 (diélectrique utilisé en micro-électronique, ayant une dureté élevée et un très grand gap), le SiC (matériau très dur, semi-conducteur à grand gap utilisé pour l'électronique haute puissance et haute température et ayant une conductivité thermique élevée) et le diamant.

Les films amorphes de SiCN (a-SiCN), hydrogénés ou non, se rapprochent de matériaux déjà utilisés pour de nombreuses applications. On peut notamment citer le silicium amorphe (a-Si:H, faible gap voisin de 1 à 2 eV, utilisé dans les cellules photovoltaïques), le nitrure de silicium amorphe hydrogéné (a-SiN_x:H, gap variable, et utilisé en microélectronique comme couche de passivation, antireflet, matériau d'encapsulation) le carbure de silicium amorphe hydrogéné (a-SiC:H, propriétés d'électroluminescence, grande dureté), le carbone amorphe (a-C:H, bonnes propriétés mécanique et tribologiques).

La synthèse et l'étude de matériaux combinant ces 3 éléments constituent donc des sujets particulièrement intéressants.

Le principal intérêt de ces alliages à base de silicium, d'azote et de carbone repose sur leurs propriétés mécaniques et optiques et notamment le fait de pouvoir les moduler par la composition atomique. D'autres propriétés (luminescence, émission électronique à froid, couches barrières) ont également été observées ce qui en fait des matériaux à hautes potentialités.

Nous présentons ici les propriétés physiques des films et les corrélations avec la nanostructuration et la composition atomique des couches minces de SiCN indépendamment du procédé utilisé pour la synthèse.

3.1 Propriétés mécaniques

Un des principaux attraits des films de SiCN réside dans leurs propriétés mécaniques. Des duretés de l'ordre de 10 à 40 GPa et des modules d'Young de l'ordre de 200 à 350 GPa sont généralement mesurés. Si_3N_4 et SiC sont des matériaux à liaisons covalentes très courtes ce qui en fait des matériaux très durs. Le graphite ou le carbone amorphe présentent quant à eux d'intéressantes propriétés tribologiques. Un composite de telles phases ou d'une phase de SiCN pourrait ainsi présenter des propriétés particulièrement intéressantes pour des applications mécaniques.

Les propriétés mécaniques de ces films dépendent fortement de leur nature. Les structures de SiCN cristallin sont plus dures que les films amorphes ou composites. Elles présentent une dureté de l'ordre de celle du nitrure de bore cubique [Bad99][Bad98][Che99a] voire supérieure selon certains auteurs avec des duretés mesurées jusqu'à 57 GPa [Cha01a].

Les films composites possèdent également de très bonnes propriétés mécaniques avec des duretés très élevées de l'ordre de 30 à 40 GPa [Ma08][Mis09][Mis07][Fai08]. Ces valeurs sont expliquées par l'inclusion de nanoparticules cristallines dans une phase amorphe.

Les propriétés mécaniques des films amorphes sont en général inférieures (dureté de 10 à 30 GPa) bien que des duretés allant jusqu'à 38 GPa aient été rapportées [Ben99][Bla06a]. Celles-ci sont alors reliées à la teneur en carbone et en azote et dépendent de l'arrangement atomique. Le carbone a des effets différents selon sa concentration dans le film :

- Pour les films à basse teneur en carbone (forte teneur en azote et en silicium, de type SiN), une augmentation de C entraîne une hausse de la dureté généralement reliée à une plus grande densité de liaisons Si-C. Les propriétés mécaniques sont ainsi augmentées, les matériaux type SiC présentant une plus grande dureté que les matériaux type SiN.

- Au delà d'un certain taux de carbone, une diminution de la dureté et de l'élasticité est observée [Jed04][Hoc08][Mis07]. Elle est expliquée par la hausse des phases de type carbone amorphe et graphitiques. Toutefois, ces films voient en général leurs propriétés tribologiques améliorées, la présence d'inclusions de ces phases dans le matériau conduisant à une réduction des coefficients de frottements [Hoc08][Ma08][Vlc03][Jed04].

Un autre paramètre important qui influe sur les propriétés mécaniques des films est la teneur en hydrogène, élément incorporé inévitablement dans les dépôts obtenus par les procédés de PECVD. L'hydrogène tend à réduire la dureté des films [Lo01]. La présence de liaisons terminales C-H, Si-H et N-H [Wro07][Jed04][Awa09] conduit à une discontinuité du film, une plus faible réticulation et une plus faible densité. Les propriétés mécaniques des films sont ainsi dégradées.

3.2 Résistance à la température et à l'oxydation, inactivité chimique

Un intérêt des céramiques de SiCN réside dans leur très grande résistance à la cristallisation et à l'oxydation en phase amorphe. Elles peuvent ainsi résister jusqu'à des températures de 1400 °C sans cristallisation [Kol06][Gre05]. Au delà, une ségrégation des phases apparaît sous la forme de SiC et Si₃N₄. Il a été montré que l'ajout d'une certaine quantité de bore dans les films permet à ces matériaux de tenir à des températures de près de 2000 °C sans décomposition tout en limitant la cristallisation et la ségrégation de phases [Rie96][Mul00]. Des films obtenus par PECVD ont également démontré une excellente résistance à l'oxydation jusqu'à 1000 °C. [Sch07] et jusqu'à 1600 °C pour des composites SiC et Si₃N₄ [Rie95].

Un intérêt à l'utilisation de matériau à base de SiCN pour la fabrication des anodes dans les batteries Li-ion a également été démontré. Les capacités des batteries Li-ion dépendent fortement du matériau utilisé pour l'anode. Celle-ci est actuellement fabriquée à base de graphite et elle présente une dégradation au cours du temps en raison de l'interaction chimique avec l'électrolyte. Des auteurs ont étudié l'opportunité de l'utilisation d'anodes de SiCN fabriquées par procédé pyrolytique [Kol06][Su09]. Il a été montré que la stabilité chimique de SiCN vis-à-vis de l'électrolyte améliore les performances des batteries Li-ion. Des capacités prometteuses ont été observées notamment lors des premiers cycles de charge/décharge, supérieures aux résultats obtenus avec des anodes en graphite.

3.3 Propriétés optiques

En tant que matériaux ternaires, les SiC_xN_y peuvent présenter des stœchiométries très variées. L'attractivité de ces films dans des applications optiques et électroniques repose sur le fait qu'ils présentent des propriétés intermédiaires entre SiC et Si₃N₄.

SiC cristallin est un matériau semi-conducteur, qui est notamment utilisé pour les composants d'électronique de puissance pouvant fonctionner à haute température grâce à une bonne conductivité thermique et une faible concentration en porteurs intrinsèques. SiC cristallin existe sous de nombreux polytypes (près de 200), dont le gap peut varier entre 2.2 et 3.3 eV. Son indice de réfraction est de l'ordre de 2.6.

Si₃N₄ est un diélectrique qui a un indice autour de 2.0 et un gap de l'ordre de 5 eV lui conférant une grande transparence dans tout le spectre visible. C'est un matériau utilisé en microélectronique pour son caractère diélectrique. Les nitrures de silicium hydrogénés SiN_x:H sont également largement utilisés et ont pour principal intérêt de présenter des propriétés

similaires à celles de Si_3N_4 tout en pouvant être déposés à des températures bien plus faibles par PECVD. Les valeurs du gap varient largement en fonction de la composition, entre 1.8 eV et 5 eV. L'indice de réfraction est généralement compris entre 1.5 et 2.0.

La composition et la nanostructuration des SiC_xN_y sont extrêmement variables en fonction des paramètres expérimentaux du procédé d'élaboration. Cela va modifier les propriétés optiques et électroniques des films. Cette possibilité de modulation des caractéristiques optiques constitue un des attraits majeurs de ces matériaux. Ils sont ainsi prometteurs pour des applications nécessitant des matériaux à gap élevé et variable, dans des gammes entre le visible et le proche UV. Ils ont déjà été utilisés avec succès dans des applications telles que les photodétecteurs et les dispositifs électroluminescents [Cha03][Che06b].

3.3.1 SiC_xN_y cristallin

Les SiC_xN_y cristallins sont des matériaux à grand gap indirect dont la valeur varie de 3 et 4 eV en fonction de la composition [Cha01b]. La plupart des auteurs mesurent une valeur de gap direct autour de 3.8 eV [Bad99][Che98][Cho08]. Un gap indirect de 3.2 eV est également mesuré [Che98].

Des variations autour de cette valeur peuvent être obtenues en fonction du taux de carbone dans les cristallites. *Chen et al* ont ainsi mesuré un gap de 4.4 eV pour des cristallites avec un pourcentage en carbone inférieur à 5 % [Che99a]. Des calculs de structure de bande ont montré que le remplacement des atomes de Si par des atomes C dans $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ entraîne une baisse du gap à mesure que le nombre d'atomes de C remplaçant des atomes de Si augmente dans $\alpha\text{-SiC}_x\text{N}_y$ [Che04a]. Les valeurs de gap direct calculées sont de 5.07, 3.82 et 3.60 eV pour $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Si}_2\text{C}_1\text{N}_4$ et $\alpha\text{-Si}_1\text{C}_2\text{N}_4$ respectivement.

3.3.2 SiC_xN_y amorphe

Une importante partie de la littérature est consacrée à la modulation des propriétés optiques des films amorphes de SiCN, notamment l'indice de réfraction n , le coefficient d'extinction k , et la bande d'énergie interdite. Les indices des films vers 600 nm sont généralement compris entre 1.5 et 2.5 alors que le gap des matériaux synthétisés varie dans une large gamme de 1.5 à plus de 5 eV.

Indice

L'indice est lié à la composition chimique, à la configuration atomique ainsi qu'à la densité du matériau.

Influence de la composition chimique

En règle générale, pour les films riches en Si et N, la hausse de la composition en carbone est associée à une augmentation de l'indice [Jed04][Che05a][Kaf09]. Cela est couramment expliqué par l'augmentation de la densité de liaisons Si-C (SiC matériau dont l'indice de réfraction est $n \approx 2.6$) dans les films majoritairement composés de nitrure de silicium. De la même façon, une hausse du taux d'azote dans les films entraîne une baisse de l'indice de réfraction, le film se rapprochant d'un nitrure de silicium ($n \approx 2.0$) [Tom08][Tom09]. Le comportement de l'indice en fonction de la composition chimique est donc très largement lié à la prépondérance de SiN ou SiC dans le film.

Influence de la densité

L'indice est également très dépendant de la densité des films. Un film plus dense, donc contenant plus d'atomes pour un même volume, a un indice plus élevé. La densité est très influencée par la teneur en hydrogène et en groupements organiques du matériau [Vas06][Bla06b][Smi08]. Celle-ci est contrôlée par la température du substrat dans les procédés de PECVD, une haute température favorisant la croissance de films denses et peu hydrogénés. Ainsi, une augmentation de la température du porte substrat, entraîne une hausse de l'indice des films [Baa09][Fai09].

Gap

La valeur du gap des films de SiCN amorphes dépend de la composition atomique principalement et des liaisons que les atomes établissent avec leurs plus proches voisins. Tout comme pour l'indice de réfraction, la valeur du gap des films de SiCN amorphe varie en fonction du taux d'azote et de carbone, selon que le film est plutôt de type nitrure ou carbure de silicium.

Influence des liaisons Si-N et Si-C sur le gap

D'une manière générale, la hausse du taux d'azote a pour effet une augmentation de la valeur du gap [Fai08][Sun00][Par03][Tom09] alors que celle du carbone entraîne une baisse du gap [Che05a][Gao07][Che06b][Afa05]. La présence d'une forte densité de liaisons Si-N

aboutit à un gap élevé proche de celui de Si_3N_4 (5 eV) alors qu'un film dans lequel prédominent les liaisons Si-C présente un gap plus faible, proche de la valeur de SiC (2.6 eV). Les valeurs de gap des films minces de SiCN varient donc généralement entre celles de Si_3N_4 et SiC.

Autres paramètres jouant sur la valeur du gap

Certains auteurs mesurent cependant des variations de gap bien plus importantes, notamment pour les dépôts obtenus en PECVD. *Afanasyev-Charkin et al* obtiennent ainsi une variation de 4.3 à 1 eV avec la hausse du taux de C de 0 à 60%. Cette valeur inférieure à celle de SiC est expliquée par la hausse des liaisons sp^2 du carbone de type C-C et/ou C-N. Les films de CN_x ont en effet des gaps autour de 2.0 eV alors que les films de DLC (Diamond Like Carbon) contenant une grande part de liaisons C-C sp^2 peuvent avoir des gaps descendant jusqu'à 1 eV [Afa05].

Chen et al [Che05a] ont mesuré une baisse de gap allant de 4.0 à 3.2 eV avec l'augmentation du carbone de 0 à 25 % (cf. figure I.3) dans un film majoritairement composé de nitrure de silicium, et ceci sans augmentation du nombre de liaisons Si-C.

Le carbone incorporé ne se lie pas avec le carbone mais principalement avec l'azote sous la forme de liaisons sp^2 [Che06b]. La diminution du gap est due à l'augmentation de ces liaisons C(sp^2)-N

dans la matrice SiN_x . Ces liaisons induisent l'apparition d'états localisés dans les queues de bande de valence et de conduction qui vont contribuer à la réduction du gap. La présence de liaison Si-C, C-C, Si-Si, C-N peut aussi abaisser la valeur du gap des films de SiCN, ainsi que modifier l'indice de réfraction.

Les carbonitrides de silicium contiennent également en général une part importante d'hydrogène (principalement les dépôts obtenus par PECVD). L'hydrogène va passiver les liaisons pendantes du film amorphe, réduisant la densité de défauts profonds. La passivation de ces défauts augmente le gap par la réduction des états électroniques localisés dans le gap (défauts liés aux liaisons pendantes) [Vas06]. La valeur du gap est ainsi également reliée à la densité de liaisons pendantes qui créent des états localisés dans le gap.

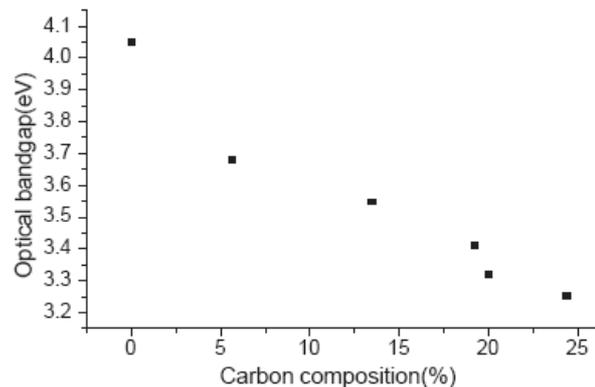


Figure I.3 : Gap d'un film de SiCN amorphe en fonction du taux de C [Che05a].

Concernant les coefficients d'extinction, on peut retenir que les films de SiCN présentent une excellente transparence dans le visible [Fai09], jusqu'à des longueurs d'onde dépendant la valeur du gap.

La configuration atomique des films amorphes de SiCN a un impact majeur sur la valeur du gap. En raison du grand nombre de liaisons possibles entre le carbone, le silicium et l'azote, voire l'hydrogène et l'oxygène, les variations du gap avec la composition atomique peuvent impliquer différents mécanismes. Du fait de cette large gamme de variation du gap, les films a-SiCN sont très intéressants pour les applications optoélectroniques.

3.3.3 Application à la réalisation de dispositifs optoélectroniques

En raison de leur grand gap et de leurs propriétés de luminescence, les films de SiCN sont attractifs pour des applications optoélectroniques. Certains auteurs ont ainsi réalisé des dispositifs tels que des diodes électroluminescentes et photodétecteurs fonctionnant dans les courtes longueurs d'onde.

Dispositifs électroluminescents

Un film de SiCN cristallisé dopé n a été utilisé par *Chang et al* dans un dispositif électroluminescent [Cha04]. Une diode à hétérojonction n-SiCN/p-Si et une diode Schottky InZnO/n-SiCN (cf. figure I.4) ont été fabriquées à partir de ce film mince déposé par CVD thermique. Les deux dispositifs émettent une radiation bleue et une radiation violette, dues à des transitions mettant en jeu des niveaux d'énergies dus à des impuretés et des recombinaisons bande à bande respectivement. La figure I.4 présente la caractéristique I-V du dispositif. Une photographie montre l'émission lumineuse du dispositif.

Une hétérojonction utilisant un film de a-SiCN déposé par PVD comme couche émissive a également démontré les potentialités de ces matériaux en phase amorphe [Rey03]. Une bande de luminescence centrée vers 450 nm et s'étendant de 400 à 650 nm a été observée pour une tension appliquée de l'ordre de 10 V.

Photodétecteurs

Les potentialités des films minces de SiCN amorphes et cristallisés ont également été mises en évidence en tant que photodétecteurs de radiations de courte longueur d'onde. *Chou et al* [Cho08] ont ainsi réalisé une homojonction basée sur l'utilisation d'un film cristallin de SiCN déposé par CVD thermique. La couche de n-SiCN est dopée au phosphore alors que la

couche p est dopée au bore. Des mesures de photoconductivité montrent une excellente sélectivité dans la gamme de longueurs d'onde de 200 à 350 nm. Une très bonne photosensibilité (rapport signal sur bruit) est également rapportée pour des températures jusqu'à 175°C. Celle-ci est particulièrement élevée et dépasse les performances des dispositifs réalisés à base de SiC. Ce meilleur rapport signal sur bruit à haute température est attribué au plus grand gap de SiCN (3.77 eV mesuré ici) par rapport à celui de SiC. Ces films pourraient présenter une alternative aux détecteurs à base de SiC pour les détecteurs UV à bas coût et fonctionnant à haute température.

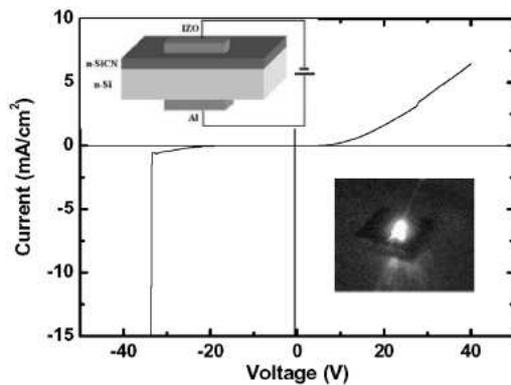


Figure I.4 : Caractéristique courant tension de la diode Schottky p-Si-n-SiCN/IZO. La photographie en encart montre la forte luminescence dans le bleu [Cha04].

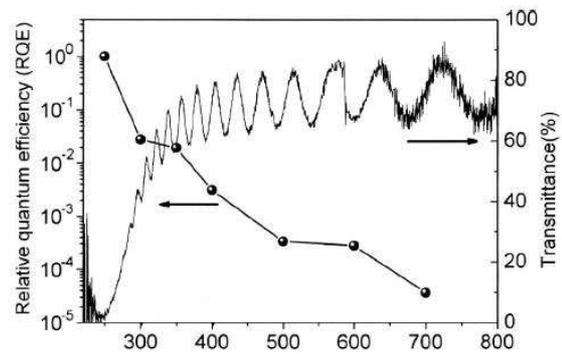


Figure I.5 : Rendement quantique de l'hétérojonction Au-SiCN-Si et transmittance du film [Che06b].

Un dispositif équivalent basé sur une structure metal-semiconducteur (Au/a-SiCN/Si) avec une couche active de a-SiCN contenant 25% de C a été étudié par *Chen et al* [Che06b] [Che05a]. Une photosensibilité de près 5000 pour une longueur d'onde incidente de 250 nm est mesurée. Une excellente sélectivité aux longueurs d'onde inférieures à 300 nm est également rapportée, le rendement quantique augmentant de 5 ordres de grandeur pour des longueurs d'onde comprises entre 700 et 250 nm (cf figure I.5).

L'ensemble de ces résultats démontre les intéressantes propriétés des films de SiCN, amorphes ou cristallisés, pour des applications optoélectroniques.

3.4 Propriétés pour les applications photovoltaïques

Les potentialités des couches de SiCN pour des applications en tant que matériaux pour les cellules photovoltaïques ont également été étudiées par quelques auteurs. L'optimisation du rendement des cellules photovoltaïques, qui est un domaine de recherche très actif, passe par de multiples solutions. Tout d'abord, il convient de limiter au maximum les pertes optiques dues aux réflexions sur la face avant. Cela passe par le dépôt d'une couche antireflet sur la surface active. Il convient également de minimiser les recombinaisons entre les électrons et les trous créés par un photon incident. Ces recombinaisons apparaissent notamment en surface du film mince de silicium (silicium monocristallin) mais également en volume (silicium polycristallin) principalement sur des défauts du réseau tels que les liaisons pendantes. Un moyen efficace de réduire ces liaisons pendantes est de passiver ces défauts par de l'hydrogène. Un film de nitrure de silicium amorphe hydrogéné ajouté en surface joue à la fois le rôle de couche antireflet et de surface de passivation qui permet de réduire la densité des centres de recombinaison. Les propriétés des films de $a\text{-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ comme alternative aux films de $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ ont été étudiées par quelques auteurs. Il a ainsi été montré que ces films présentent des propriétés de passivation et permettent de diminuer fortement la vitesse de recombinaison des porteurs de charge en surface du silicium monocristallin [Vet04][Lim08]. Par ailleurs, leurs indices optiques élevés en font des matériaux utilisables en tant que couches antireflets.

3.5 Propriétés pour les applications en micro-électronique

Les films de carbonitride de silicium pourraient également trouver des applications en microélectronique [Che05c].

La réduction du délai de propagation dans les microprocesseurs a entraîné le remplacement de l'aluminium par le cuivre pour les interconnexions électriques afin de limiter la résistance de la ligne. La capacité interlignes est minimisée par l'utilisation de matériaux ayant des constantes diélectriques de plus en plus faibles (matériaux low-k). L'utilisation du cuivre nécessite un procédé de dépôt dit damascène qui requiert des nouvelles propriétés pour les matériaux diélectriques interlignes comme une bonne résistance à la diffusion du cuivre et à l'abrasion [Pas00]. Les matériaux low-k privilégiés aujourd'hui sont des composés de type SiOCH poreux qui présentent de très faibles constantes diélectriques (ultra low-k) inférieures à 2.9 [Gou08]. Toutefois ces matériaux ont des faibles propriétés mécaniques et le cuivre a tendance à diffuser dans ces faibles diélectriques ce qui augmente le

courant de fuite et finit par détériorer les dispositifs. Des propriétés telles qu'une faible constante diélectrique, une bonne résistance à la diffusion du cuivre et de bonnes propriétés mécaniques sont requises pour les matériaux interlignes. Les films de SiCN déposés par PECVD pourraient ainsi être utilisés en tant que diélectrique, matériau intermédiaire entre les lignes de cuivre et les diélectriques, couches d'arrêt de gravure ou masque dur [Che05c].

Des constantes diélectriques de l'ordre de 3 à 7 ont été mesurées pour de tels films déposés à partir de procédés PECVD utilisant des organosiliciés [Wan04][Che05c] [Fai08][Che04b]. *Wang et al* [Wan04] ont rapporté de faibles courants de fuite, des champs de claquage élevés et des bonnes propriétés mécaniques des films de SiCN comparés aux performances des films de SiC et SiCO. La résistance à la diffusion du cuivre a été évaluée par *Chen et al* [Che04b] qui montrent d'intéressantes caractéristiques pour les films de SiCN, bien qu'inférieures aux performances de SiN.

Les SiCN présentent donc une alternative intéressante comme matériaux pouvant être utilisés pour différentes applications dans la fabrication des microprocesseurs (couches d'arrêts à la gravure, couches barrières à la diffusion du cuivre, matériau interligne low k) au regard de l'ensemble de leurs propriétés.

3.6 Propriétés d'émission électronique à effet de champ

Pour les applications d'émission électronique, il importe d'avoir la plus grande émission de courant pour les plus faibles champs électriques appliqués. Les semi-conducteurs à grand gap comme le diamant, les DLC, le SiC et le BN cubique sont des matériaux avec des affinités électroniques très faibles ce qui les rend très intéressants pour les applications d'émission électronique à froid. Afin d'abaisser le champ électrique appliqué nécessaire à l'émission de champ, on peut également modifier la géométrie des émetteurs de façon à augmenter le champ électrique local. Les nanotubes et nanostructures de carbone se sont ainsi révélés très intéressants. L'intérêt pour les nanostructures de SiCN comme source d'électrons apparaît donc clairement.

De nombreux auteurs se sont intéressés à l'intensité du courant d'émission en fonction du champ appliqué [Xie03][Lin02][Cha01a][Che00]. Parmi les nanostructures étudiées, les nanocônes, (4.7 mA/cm² pour un champ électrique de 2.8V/microns) [Che06a] (cf. figure I.2) et les nanobâtonnets de section de 30 nm (4.5 mA/cm² pour 37 V/microns) [Tar00] présentent les meilleures propriétés d'émission. Ces performances sont toutefois en général inférieures à celles des nanotubes de carbone [Che00], la hausse du taux de silicium dans les nanotubes de

SiCN induisant une augmentation du champ électrique nécessaire à l'extraction pour une même densité de courant [Lia07].

Les nanostructures de SiCN présentent en revanche une stabilité d'émission très intéressante, supérieure à celle de nanotubes de carbone ou des nanopointes de Si [Che00] [Che06a][Tar00]. Une décroissance de l'émission de 50 % après 1200 secondes contre 85 % pour les nanotubes de carbone est ainsi rapportée par *Chen et al.* (cf. figure I.6) [Che00]. D'autres auteurs rapportent également un maintien de l'émission à 75 % après 420 minutes [Che06a].

Une bonne stabilité de l'émission des nanotubes de SiCN est également mise en avant dans une atmosphère oxygénée : alors qu'une baisse de 40 % de l'émission des nanotubes sans Si est observée, celles des nanotubes contenant 10% de Si reste quasi constante. Cela est expliqué par une meilleure stabilité des structures de SiCN due à la formation d'une fine couche de quelques nanomètres d'oxyde de silicium qui protège le reste de la structure [Lai07].

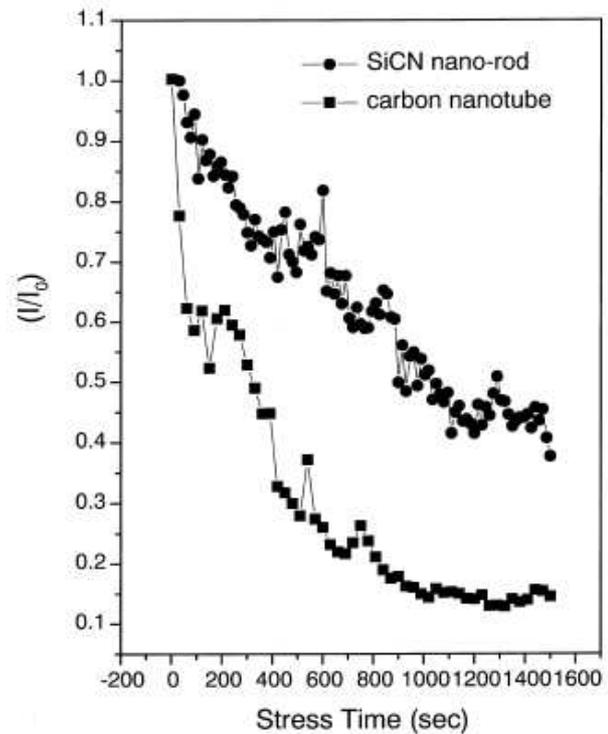


Figure I.6 : Stabilité de l'émission du courant par effet de champ pour des nanotubes de carbone et des nanobarreaux de SiCN [Che00].

3.7 Propriétés pour des applications en tant que matériaux barrières

Des études sur les films de carbonitrides de silicium hydrogénés ont montré leur potentialité pour des applications de protections de l'acier contre la corrosion [Pec06][Pro05] qui repose sur leur grande densité, résistivité et leur caractère inerte. Les films $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ présentent une amélioration par rapport aux films de SiC:H en raison de la présence d'azote qui augmente le caractère résistif du film et diminue la densité de porteurs de charges. La fabrication d'un revêtement $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H} + \text{DLC}$ permet d'obtenir des couches combinant les propriétés de protection contre la corrosion et de dureté des films de SiCN avec les propriétés tribologiques intéressantes des DLC [Pec06].

Chen et al ont également évalué l'intérêt des films de SiCN pour le revêtement biocompatible d'alliage TiNi [Che08]. Il s'agit dans ces travaux de films de type polymère-plasma hautement organiques. Le courant de corrosion mesuré est réduit de 4 ordres de grandeur par l'ajout d'un film de SiCN en surface du substrat de TiNi. Cela est dû en partie au caractère hydrophobe des couches déposées. Ces films présentent des angles de contact de goutte de l'ordre de 90° (angle voisin de $100-110^\circ$ pour le Teflon). Dans ce cas, cela est principalement expliqué par l'importante teneur en liaisons C-H. Des mesures équivalentes sur des dépôts sans hydrogène obtenus par PVD montrent une mouillabilité comparable [Ber01]. Les films de SiCN sont donc également potentiellement intéressants pour leur caractère hydrophobe. Ils ont ainsi été étudiés pour cet aspect comme matériau d'encapsulation pour des dispositifs électroniques sensibles à l'oxygène et à la vapeur d'eau tels que les cellules solaires organiques, les OLEDs (Organic Light Emitting Diodes) ou les microbatteries au lithium. Des auteurs ont ainsi rapporté d'intéressantes propriétés de barrière à l'humidité concernant ces films, qui sont supérieures à celles de SiN et de SiC étudiés [Kal02]. L'utilisation des SiCN dans des systèmes multicouches $\text{SiO}_x/\text{SiC}_x\text{N}_y$ semble également être une voie prometteuse [Ubr07].

Enfin, une utilisation de ces films en tant que membrane pour des procédés de séparation de gaz (H_2) a été étudiée par *Kaffrouni*. L'intérêt de ces films repose sur les propriétés hydrophobes et de résistance à l'oxydation ainsi que sur la possibilité d'obtenir des films très minces et nanoporeux. Ils présentent une alternative aux matériaux utilisés (SiO_2) pour des applications dans des environnements à température élevée [Kaf09a][Kaf09b].

3.8 Conclusion

Les films de SiCN présentent d'intéressantes propriétés mécaniques, optiques, et électroniques notamment qui peuvent être exploitées pour des applications variées. Celles-ci découlent en grande partie du fait que ce sont des matériaux qui existent dans une large gamme de stœchiométries et sous des structures différentes. La composition des films et leurs propriétés varient fortement en fonction de la technique d'élaboration. Le paragraphe suivant traite des différents procédés plasmas et des précurseurs utilisés dans la littérature, et est plus particulièrement axé plus sur les procédés plasmas.

4 Techniques de dépôt de SiCN

Après avoir présenté les différentes propriétés des films de SiCN, nous décrivons dans ce paragraphe différents procédés plasma rencontrés dans la littérature pour la synthèse de ces matériaux en couches minces. Les corrélations entre les paramètres expérimentaux, la composition et les propriétés des films sont détaillées. Les procédés présentés concernent le dépôt physique en phase vapeur et le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma.

4.1 Les procédés PVD

Le procédé PVD (Physical Vapour Deposition) repose sur la pulvérisation d'une cible par des ions. Les particules éjectées de la cible se déposent sur le substrat placé en vis-à-vis pour former un film mince. Les ions peuvent être produits par une source d'ions (canon à ions) ou par un plasma dans l'enceinte de dépôt. Dans ce cas, le plasma est produit par l'application d'une tension négative sur la cible (cathode) dans une enceinte remplie d'un gaz à une pression réduite.

Les variations des conditions expérimentales rencontrées dans la littérature concernent alors généralement la nature de la cible et de l'atmosphère gazeuse ainsi que la température du substrat. Une ou plusieurs cathodes peuvent également être utilisées. En plus de l'argon qui est utilisé pour pulvériser la cible, un gaz réactif peut être ajouté. Les particules éjectées réagissent ainsi avec les espèces actives du plasma pour former un composé différent. Ces variations dans le procédé permettent ainsi d'explorer une grande gamme de composition atomique des films.

Procédés : La principale technique d'élaboration de films de SiCN par PVD utilise une cible de SiC dans une atmosphère composée d'Ar et de N₂ [Tom09][Xia00][Du07][Vlc03][Rey03]. Les cibles peuvent être soit du SiC cristallin, soit des cibles composites de silicium et de carbone. Les modifications de la composition des films sont alors obtenues en faisant varier le taux de N₂ dans le mélange gazeux ou en faisant varier la fraction de Si dans les cibles composites. Une variante consiste à utiliser une cible de Si et une cible de C [Che99c][Gao00][Kou08] ce qui permet de contrôler plus finement la composition des films en faisant varier la puissance appliquée indépendamment sur chacune des cibles.

Une autre alternative consiste à apporter le carbone par l'atmosphère réactive. Des mélanges gazeux composés de Ar/N₂/C₂H₂ [Hoc08][Pen10] ou N₂/CH₄ [Lin02] sont ainsi utilisés par certains auteurs.

Propriétés : Parmi les films de SiCN, ceux synthétisés par PVD présentent en général les meilleures propriétés mécaniques (dureté de 25 à 40 GPa) en raison de leur grande densité et à l'absence d'hydrogène. La température du substrat joue sur la densité et des températures élevées permettent d'obtenir des films composites de SiC et Si₃N₄ soit directement [Xie03][Mis09] soit après recuit haute température à l'issue du dépôt du film [Du06][Du07][Che10]. On peut noter qu'il n'est jamais rapporté de synthèse par PVD des films de SiCN cristallisés. Au niveau des propriétés optiques, les films présentent des gaps modérés (inférieurs à 3 eV) et des indices forts (supérieurs à 2.0) [Pen10][Gao07][Vlc03][Tom09][Sun00]. Cela est principalement lié au fait que des cibles de Si et de SiC sont très souvent utilisées. Les évolutions des propriétés optiques sont alors reliées à la quantité d'azote dans les films et à la densité de liaisons SiC [Sun00][Par03].

4.2 Les procédés CVD

Le dépôt chimique en phase vapeur est une technique reposant sur le dépôt d'espèces gazeuses actives sur une surface. Cette activation se fait en apportant de l'énergie à un mélange gazeux dans une enceinte à une pression réduite, soit par apport de chaleur (CVD thermique « classique ») soit à l'aide d'un plasma (CVD assistée par plasma, PECVD ou PACVD). Les radicaux activés réagissent en phase gazeuse et/ou en surface pour créer de nouvelles espèces qui participent à la croissance du film en se condensant à la surface. Des réactions de désorption ont également lieu, soit par activation thermique (chauffage du substrat), soit assisté par des phénomènes de gravure chimique ou physique. La croissance du film résulte de cet équilibre entre absorption et désorption.

Nous traitons ici des films obtenus par CVD assistée par plasma, la technique de dépôt employée durant ce travail de thèse. Cette technique est largement utilisée pour la croissance de couches minces notamment dans l'industrie micro-électronique. Son intérêt repose principalement sur l'utilisation d'un plasma froid dans lequel l'énergie des électrons est très supérieure à celle des autres espèces. Ainsi, grâce à la haute température des électrons, des réactions de dissociation et recombinaison produisent des espèces et radicaux actifs tout en conservant une température de gaz limitée. Cela est particulièrement intéressant dans le cas de l'utilisation de substrats polymères ou pour la croissance de films multicouches par exemple pour lesquels une température élevée du substrat est indésirable. Un grand nombre de procédés plasmas est utilisé pour la synthèse des films de SiCN (décharges continues, radio fréquence, micro-onde, torche plasma).

Dans les procédés de croissance de SiCN par PECVD, les sources de carbone utilisées sont en général un hydrocarbure (CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4) alors que l'azote provient le plus souvent de N_2 ou NH_3 . Le silicium est apporté soit par du SiH_4 (silane), soit par un composé organosilicié. Certains auteurs utilisent des sources de Si solide. L'hydrogène et un gaz neutre peuvent éventuellement être ajoutés au mélange gazeux.

La très grande majorité des procédés de CVD employés pour la synthèse de films de SiCN emploie donc des précurseurs hydrogénés. La principale différence des films obtenus par rapport à ceux déposés par PVD est alors une teneur plus ou moins importante en hydrogène. Comme souligné dans la description des propriétés, cette incorporation peut être un avantage (saturation des liaisons pendantes, passivation des défauts pour les cellules solaires, abaissement de la constante diélectrique pour les matériaux low-k). Toutefois, il est responsable d'une diminution de la densité des films généralement corrélée à une dégradation des propriétés mécaniques [Wro07][Lo01] et une modification des propriétés optiques. Cette proportion d'hydrogène est très dépendante de la température du substrat et peut être réduite par le chauffage du porte échantillon. Un accroissement de la température du substrat entraîne une plus grande mobilité des espèces participant à la croissance en surface du film tout en accroissant la désorption d'espèces hydrogénées. Ainsi, la densité et la réticulation des films augmente ce qui a pour effet une amélioration des propriétés mécaniques [Wro00][Kuo00][Wro07][Bla06b]. Une température de substrat suffisamment élevée permet d'obtenir des films cristallisés.

Les principaux paramètres expérimentaux explorés dans la littérature concernent donc la puissance injectée dans le plasma, la température du substrat et le mélange gazeux utilisé. Ce paragraphe traite des différents procédés de PACVD rencontrés dans la littérature et des caractéristiques des films obtenus. Les procédés sont différenciés en fonction de la source de silicium utilisée : pièces de Si solide, silane (SiH_4) ou composés organosiliciés.

4.2.1 PECVD à base de Si solide

S'inspirant des observations faites sur le dépôt de SiCN dans des décharges micro-ondes à base de N_2/CH_4 sur substrat de Si ou dans un réacteur muni de tube en quartz [Che96][Che97][Bad98], l'ajout d'une source solide de Si présente une option simple pour fournir du silicium à la décharge. Cette technique a été utilisée notamment *Badzian et al.* [Bad98][Bad99] et par le groupe de Hui Lin Chang de l'université Chiao Tung de Taiwan [Cha01a][Cha01b][Cha02]. Des colonnes de Si solide sont ajoutées sur le porte substrat, de façon symétrique autour du substrat dans un réacteur micro-onde tubulaire (cf. figure I.7). Le

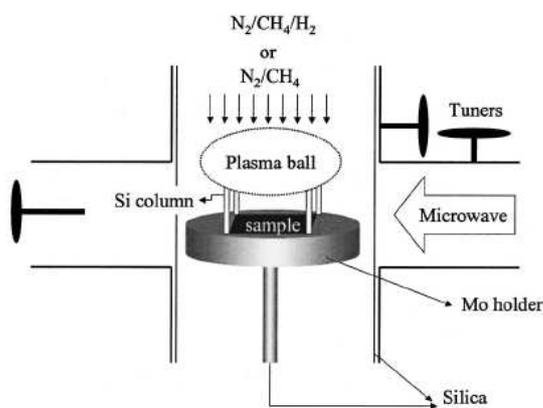


Figure I.7 : Dispositif expérimental pour le dépôt de films de SiCN dans un réacteur micro-onde tubulaire avec des sources de Si solide [Cha02].

plasma incident composé de N_2/CH_4 grave le silicium et le fournit à la décharge pour la croissance des couches minces. Les films obtenus sont constitués des cristallites ou des nanostructures de SiCN pour des températures de substrat supérieures à 1000 °C [Bad99][Cha01a][Cha01b]. Cette technique a été utilisée dans le cadre de ce travail de thèse pour confirmer le rôle du silicium dans la synthèse de films minces composés de C et de N dans un plasma N_2/CH_4 [Bul09]. Les résultats sont présentés dans le chapitre III.

4.2.2 PECVD à base de SiH_4

Afin d'assurer un apport constant et contrôlé de silicium, une source gazeuse est généralement utilisée. Le silane (SiH_4) est la molécule historiquement et largement utilisée pour synthétiser des films minces à base de silicium, que ce soit dans l'industrie ou la recherche. Cette molécule présente en effet de nombreux avantages. Elle ne contient que du silicium et de l'hydrogène, et la liaison Si-H est extrêmement réactive, ce qui permet d'obtenir aisément des radicaux siliciés. CH_4 et N_2 sont généralement utilisés en tant que gaz réactifs additionnels mais certains groupes travaillent avec C_2H_2 , C_2H_4 ou NH_3 . Un gaz contenant à la fois du carbone et de l'azote peut également être employé tel que la méthylamine CH_3NH_2 [Wu00a][Wu01]. La présence d' H_2 , parfois ajouté, est selon certains

auteurs, primordiale pour l'incorporation du carbone dans les films [Wu00b]. Des gaz non réactifs peuvent également être ajoutés de manière à obtenir une décharge plus stable et à augmenter les collisions entre espèces du plasma. Il s'agit en général de l'argon [Jed04] ou de l'hélium [Wu00b].

L'utilisation de silane dans les plasmas micro-ondes permet de synthétiser des films cristallins et des nanostructures de SiCN. Ce type de procédé a été largement étudié par le groupe de Lui Chong Chen et la nanostructuration des films dépend principalement de la température du substrat (des cristallites de SiCN sont obtenues pour des températures supérieures à 800 °C). Leur gap varie en fonction du procédé de dépôt. Des valeurs de 4.4 eV et 3.8 eV sont mesurées pour les films obtenus par les procédés ECR (Electron Cyclotron Resonance) et micro-onde résonant respectivement [Che99b][Che98]. Les phases cristallines produites dans ces procédés à base de SiH₄ présentent également les plus grandes duretés [Cha01a][Che99a]. D'après la littérature, une grande variété de films cristallisés et de nanostructures [Tar00][Lia07][Che98][Che06a] est obtenue dans les plasmas à base de silane, avec ou sans catalyseur. L'ensemble des travaux rapportant la synthèse de films de SiCN cristallisés a été réalisé avec des procédés plasmas micro-onde (micro-onde résonant ou ECR).

Composition chimique : Selon certains auteurs, l'utilisation de SiH₄ permet de faire varier largement la composition atomique des films. Celle-ci peut être modulée aisément en modifiant le taux d'hydrocarbure dans le mélange plasmagène. Ainsi, une hausse du taux de CH₄ de 0 à 20 % [Che05a] ou de C₂H₂ de 0 à 30 % [Afa05] dans un plasma à base de SiH₄ entraîne une hausse de la teneur en carbone des films de 0 à 25 % et de 0 à 60 % respectivement (cf. figure I.8). En variant le taux d'hydrocarbure, on passe de films type SiN_x:H à SiC_xN_y:H.

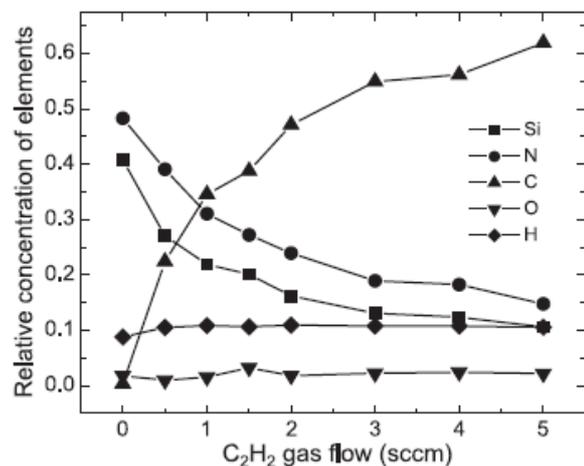


Figure I.8 : Composition atomique en fonction du débit de C₂H₂ dans une décharge SiH₄/N₂/C₂H₂ [Afa05].

Toutefois, si le taux de carbone varie fortement, de nombreux auteurs relèvent un très faible taux de liaisons Si-C dans les films obtenus dans les procédés micro-onde [Tar00][Che99b][Che06a]. *Chen et al* se sont intéressés à la composition atomique des films (mesurée par XPS) et à l'impact de l'ajout de NH₃ dans le mélange gazeux SiH₄/CH₄/H₂ [Che05b]. L'ajout d'une faible quantité de NH₃ (5 %) entraîne un passage d'un film type SiC à un film SiN, avec une quantité négligeable de liaisons SiC dans le film, comme le montre la figure I.9 qui présente la décomposition des spectres XPS des films correspondants. *Chen et al* ont ainsi montré que cela était dû à la plus grande affinité du silicium avec l'azote, les groupements Si-N-C étant plus stables que les groupements Si-C-N [Che05b]. Le calcul de l'énergie des différents groupements Si/N/C montre que les configurations Si-N-C et Si-N=C présentent une énergie plus faible comparée aux groupements Si-C-N et SiC=N et sont donc favorisés. En présence d'azote, le silicium et le carbone ne se lient alors pas entre eux, et la liaison Si-N est prédominante dans le film. L'incorporation du carbone dans les films, avec la hausse du taux d'hydrocarbure dans le mélange gazeux, se fait alors principalement sous la forme de liaisons N-C sp² et sp³ dans un réseau de type SiN.

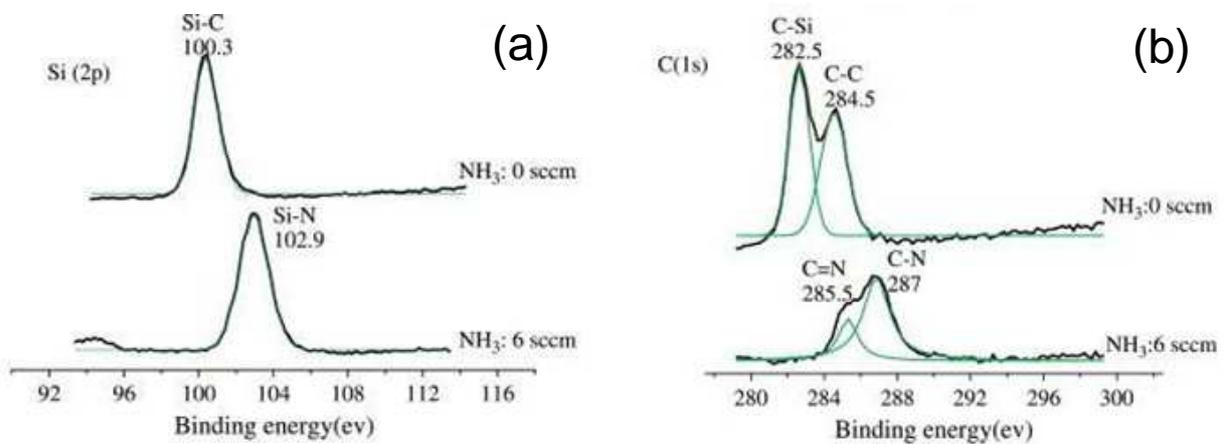


Figure I.9: Décomposition des pics Si 2p (a) et C1s (b) pour les films déposés dans un plasma SiH₄/CH₄/H₂ avec 0 % NH₃ et 5 % NH₃ [Che05b].

La difficulté d'incorporer des liaisons Si-C à partir de SiH₄ est également observée pour les dépôts obtenus dans les plasmas Radio-Fréquence même si les résultats diffèrent selon les auteurs. Des conclusions similaires à celles de *Chen* sont tirées par *Afanasyev-Charkin et al* dans un mélange SiH₄/C₂H₂/N₂/Ar [Afa04]. En revanche, *Jedrzejowski et al.* relèvent par des mesures FTIR et XPS une augmentation des liaisons Si-C ainsi qu'une baisse des liaisons Si-N avec la hausse du taux de CH₄ dans un mélange SiH₄/CH₄/N₂/Ar [Jed04].

D'autres auteurs quant à eux relatent même l'impossibilité d'incorporer du carbone dans les procédés ECR à base de $\text{SiH}_4/\text{CH}_4/\text{N}_2$ sans ajout de H_2 dans la décharge [W00a][Wu00b]. L'incorporation de carbone, en utilisant C_2H_2 en tant que hydrocarbure, n'est pas possible même avec l'ajout de H_2 [Wu00a].

Propriétés : Les films $\text{a-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ obtenus par PECVD à base de SiH_4 présentent en général des duretés inférieures (20-30 GPa) à celles des films déposés par PVD. Les propriétés mécaniques augmentent avec la hausse du taux de carbone et la densité de liaisons Si-C [Jed04][Che99a]. Les propriétés optiques des couches minces sont en général proches de celles des films de $\text{SiN}_x\text{:H}$ avec des indices plus faibles variant entre 1.8 et 2.1 en fonction du taux de carbone. Le gap est également plus élevé que pour les films synthétisés par PVD et varie aussi largement en fonction du taux de carbone. Une décroissance de 4.3 à 1.0 eV et de 4.1 à 3.2 eV est ainsi mesurée respectivement pour des taux de C variant entre 0 et 60 % (C_2H_2 , décharge plasma pulsée [Afa05]) et 0 et 25 % (CH_4 , micro-onde [Che05a]).

En conclusion, le silane comme précurseur du silicium permet la synthèse de films de SiCN. Son utilisation dans des plasmas micro-onde (résonnants ou ECR) avec des températures de substrats élevées (supérieures à 800 °C) produit des films cristallisés. Concernant la composition atomique, de grandes variations sont obtenues simplement en faisant varier le flux d'hydrocarbure selon certains auteurs, alors que d'autres relèvent la difficulté d'incorporer du carbone. Cet aspect semble dépendre de nombreux paramètres tels que le type de plasma, la source de carbone ou l'ajout d'hydrogène. De plus, dans le cas où l'incorporation de carbone est observée, celui-ci est peu lié au silicium, et des dépôts de type $\text{SiN}_x\text{:H}$ avec des liaisons C-N sont alors obtenus.

4.2.3 PECVD à base d'organosiliciés

L'emploi de SiH_4 présente toutefois des inconvénients majeurs. C'est en effet un gaz qui peut s'enflammer ou exploser spontanément à l'air et qui est responsable de nombreux accidents [Che06c]. Pour cette raison, une dilution dans un gaz inerte est nécessaire et une installation coûteuse et hautement sécurisée est indispensable.

Une alternative à l'utilisation du silane consiste en l'emploi de précurseurs organosiliciés qui sont plus sûrs et qui représentent une solution intéressante dans l'optique d'une meilleure sécurité et d'une réduction des coûts. Un autre intérêt de ces composés est qu'ils possèdent des liaisons Si-C dans leur structure. Leur utilisation pour la synthèse de

films minces de SiCN peut ainsi se révéler intéressante à la vue de la composition des films obtenus à partir de SiH₄.

Les organosiliciés : Les organosiliciés sont des molécules composées d'un ou plusieurs atomes de silicium liés à des groupements méthyles, atomes d'hydrogènes ou autres éléments. Ainsi, les précurseurs de type polysilazane, qui contiennent également des atomes d'azote, présentent l'ensemble des éléments nécessaires à la croissance des films de SiCN. On peut alors procéder à la synthèse de films minces à partir de ce seul précurseur et d'un gaz non réactif [Fai08][Baa09]. Par ailleurs, la présence dans le précurseur de liaisons Si-C, Si-N ou de groupements Si-N-C peut se révéler favorable en vue de leur incorporation dans les films.

Procédés : Ces précurseurs sont liquides à température et pression ambiante et sont faciles à mettre en œuvre dans les procédés de dépôt. Le produit est injecté dans le réacteur sous forme gazeuse. Cette injection peut être assistée par un gaz vecteur, souvent choisi parmi Ar, He, N₂ ou H₂. L'ajout de tels gaz est très fréquent et permet une stabilisation du plasma. Cela constitue une assistance pour la dissociation du précurseur et permet également, dans le cas de N₂ et H₂, de générer des réactions de recombinaisons en phase gazeuse. De nombreux procédés plasma permettent la synthèse des films de SiCN à partir d'organosiliciés (DC, RF, plasmas micro-onde).

Caractéristiques des films obtenus : La nature organique des précurseurs résulte dans des films hydrogénés et organiques, moins denses que ceux obtenus par PVD ou PECVD à base de SiH₄. Cela peut être un handicap pour la synthèse de films durs mais peut également constituer un atout pour certaines propriétés et applications. Ainsi, les organosiliciés sont particulièrement intéressants pour la synthèse de matériaux low-k, où l'incorporation de groupements méthyles permet de réduire la constante diélectrique grâce la faible polarisabilité des ces groupements et à une densité plus faible du matériau élaboré [Gou08].

L'utilisation de précurseurs organosiliciés permet également de déposer des films de type polymère plasma [Che08]. Dans ce type de film peu dense, peu réticulé et très organique, la structure de base du monomère est conservée. La frontière entre les films durs et les films type polymère plasma n'est pas nette. Le maintien de la structure du monomère est déterminé principalement par le degré de dissociation de la molécule. Ce degré de dissociation est

déterminé par l'énergie apportée par molécule de précurseur. Ce paramètre a été défini par Yasuda en 1973 comme l'énergie par unité de masse du précurseur [Kaf09b]. En résumé, pour une faible puissance, les molécules de précurseur sont peu fragmentées et la structure est largement conservée dans les films. Ceux-ci sont de type polymère plasma, fortement hydrogénés et organiques. Une augmentation de la puissance absorbée par le plasma permet une meilleure dissociation du précurseur induisant des films plus denses, plus durs, fortement réticulés, inorganiques et moins hydrogénés [DiM05][Vas06].

Afin de réduire l'organocité des films, la température du porte substrat constitue également un paramètre important. Cela joue à la fois sur la mobilité des espèces contribuant au dépôt et sur la désorption d'hydrogène et des groupements méthyles. La température du substrat a un impact direct sur la densité et la réticulation du film [Bla06b]. Une hausse entraîne généralement une augmentation de la dureté [Fai08][Kuo00][Wro07][Bla06a] qui peut être importante. Une hausse de 5 à 35 GPa est ainsi mesurée pour une augmentation de la température de substrat de 30 à 400 °C [Bla06a].

Un très grand nombre d'organosiliciés sont utilisables ce qui permet d'obtenir des films avec de compositions variées. Une importante partie de la littérature est d'ailleurs consacrée à la caractérisation des films en fonction du précurseur utilisé. L'équipe de Wrobel a ainsi particulièrement étudié cet aspect dans des plasmas de diffusion [Wro09].

Les principaux paramètres expérimentaux qui influent sur la nature des films déposés à partir d'organosiliciés sont donc la nature du précurseur et des gaz réactifs, la puissance plasma et la température du porte substrat.

Dans le paragraphe suivant, on s'intéresse aux procédés et aux films obtenus à partir d'hexaméthylidisilazane, molécule qui a été utilisé durant ce travail.

L'hexaméthylidisilazane (HMDSN)

L'hexaméthylidisilazane est une molécule de composition $(\text{CH}_3)_3\text{-Si-NH-Si-(CH}_3)_3$. Elle possède un groupement C-Si-N ce qui en fait un précurseur particulièrement intéressant pour la synthèse de carbonitride de silicium. Ce produit a été étudié dans la littérature pour la synthèse de films durs ainsi que pour la fabrication de polymère plasmas. Plus d'informations concernant HMDSN sont données dans le chapitre II.

Des procédés plasmas à base de HMDSN très variés sont utilisés, du plasma diode DC [Hey95] au procédé torche plasma [Wag06][Wag07]. La plupart des articles traitent de la

synthèse de films de $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ obtenus avec des procédés plasma RF [Baa09][Kuo00][Pro05][Vas06][Fai08][Fai03][Sch07][Kaf09].

Les films obtenus sont très généralement amorphes mais ils peuvent contenir des nanocristallites de phase de Si_3N_4 et SiC pour des films déposés à des températures de substrat supérieures à $1000\text{ }^\circ\text{C}$ dans un procédé à torche plasma [Wag06][Wag07]. De façon plus surprenante, *Fainer et al* obtiennent des films composés de nanocristallites de Si_3N_4 dans une phase amorphe par un procédé RF pour des températures de substrat inférieures à $500\text{ }^\circ\text{C}$. Des mesures de dureté mettent en avant des valeurs élevées de 20 à 30 GPa qui sont expliquées par la présence de cristallites dans une phase amorphe [Fai08].

Les matériaux élaborés avec HMDSN comme seul réactif (plus un gaz non réactif de type Ar ou He) présentent des compositions proches du précurseur en C, Si et N. La composition atomique des films, sans tenir compte du taux d'hydrogène, est en général de l'ordre de 20-30 % pour Si, 40-50 % pour C et 10-15 % pour N [Fai08][Kuo00]. La mesure étant très souvent réalisée par spectroscopie XPS ou Auger, l'hydrogène est rarement quantifié dans la littérature. Des taux d'hydrogène de l'ordre de 10 à 40 % [Hey95][Pro05][Sch07] sont rapportés.

Afin de compenser le déficit d'azote par rapport au carbone dans HMDSN (1 atome d'azote pour 6 atomes de carbone), NH_3 ou N_2 sont fréquemment ajoutés au mélange plasmagène. Les films sont alors plus riches en azote et une baisse des liaisons Si-C remplacées par des liaisons Si-N est observée [Kaf09][Fai03]. Les propriétés optiques tendent également à se rapprocher de celles de SiN avec des indices compris entre 1.6 et 2.2 et des gaps qui tendent vers ceux du nitrure de silicium [Fai08]. Les duretés des films amorphes élaborés sont en général inférieures à celles des films obtenus par PVD de l'ordre de 10 à 20 GPa [Wag06][Wag07][Sch07] en raison de la plus faible densité, de l'important taux d'hydrogène et du caractère organique des films.

La hausse de la température entraîne une augmentation de la densité ainsi qu'une baisse de la teneur en hydrogène et du caractère organique des dépôts. Une hausse de l'indice [Baa09], de la dureté des films [Kuo00] et de la constante diélectrique [Fai08] est alors généralement observée.

5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons fait le point sur l'état de l'art des films minces de SiCN et les procédés utilisés. Il ne saurait être exhaustif, la littérature concernant les films de SiCN étant très abondante. Il permet d'appréhender les nombreuses propriétés et applications potentielles de ces matériaux ainsi que les divers procédés utilisés pour leur élaboration et l'incidence sur les propriétés fonctionnelles.

L'intérêt de ces films réside donc principalement dans le fait qu'ils consistent en un matériau intermédiaire entre le carbure et le nitrure de silicium. Il en découle d'importantes propriétés mécaniques (dureté, coefficient de friction) et optiques (indices, gap optique) dont les valeurs peuvent être modulées par les variations des paramètres expérimentaux.

Le précurseur de silicium employé en PECVD est de toute première importance. L'utilisation de silane permet de faire varier la composition des films simplement sur de larges gammes grâce à sa grande réactivité. Toutefois, c'est un gaz particulièrement dangereux et l'incorporation du carbone dans un réseau ternaire n'est pas simple. L'utilisation d'un organosilicié en tant que précurseur de Si est très intéressante, grâce à la présence des liaisons recherchées (Si-C, Si-N, N-Si-C) dans la molécule ainsi qu'à la plus grande sécurité du procédé. Toutefois, comparé aux procédés à base de silane, les processus menant à la croissance du film sont compliqués par l'emploi de ces molécules composées de nombreux groupements chimiques. Leur dissociation dans le plasma crée des radicaux variés qui vont se recombinaison en phase gazeuse et à la surface pour donner naissance à la couche mince.

6 Objectif du travail

Il existe donc un fort intérêt à la compréhension des phénomènes contrôlant la croissance du film. L'évolution de la nature, de la composition et des propriétés des films minces combinée à l'analyse de la phase plasma peut permettre de mieux appréhender ces processus.

Le but de ce travail de thèse est ainsi de synthétiser des films minces de SiCN dans un réacteur de CVD assisté par plasma micro-onde. Les études concernent principalement l'influence des paramètres expérimentaux sur les caractéristiques des films (composition, structure, morphologie, propriétés) avec comme objectif de moduler leurs propriétés optiques. Une attention particulière a été portée à l'étude du procédé à travers l'analyse de la phase plasma par techniques optiques.

Chapitre II : Dispositif expérimental et techniques de caractérisation

Ce travail consiste en la mise au point du procédé expérimental de façon à pouvoir synthétiser des couches minces de SiCN dont on peut modifier la composition et les propriétés optiques en jouant sur les paramètres expérimentaux. On s'est particulièrement intéressé à la caractérisation des films selon leur structure, composition et propriétés optiques, ainsi qu'à celle de la phase plasma avec pour objectif d'avancer dans la compréhension du processus de croissance des couches minces. La première partie de ce chapitre décrit le dispositif expérimental utilisé et qui a permis la synthèse de films de carbonitride de silicium. Les deuxième et troisième parties décrivent les techniques de caractérisation du plasma et des films respectivement.

1 Dispositif expérimental

Nous utilisons dans cette étude un plasma micro-onde haute pression (quelques dizaines de torr) fonctionnant sur le principe d'une cavité résonnante. Ce réacteur a été utilisé précédemment pour la synthèse de films de diamant [Ben00][Lam04] ainsi que pour des travaux sur le dépôt de nitrure de carbone [Kou08]. Ce paragraphe détaille les différents éléments qui composent le dispositif expérimental.

1.1 Réacteur plasma

Le dispositif utilisé est un réacteur de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde à cavité résonnante de type ASTeX. Le schéma du réacteur est présenté dans la figure II.1. Le plasma repose sur la création d'une onde stationnaire à l'intérieur de la cavité haute fréquence. Cette onde stationnaire présente des maxima de champ électrique qui

vont permettre l'amorçage et l'entretien de la décharge. Un générateur SAIREM GMP 20 KEDC 2 kW délivre un rayonnement électromagnétique de fréquence 2.45 GHz qui est injecté dans un guide d'onde rectangulaire propageant l'onde dans le mode fondamental TE_{10} . L'adaptateur d'impédance du guide d'onde rectangulaire est constitué de 3 plongeurs à vis (stubs) et d'un piston de court-circuit situé au fond de la cavité. Leur positionnement permet de minimiser la puissance réfléchie et d'optimiser la puissance transmise au plasma. Une antenne en laiton refroidie par circulation d'eau assure le couplage entre le mode fondamental TE_{10} dans la cavité rectangulaire et le mode fondamental circulaire TM_{01} se propageant dans le guide d'onde cylindrique.

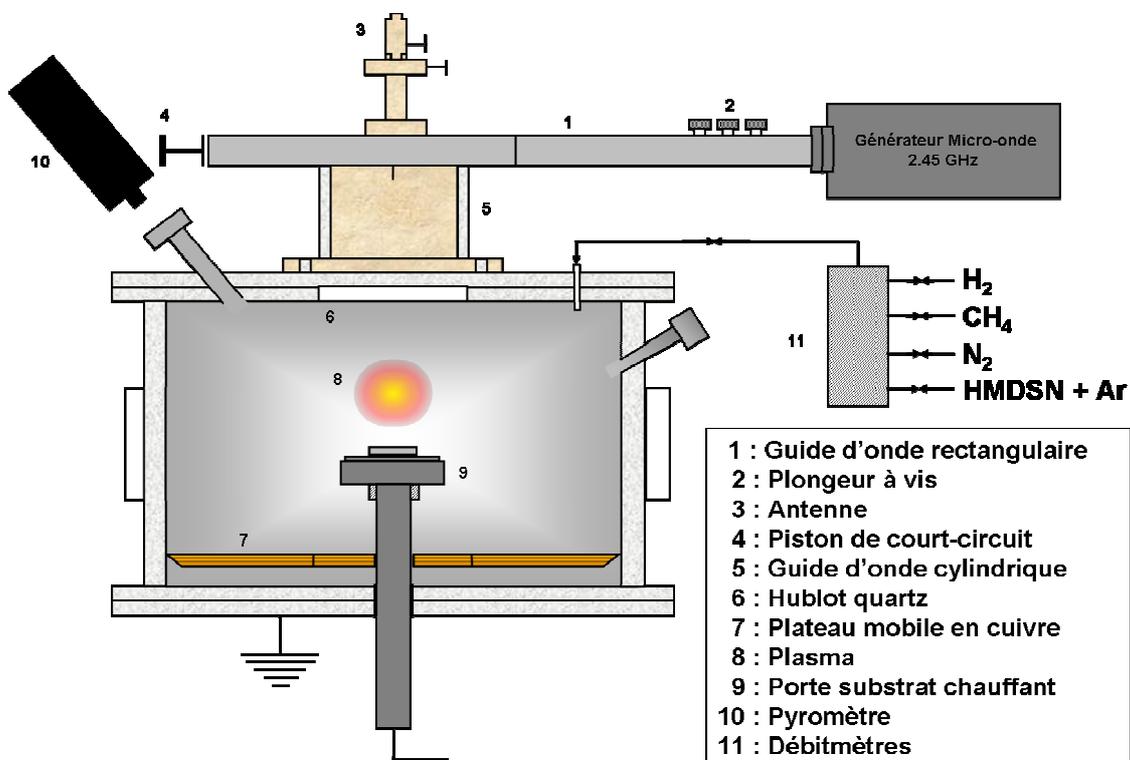


Figure II.1 : Schéma du réacteur de CVD assisté par plasma micro-onde.

La cavité résonnante sous vide est séparée du guide cylindrique par un hublot diélectrique en quartz qui assure le passage de l'onde hyperfréquence et l'étanchéité du réacteur. Un plateau en cuivre mobile situé dans la partie inférieure du réacteur réfléchit l'onde incidente de manière à créer une onde stationnaire. Afin d'assurer la continuité électrique des parois du réacteur et d'éviter les fuites micro-ondes, des bouchons composés d'un maillage métallique sont situés devant les hublots de grand diamètre.

Plusieurs maxima de champ électrique peuvent exister conjointement à l'intérieur de la cavité. Cela peut entraîner l'apparition d'un ou plusieurs plasmas au niveau de la fenêtre en

quartz, voire dans le guide d'onde où un plasma d'air peut s'amorcer à la pression atmosphérique. Ceci doit absolument être évité car le plasma endommage rapidement et fortement le hublot, entraînant une pollution des parois et du dépôt.

On doit donc s'assurer du maintien d'un unique plasma stable, éloigné de la fenêtre en quartz et proche du porte substrat. Ceci est obtenu par un dimensionnement adéquat de la cavité afin d'obtenir une onde stationnaire dont le maximum de champ électrique est approximativement au centre de la cavité sous vide. Cela est réalisé principalement par l'ajustement de la position du plateau en cuivre mobile au fond du réacteur. La position du porte substrat modifie également la configuration de la cavité et participe de ce fait à l'établissement de l'onde stationnaire, de même que les positions d'autres éléments tels que la l'antenne ou le piston de court-circuit.

Afin de déterminer les positions optimales des différents éléments mobiles du réacteur, des études ont été entreprises avec M. Olivier Leroy et de M. Philippe Leprince du Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas (Orsay). Des simulations de la répartition du champ électrique dans notre réacteur ont été réalisées à l'aide du logiciel CST Microwave Studio. Ce programme permet d'étudier le comportement de structures en 3 dimensions et leur réponse à une excitation haute fréquence. On peut ainsi déterminer les modes propres de résonance de la cavité et la distribution du champ électromagnétique. Ces simulations nous donnent une cartographie du champ électrique du réacteur à vide, c'est-à-dire la répartition et l'amplitude du champ électrique au moment de l'amorçage. L'objectif de ces études est de trouver les positions des éléments mobiles permettant d'avoir à la fois :

- un maximum de champ important proche du porte substrat (position où le plasma est susceptible de s'amorcer),
- des champs électriques faibles au niveau du hublot en quartz ainsi qu'au niveau des différents éléments du guide d'onde.

La figure II.2 présente les résultats pour trois positions du porte substrat et illustre l'importance de ce paramètre. L'échelle des couleurs représente la valeur du champ électrique de 0 V/m (bleu) à 2000 V/m (rouge) pour 1 W de puissance incidente. D'après ces simulations, la position basse du porte substrat est préférable car elle correspond à des valeurs importantes au centre du réacteur, et réduites au niveau de la transition guide d'onde rectangulaire-cylindrique ainsi qu'au niveau du hublot. On peut toutefois noter dans cette configuration l'existence d'un maximum de champ vers le haut de la cavité, proche du hublot. Cependant, on arrive expérimentalement à maintenir un plasma stable proche du porte substrat en jouant sur le piston de court-circuit.

Les résultats de ces simulations nous ont permis d’obtenir des positions optimales pour l’ensemble des pièces mobiles qui constituent la cavité résonnante. Bien que l’amorçage du plasma change l’impédance de la cavité et les conditions de propagation de l’onde hyperfréquence, ce dimensionnement de la cavité a permis expérimentalement le maintien d’une décharge stable pour l’ensemble des mélanges gazeux utilisés par la suite.

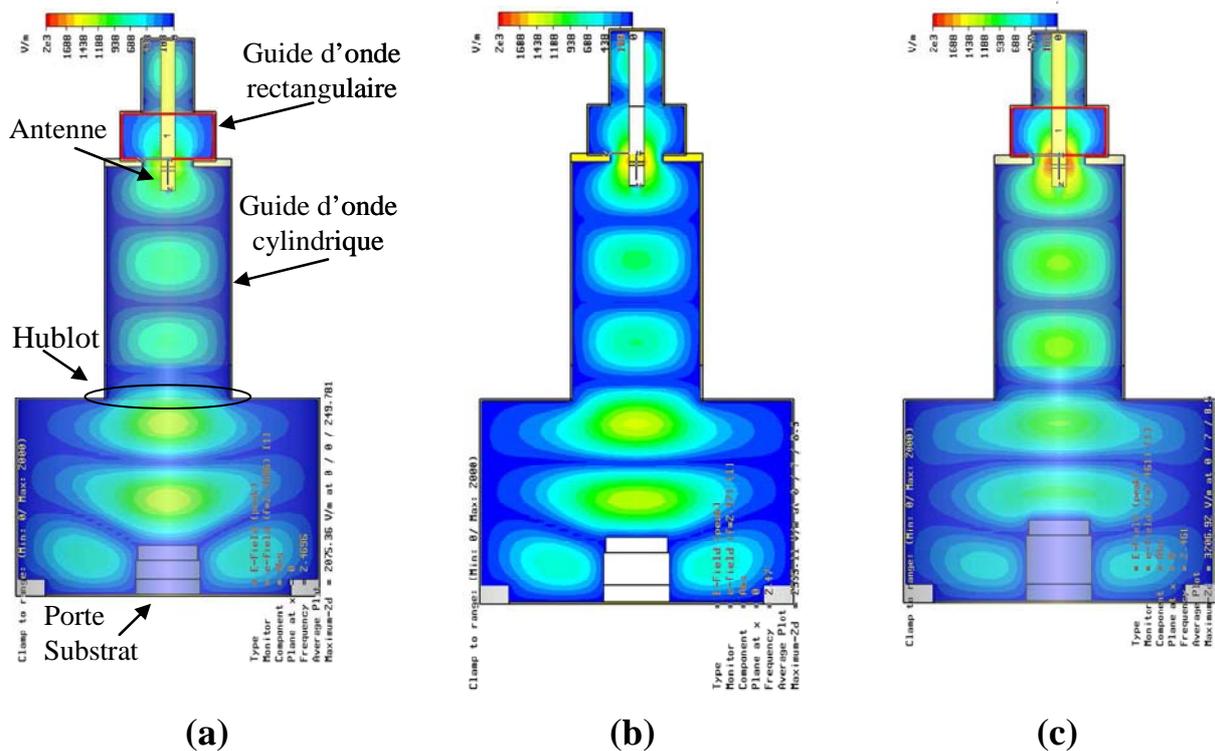


Figure II.2 : Cartographie du champ électrique dans le réacteur simulé avec CST Microwave Studio pour 3 positions du porte substrat : position basse (a), médiane (b) et haute (c).

1.2 Porte substrat

Un porte substrat chauffant de deux pouces de diamètre contrôlé en température est situé au centre du réacteur. Celui-ci est constitué d’une pièce cylindrique en molybdène sur laquelle reposent les substrats. Un filament de tungstène placé à l’intérieur du porte substrat permet d’atteindre des températures de 550 °C par chauffage ohmique. La température du porte substrat est contrôlée par deux dispositifs de façon à s’assurer de la justesse de la mesure. Un thermocouple de type K mesure la température de la face arrière du porte substrat en molybdène tandis qu’un pyromètre est utilisé pour suivre la température du substrat directement. La différence de température relevée entre les deux méthodes est toujours inférieure à 30 °C pour l’ensemble des expériences réalisées.

Le porte substrat est électriquement à la masse. Néanmoins, la surface supérieure de celui-ci (en contact avec le plasma et le substrat) est recouverte d'une couche de SiCN isolante. De plus, des substrats résistifs sont utilisés (silicium peu dopé, silice). On peut donc considérer que le substrat est à un potentiel flottant auquel nous n'avons pas accès.

1.3 Système de pompage et de contrôle de la pression

Le groupe de pompage est constitué d'une pompe à palettes et d'une pompe turbomoléculaire. Une pompe turbomoléculaire PFEIFFER HiPace 300 permet d'atteindre une pression résiduelle avant amorçage du plasma de l'ordre de 10^{-6} torr. Ce vide résiduel est mesuré à l'aide d'une jauge Penning. Une pompe à palettes Leybold TRIVAC assure l'évacuation des gaz pendant le processus de dépôt. La pression de travail (de l'ordre de quelques dizaines de Torr) est mesurée par une jauge capacitive Edwards 600 AB TRANS 1000 MB fonctionnant de 0 à 1000 mbar. Les gaz étant injectés en continu dans le réacteur, l'ajustement de la pression se fait à l'aide d'une électrovanne située entre le réacteur et la pompe à palettes. Elle est régulée en fonction de la consigne donnée et de la pression mesurée par un module PID analogique fonctionnant en boucle fermée.

1.4 Gaz plasmagène

Les principaux plasma utilisés durant ces travaux sont constitués de CH_4 (N45, pureté > 99.995%), N_2 (Alphagaz 2, pureté > 99.9999 %), Ar (Alphagaz 2) et H_2 (Alphagaz 2). Les débits des gaz sont contrôlés par des débitmètres massiques. Les gaz sont mélangés en sortie des débitmètres et introduits dans l'enceinte via une « douche » située dans la bride supérieure du réacteur.

1.5 Source de silicium

1.5.1 Source de silicium solide

Deux sources différentes de silicium ont été utilisées pour l'élaboration des films. D'après les travaux antérieurs de Kouakou [Kou08] concernant la synthèse de CN_x dans ce même réacteur, un apport de silicium est nécessaire à la croissance des films dans un plasma CH_4/N_2 . Afin de confirmer cette hypothèse, et en nous inspirant de travaux présentés dans le

chapitre bibliographique, nous avons utilisé comme source de Si solide des pièces de substrat de silicium placées sur le porte substrat. Ces expériences sont décrites dans le chapitre III.

1.5.2 Source de silicium gazeux : hexaméthylidisilazane (HMDSN)

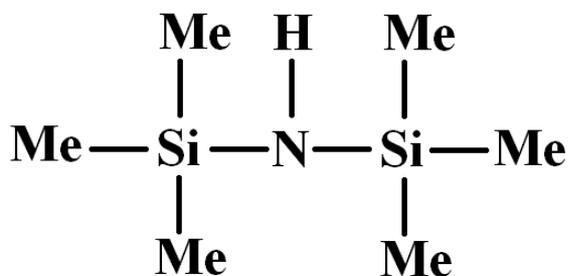
Une source gazeuse de Si a été employée dans la majeure partie des travaux de cette thèse. Il s'agit d'un organosilicé liquide à température et pression ambiante, l'hexaméthylidisilazane de classe semi-conducteur fourni par la société SIGMA ALDRICH.

Choix de HMDSN

Ce produit a été choisi comme précurseur de silicium pour plusieurs raisons. Comme expliqué dans le chapitre I, l'intérêt principal des organosiliciés réside dans une plus grande sécurité du procédé. Bien qu'il soit inflammable, il est beaucoup plus sûr que le silane qui peut s'enflammer spontanément à l'air. C'est également un produit relativement peu onéreux et courant d'utilisation en micro-électronique où il est utilisé pour augmenter l'adhésion des résines photosensibles sur les substrats de Si. De plus, il possède des liaisons Si-N et Si-C, ce qui est intéressant dans l'optique d'incorporer ces liaisons au dépôt. Enfin il a montré ses potentialités pour le dépôt de couches minces à base de Si comme décrit dans le chapitre I.

Composition et structure du HMDSN

L'hexaméthylidisilazane est une molécule de formule $C_6H_9Si_2N$ composée de 6 groupements méthyles, 2 atomes de Si et un groupement NH. Sa masse molaire est de 161.4 g/mol, sa température d'ébullition de 124-127 °C à la pression atmosphérique et sa densité est de 0.774 g/cm³. Ce produit est obtenu à partir d'une réaction exothermique entre le chlorotriméthylsilane et l'ammoniac [Kro00].



Liaisons	Energie (eV)
C-H	4.3
Si-C	3.1
Si-N	3.4
N-H	4.1

Figure II.3 : Molécule de HMDSN et énergies des différentes liaisons [Kim97].

Le spectre d'absorption infrarouge de HMDSN gazeux permet d'observer les vibrations des différents groupements constituant le précurseur (cf. figure II.4)

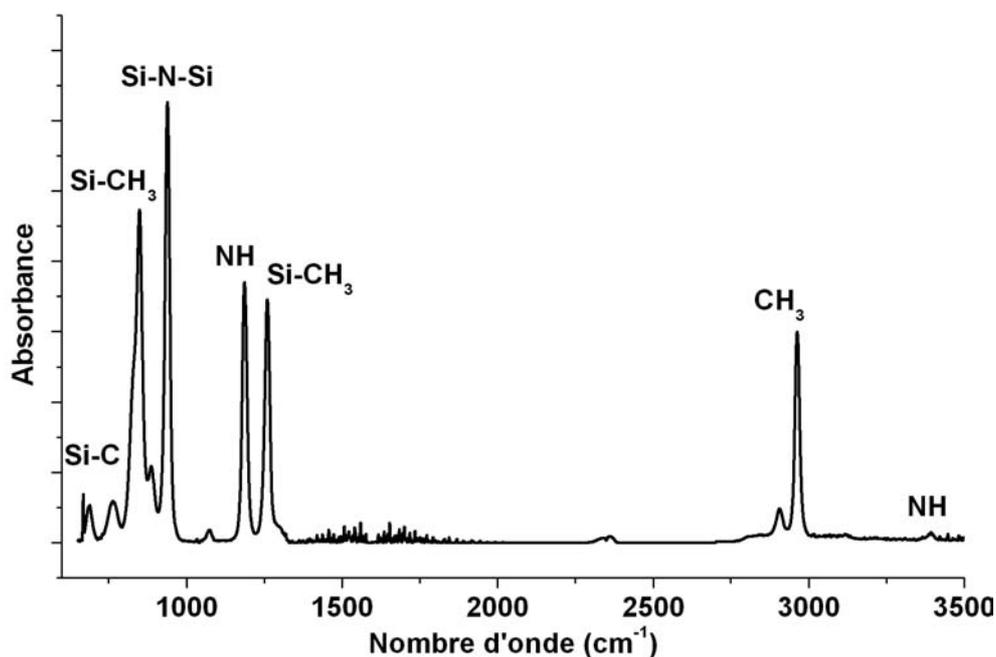


Figure II.4 : Spectre d'absorption IR de HMDSN gazeux.

Les énergies d'absorption et leurs assignations sont réunies dans le tableau II.1. Des explications sur la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier et des différents modes de vibration se trouvent dans la deuxième partie de ce chapitre.

Position (en cm^{-1})	Groupement et type de vibration
650, 760	Elongation de Si-C
880, 840	Balancement de CH_3 dans $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$
940	Elongation asymétrique de (Si-N-Si) dans Si-NH-Si
1180	Cisaillement de (N-H) dans Si-NH-Si
1260	Cisaillement de (CH_3) dans Si- CH_3
2900	Elongation symétrique (C-H) dans CH_3
2960	Elongation asymétrique de (C-H) dans CH_3
3390	Elongation de N-H

Tableau II.1 : Bandes d'absorption infrarouges caractéristiques d'HMDSN [Che08] [Kaf09b][DiM08].

Une absorption centrée vers 1070 cm^{-1} est observée dans le spectre FTIR (cf. figure II.4). Cette bande ne correspond pas à une vibration de HMDSN. Elle est observée dans l'hexaméthylsiloxane (HMDSO) et est attribuée à l'élongation asymétrique de Si-O dans Si-O-Si [Bou05][Gou04]. Elle est très probablement due à une oxydation du précurseur. On note aussi sur ce spectre des bandes d'absorption caractéristiques de l'eau entre 1300 et 1600 cm^{-1} et celles de CO_2 vers 2350 et 670 cm^{-1} . Elles sont reliées à des absorptions dues à l'atmosphère.

Système d'injection de HMDSN

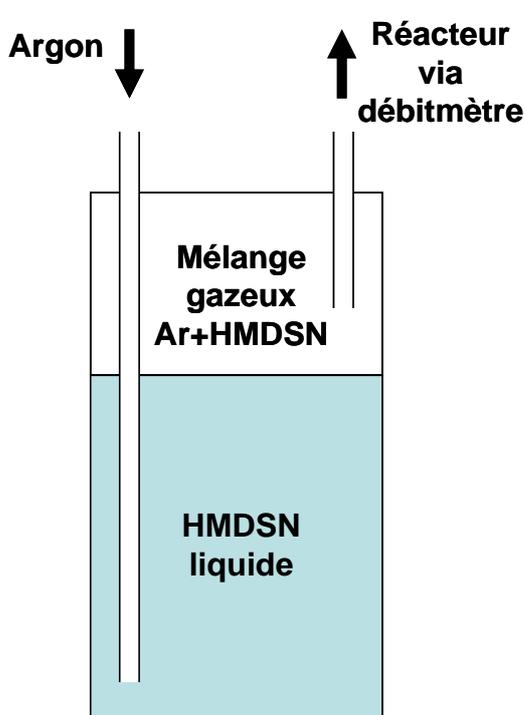


Figure II.5 : Schéma du bulleur contenant HMDSN.

Le système d'injection de HMDSN qui a été utilisé pour la majorité des résultats présentés dans ce manuscrit est composé d'un récipient (bulleur) dans lequel est contenu l'HMDSN liquide (cf. figure II.5). De l'argon (Alphagaz 2) utilisé comme gaz vecteur est introduit dans le fond du bulleur. Le mélange gazeux introduit dans le réacteur est composé d'argon et de HMDSN en phase gazeuse. Un système de chauffage de la ligne de gaz entre le bulleur et le réacteur est utilisé afin d'éviter toute condensation.

Le ratio HMDSN/Ar du mélange gazeux envoyé dans le réacteur dépend de la pression du gaz vecteur et de la pression de vapeur de HMDSN. La pression de gaz vecteur est fixée à 1.2 bar. La pression de vapeur de HMDSN est elle très dépendante de la température. Afin d'éviter toute variation due à des changements de température ambiante, le bulleur est maintenu dans une enceinte thermostatée à 30 °C par un cordon chauffant.

La pression de vapeur saturante en fonction de la température est donnée par :

$$\ln \frac{p_{sat}}{p_0} = \frac{M.L_v}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

Avec	p_{sat}	pression de vapeur saturante à la température T
	p_0	pression ambiante
	M	masse molaire de la substance (kg.mol^{-1})
	L_v	chaleur latente de vaporisation de la substance (J.kg^{-1})
	R	constante des gaz parfaits, égale à $8.31447 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
	T_0	température d'ébullition de la substance à une pression p_0 (K)
	T	température de la vapeur (K)

Compte tenu du manque de données relatives à HMDSN, la chaleur latente de vaporisation du HMDSO a été utilisée pour les calculs. La valeur de la pression de vapeur saturante calculée en fonction de la température est tracée sur la figure II.6.

A une température de 30°C correspond une pression de vapeur de 40 mbar. La pression d'argon étant choisie à 1.2 bar, le mélange introduit dans le réacteur est composé de 3.3 % de HMDSN et de 96.7 % d'Ar. Le débit de ce mélange

est contrôlé par un débitmètre Ar. En l'absence de données concernant la chaleur spécifique du HMDSN, aucun facteur correctif n'a été appliqué sur la mesure du débit. La valeur mesurée par le débitmètre d'argon est considérée comme le flux de mélange injecté.

Durant le déroulement de la thèse, un système d'injection complet permettant de vaporiser directement HMDSN dans un flux d'Ar a été installé. Quelques dépôts ont été synthétisés grâce à cette installation.

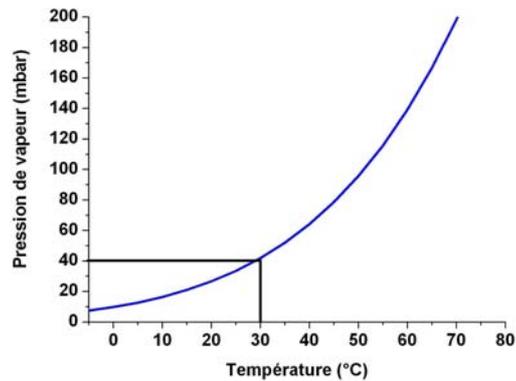


Figure II.6 : Pression de vapeur de HMDSN calculée en fonction de la température.

Afin de minimiser toute hydrolyse ou oxydation de HMDSN, le remplissage du bulleur s'effectue sous sac à gants purgé au préalable plusieurs fois à l'azote. Malgré toutes ces précautions, une oxydation du produit semble avoir lieu comme le suggère la présence d'une liaison assignée à Si-O-Si dans le spectre FTIR (cf. figure II.4).

1.6 Choix des substrats

Les substrats utilisés pendant ce travail de thèse sont du silicium d'orientation (100) spécialement adaptés aux mesures d'absorption IR. Ils sont faiblement dopés, présentent une grande résistivité ($> 100 \Omega \cdot \text{cm}$) et sont polis sur les deux faces ce qui leur confère une grande transmittance dans la gamme IR étudiée.

Des substrats de silice fondue (Suprasy1®) présentant une grande transmittance dans la gamme de l'infrarouge à l'ultraviolet et notamment dans l'UV lointain sont également employés afin de réaliser les mesures de transmission UV-Visible.

1.7 Préparation des substrats

Avant introduction dans le réacteur, les substrats sont nettoyés successivement dans un bain d'acétone puis de méthanol dans un bac à ultrasons pendant 15 min afin d'éliminer les traces organiques. Ils sont ensuite séchés sous un flux d'argon, introduits dans le réacteur et mis sous pompage secondaire pour atteindre une pression inférieure à 10^{-5} torr. Avant de procéder au dépôt, un plasma d'hydrogène est amorcé pour une durée de 30 min afin de nettoyer et préparer la surface.

2 Techniques de caractérisation du plasma

L'analyse du plasma est réalisée par deux techniques spectroscopiques complémentaires, la spectroscopie optique d'émission et la spectroscopie d'absorption IR par transformée de Fourier.

2.1 Spectroscopie d'émission optique

La spectroscopie d'émission optique (OES) est une méthode largement utilisée pour caractériser les décharges plasma. Elle consiste en l'analyse en longueur d'onde de la lumière

émise par la décharge. C'est une méthode d'analyse non perturbatrice que nous avons régulièrement employé afin d'obtenir des informations sur la chimie du plasma.

Le principe de la spectroscopie optique d'émission repose sur le changement d'énergie électronique d'une particule. Une particule dans un état électronique excité i (énergie E_i) peut redescendre dans un état j énergétiquement inférieur (énergie E_j) par l'émission spontanée d'un photon d'énergie $h\nu_{ij}$ égale à la différence entre les deux niveaux mis en jeu selon :

$$h\nu_{ij} = E_j - E_i$$

avec h la constante de Planck, ν_{ij} la fréquence du photon.

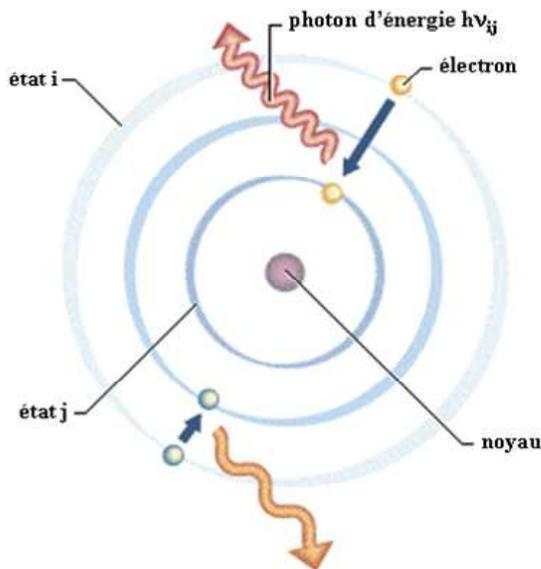


Figure II.7 : Représentation schématique de l'émission d'un photon par un atome dans un état excité.

Ces photons sont caractéristiques de la transition et de la particule considérée. Discriminés en fonction de leur longueur d'onde par un monochromateur et collectés par un détecteur, ils permettent d'identifier les espèces excitées du plasma. La figure II.7 représente ce processus dans le cas d'une transition électronique pour un atome. Les niveaux électroniques sont séparés de quelques eV ce qui induit l'émission de photons dans le domaine visible. Dans le cas d'une molécule, cette variation d'énergie électronique peut être accompagnée d'un changement des énergies vibrationnelles et rotationnelles. Le spectre prend alors la forme de bandes.

Plus une transition est fréquente, plus le nombre de photon correspondant émis sera important. L'intensité lumineuse d'une transition est donc directement proportionnelle à la densité de l'état supérieur. En pratique, il est difficile de remonter à une valeur absolue de la densité de l'état initial en raison de différents paramètres (constante d'appareil, désexcitation collisionnelle). On étudie alors plutôt les évolutions relatives de l'intensité émise en fonction

des paramètres expérimentaux pour comprendre les processus se produisant dans le plasma. L'OES est néanmoins limitée par le fait qu'elle ne détecte que les espèces dans un état excité.

Appareillage

La plupart des analyses de spectroscopie d'émission ont été réalisées avec un spectromètre Mechelle 5000 de la société Andor Technology. Cet appareil permet d'obtenir un spectre de 200 à 900 nm en une seule acquisition avec une résolution spectrale $\lambda/\Delta\lambda$ de 4000. Afin d'augmenter le rapport signal sur bruit, une centaine d'acquisition est sommée pour obtenir le spectre final. Les photons sont collectés via une fibre optique.

Liste des raies d'émission détectées

Les mélanges plasmagènes utilisés dans cette étude sont tous composés de N, C, Si et H. Certaines raies sont donc systématiquement observées. Le tableau II.2 dresse la liste des espèces communément détectées.

Espèce	Système Série	Transition Energie (eV)	Longueur d'onde (nm)	Intensité
Si I		$4s\ ^1P \rightarrow 3p^2\ ^1D$ 5.08 \rightarrow 0.78	288.1	+
NH		$A^3\Pi (v'=0) \rightarrow X^3\Sigma^- (v''=0)$ 3.70 \rightarrow 0.00	336.0	+
N ₂	Second positif	$C^3\Pi_u (v'=0) \rightarrow B^3\Pi_g (v''=0)$ 11.05 \rightarrow 7.39	337.0	++
CN	Violet	$B^2\Sigma^+ (v'=0) \rightarrow X^2\Sigma^+ (v''=0)$ 3.19 \rightarrow 0.00	388.3	+++
CH		$A^2\Delta (v'=0) \rightarrow X^2\Pi (v''=0)$ 2.87 \rightarrow 0.00	431.4	+
C ₂	Swan	$d^3\Pi_g (v'=0) \rightarrow a^3\Pi_u (v''=0)$ 2.59 \rightarrow 0.19	516.5	++
H _{α}	Balmer	$3d\ ^2D \rightarrow 2p\ ^2P$ 12.09 \rightarrow 10.20	656.3	+

Tableau II.2 : Principales espèces détectées dans les plasmas et raies d'émission correspondantes [Pea76][Str68].

Pour chaque espèce est indiquée la longueur d'onde de la raie la plus intense qui a été utilisée pour la quantification. On indique également la transition et les énergies des niveaux impliqués. L'intensité de l'émission est donnée à titre indicatif pour un plasma typique. Elles sont évidemment très dépendantes des paramètres expérimentaux et principalement du

mélange gazeux. D'autres gaz ont également été ajoutés au plasma, notamment Ar et H₂. Les informations concernant l'émission de ces espèces seront rappelées dans les paragraphes correspondant.

2.2 Spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie d'absorption IR est une spectroscopie moléculaire qui permet de sonder la matière dans l'état gazeux, liquide ou solide. Elle est complémentaire de la spectroscopie optique d'émission dans le sens où il s'agit d'une spectroscopie d'absorption, qui permet donc de détecter des molécules dans leur état fondamental. Nous avons utilisé la technique d'analyse spectrale infrarouge par transformée de Fourier, désignée dans la suite par FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy).

Cette technique repose sur le changement d'énergie vibrationnelle d'une molécule. Les rayonnements IR utilisés sont dans la gamme de longueur d'onde 2 μm (5000 cm^{-1} , 0.6 eV) à 20 μm (500 cm^{-1} , 0.06 eV), ce qui correspond à l'écart énergétique entre les principaux niveaux de vibrations. Ces rayonnements, quand ils entrent en interaction avec une molécule, peuvent être absorbés s'ils induisent une variation du moment dipolaire. La spectroscopie d'absorption IR consiste donc en l'étude des photons absorbés qui sont caractéristiques des liaisons et molécules présentes dans le milieu sondé.

Une molécule composée de n atomes possède 3n-6 (3n-5 pour une molécule linéaire) vibrations fondamentales.

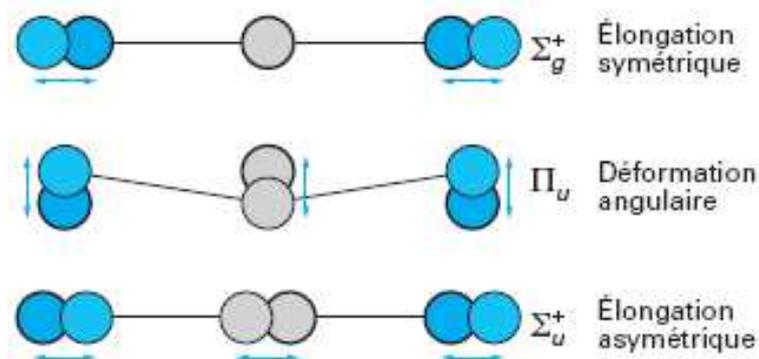


Figure II.8 : Modes normaux de vibrations de la molécule de CO₂ [Pet].

La figure II.8 illustre les modes de vibrations fondamentaux de la molécule de CO₂ linéaire. Cette molécule possède donc 4 modes de vibration dont un est dégénéré (le mode de déformation angulaire). Ces déformations sont de deux types, les modes d'élongation

(stretching), pour lesquels la longueur des liaisons est modifiée (les angles restent constants) et les modes de déformation (bending) pour lesquels les angles des liaisons sont modifiés.

Les fréquences caractéristiques de l'absorption de CO₂ dans les spectres FTIR apparaissent à 2350 cm⁻¹ (élongation asymétrique) et 667 cm⁻¹ (déformation angulaire). L'élongation symétrique ne produisant pas de variation de moment dipolaire est inactive en IR. Les molécules diatomiques homonucléaires telles que N₂ ou H₂ ne peuvent s'observer en IR pour cette même raison.

Les fréquences de vibration des molécules sont principalement dépendantes de sa configuration spatiale ainsi que de la masse des atomes et des forces des liaisons mises en jeu. Elles varient également en fonction de l'environnement chimique des liaisons par le couplage mécanique entre les différents oscillateurs. Ces variations permettent ainsi d'identifier des composés complexes.

L'intensité de l'absorption IR est caractérisée par l'intensité $I(\lambda)$ par rapport à une intensité de références $I_0(\lambda)$, généralement un spectre de vide. On l'évalue en terme de transmittance $T(\lambda)=I(\lambda)/I_0(\lambda)$ ou d'absorbance $A=\log(1/T(\lambda))$. L'absorption suit la loi de Beer-Lambert telle que $I=I_0 \cdot \exp^{-\alpha e}$ avec α le coefficient d'absorption et e l'épaisseur du milieu. Ainsi l'absorbance A est directement proportionnelle à l'absorption du milieu. L'aire d'un pic d'absorption caractéristique est donc directement reliée au taux de la molécule correspondante dans le milieu traversé.

Un grand avantage de cette technique repose sur la possibilité de détecter des espèces non émissives. Ainsi, le mélange gazeux en l'absence de plasma présente des absorptions caractéristiques de ces constituants, comme on peut le voir concernant le spectre de HMDSN gazeux (cf figure II.4). En comparant cette absorbance à celle du plasma, on peut ainsi évaluer la dissociation des réactifs.

La spectroscopie IR permet ainsi de détecter des molécules de taille importante (quelques atomes) dans leur état fondamental.

Spectroscopie FTIR

Un spectroscopie à transformée de Fourier est basé sur l'utilisation d'un interféromètre de Michelson. Une source IR à large spectre produit le rayonnement sonde incident. Le faisceau est modulé par un interféromètre de Michelson. En fonction de la différence de marche certaines longueurs d'onde sont « atténuées » par effets d'interférences. Le faisceau IR ainsi modulé traverse ensuite l'échantillon à analyser et va subir des absorptions pour

certaines longueurs d'onde caractéristiques des espèces présentes dans le milieu. L'intensité du faisceau émergent est mesurée par un détecteur, et les variations d'intensité en fonction de la différence de marche (interférogramme) permet par la transformée de Fourier de remonter aux énergies d'absorption du milieu.

Appareillage

L'appareille utilisé est un FTIR Bruker Equinox 550. Le faisceau IR est produit par un Globar, barreau de SiC, émettant un spectre continu entre 500 et 5000 cm^{-1} . Le faisceau traverse le réacteur en passant par des hublots en ZnSe, matériau transparent pour l'IR utilisé, et est focalisé en sortie sur un détecteur MCT (Mercury Cadmium Telluride). 60 spectres avec une résolution de 2 cm^{-1} sont acquis et moyennés.

3 Caractérisation des couches minces déposées

Ce paragraphe détaille les principales techniques utilisées pour la caractérisation des films déposés durant ce travail.

3.1 Morphologie et structure

La structure, la morphologie ainsi que l'état de surface des films élaborés ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage et en transmission, ainsi que par microscopie à force atomique.

3.1.1 Microscopie électronique

L'utilisation d'un faisceau d'électrons accélérés grâce à une forte différence de potentiels, utilisée en microscopie électronique, permet d'atteindre des résolutions spatiales de l'ordre du nanomètre.

La microscopie électronique à balayage a été utilisée de façon régulière sur l'ensemble des films. Quelques analyses ont également été réalisées en Microscopie Electronique en Transmission. Les analyses ont été réalisées au Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses X de l'UHP.

Microscopie électronique à Balayage

Le principe de la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) consiste à balayer un échantillon avec un faisceau d'électrons accélérés sous une tension de quelques kV. Sous l'effet de ce bombardement, l'échantillon émet des électrons (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés) dont la collecte par un détecteur permet la construction de l'image. En fonction du relief de l'échantillon, le courant d'électrons mesuré par le détecteur varie ce qui permet d'avoir une image de la topographie des films.

La surface et la coupe transversale des échantillons ont été systématiquement étudiées pour obtenir des informations sur la morphologie, la structure, ainsi que l'épaisseur des films.

L'appareillage utilisé est un MEB à effet de champ Hitachi S-4800. En fonction des échantillons et notamment de leur caractère résistif, différentes tensions d'accélération ont été utilisées entre 0.5 et 20 kV.

Microscopie Electronique en Transmission :

En microscopie électronique en transmission (MET), le faisceau électronique traverse l'échantillon. Un intérêt de cette technique est la possibilité d'obtenir à la fois des images et des clichés de diffraction électronique de l'échantillon. Pour ces observations, les échantillons sont prélevés sur les films par microclivage.

3.1.2 Microscopie à Force Atomique

L'AFM (Atomic Force Microscopy) est une technique permettant de caractériser l'état de surface des échantillons. Nous l'avons utilisée pour évaluer la topographie et la rugosité des couches minces déposées.

Cette technique repose sur les interactions entre la surface analysée et une sonde composée d'une très fine pointe montée sur un microlevier (cantilever). En fonction de la distance séparant la pointe de l'échantillon, des forces attractives (Van der Waals) et répulsives (électroniques) vont modifier la courbure du microlevier. Ces

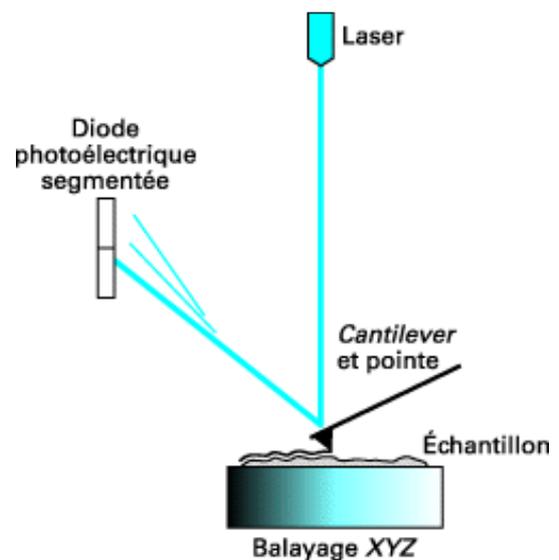


Figure II.9 : Schéma de principe du fonctionnement de l'AFM [Riv].

déplacements sont détectés par la déflexion d'un rayon laser se réfléchissant sur le levier (cf. figure II.9).

Les mesures ont été effectuées en mode contact intermittent (tapping mode). Ce fonctionnement repose sur l'application d'une force motrice au microlevier via un dispositif piézoélectrique ce qui entraîne une oscillation de la pointe. Cette fréquence d'oscillation est choisie voisine de la fréquence de résonance du cantilever. A proximité de l'échantillon, les forces s'exerçant sur la pointe vont modifier l'amplitude des oscillations du microlevier. Une boucle de rétroaction corrige alors la position de la sonde montée sur un support piézoélectrique (la hauteur, selon z) de façon à maintenir leur amplitude constante. Les positions du microlevier en x, y et z permettent de reconstruire la topographie de la surface avec une résolution de l'ordre du nm.

La quantification de la rugosité est réalisée par traitement de l'image brute après l'acquisition en utilisant le logiciel WsXW®. L'image est d'abord aplanie, puis différentes grandeurs concernant l'état de surface sont calculées :

- Rpv (peak to valley distance) : évalue la différence « d'altitude » entre le point le plus haut et le plus bas de la surface analysée ;
- Rrms (Root Mean Square roughness) : représente l'écart quadratique moyen des valeurs d'altitudes autour de la valeur moyenne ; cette valeur est communément utilisée pour évaluer la rugosité des surfaces dans la littérature.

Appareillage

L'appareil utilisé est un Nanoscope IIIa de la société Veeco. Des sondes PointProbe NCHR de la société NanoWorld sont utilisées. La pointe en silicium présente un rayon de courbure inférieur à 12 nm. La constante de force du microlevier et sa fréquence de résonance sont de 42 N/m et 320 kHz respectivement.

3.2 Analyse chimique des couches minces

L'analyse atomique et chimique des films est réalisée principalement par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et par absorption IR. D'autres techniques ont été plus rarement utilisées telles que la spectroscopie Auger et l'analyse dispersive en énergie de rayons X (EDXS).

3.2.1 Analyse XPS

La spectroscopie de photoélectrons X est une méthode d'analyse permettant de déterminer la composition atomique de la surface d'un échantillon. Le principe de cette mesure repose sur l'éjection d'électrons de niveau de cœur des atomes par effet photoélectrique sous irradiation d'un faisceau monochromatique de rayons X. La mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons émis permet de remonter à l'énergie de liaisons de l'électron dans son état initial (cf. figure II.10). Cette énergie de liaison est déduite de la mesure de l'énergie cinétique du photoélectron éjecté qui est telle que :

$$E_B = h\nu - E_C$$

Avec $h\nu$ l'énergie des photons X incidents

E_C l'énergie cinétique du photoélectron éjecté

E_B l'énergie de liaison de l'électron au noyau

L'énergie de liaison de cet électron est caractéristique d'un niveau de cœur de l'atome dont il est issu, et le spectre en énergie permet ainsi de remonter à la composition atomique (excepté l'hydrogène qui n'est pas détecté).

Seuls les photoélectrons n'ayant pas effectué de collisions inélastiques permettent de remonter à l'énergie de liaison de l'électron dans l'atome. L'épaisseur analysée est donc déterminée par le libre parcours moyen élastique des photoélectrons, qui est de l'ordre de quelques nanomètres. Pour cette raison, l'XPS est une technique d'analyse d'extrême surface et l'épaisseur sondée est limitée à 10 nm au maximum. Cette faible épaisseur d'analyse est un désavantage dans le cas où la composition de surface est différente de celle du volume en raison d'interactions avec l'environnement (oxydation notamment) après la synthèse du film.

Afin de diminuer la contribution de l'oxygène due à l'oxydation postérieure au dépôt ainsi que celle du carbone de pollution, on peut bombarder le matériau avec des ions à hautes énergies pour pulvériser les premières couches atomiques.

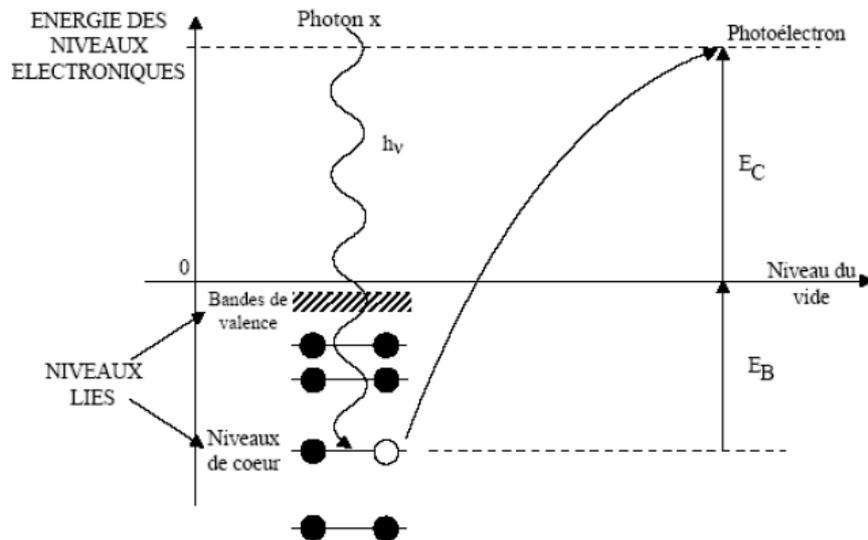


Figure II.10 : Diagramme énergétique de l'émission photoélectronique [Ubr07].

La quantification atomique d'un échantillon s'obtient à partir du nombre de photoélectrons collectés issus des différents atomes. Une correction par les constantes d'appareil déterminées à partir de matériaux de référence permet de calculer une composition atomique relative.

Déplacement des pics XPS

L'établissement d'une liaison chimique entre deux atomes par le transfert d'électrons des couches externes (valence) va modifier les énergies des photoélectrons éjectés. La discrimination en énergie des photoélectrons issus d'une même espèce atomique permet alors de déterminer l'environnement chimique des atomes. Des informations sur les liaisons chimiques dans le matériau sont ainsi obtenues.

Appareillage

Les analyses XPS ont été réalisées à l'Institut des Matériaux (IMN) Jean Rouxel à Nantes sur un appareil Kratos XPS Axis-Ultra. La source de rayons X est une anticathode en aluminium émettant un faisceau d'énergie à 1486.6 eV (Al K_{α}). Le système est équipé d'un compensateur de charge. Les spectres XPS sont recalés en énergie sur le pic du carbone de

pollution pris à 284.5 eV. Des mesures après abrasion de la surface des films avec des ions Ar^+ accélérés sous 5 kV ont été réalisées pour certains échantillons.

3.2.2 Spectroscopie Auger et EDXS

Ces deux techniques fonctionnent selon un principe similaire à celui de l’XPS. Elles reposent en effet sur l’éjection d’électrons de cœur des atomes. Les différences concernent le type de particule incidente ainsi que la nature des particules émises détectées. Dans le cas de l’XPS, les particules entraînant l’éjection d’un électron de cœur sont des photons X. Dans le cas de la spectrométrie Auger, et de l’EDXS, il s’agit généralement d’électrons possédant une grande énergie. Ces techniques d’analyse sont souvent couplées à un MEB.

Lors de l’éjection d’un électron d’un niveau de cœur d’un atome, un réarrangement des électrons sur les couches électroniques va avoir lieu. La lacune créée par cet électron va être comblée par un électron des couches supérieures, et donc moins lié que l’électron initial. L’excédent d’énergie peut être évacué sous la forme d’un photon X (EDXS) ou transmis à un troisième électron qui est l’électron Auger. Cet électron est alors éjecté avec une énergie cinétique caractéristique des 3 niveaux électroniques mis en jeu. La mesure des photons X dans le cas de l’EDXS ou des électrons Auger pour la spectroscopie Auger, en fonction de leur énergie, permet ainsi de calculer la composition atomique de l’échantillon.

Dans ce travail, l’EDXS a été réalisée durant les observations au MEB de quelques échantillons alors que la spectroscopie Auger a été employée afin d’obtenir des profils de concentration atomique. Dans ce cas, l’érosion ionique permet de pulvériser progressivement le film mince jusqu’au substrat de silicium. Les analyses en spectroscopie Auger ont été effectuées en bombardant le film avec des ions argon accélérés sous 3 kV afin de réaliser un profil de concentration.

3.2.3 Analyse FTIR des matériaux

La spectroscopie d’absorption IR a été largement utilisée pour la caractérisation des films minces. Par rapport à l’XPS, cette technique sonde l’ensemble de l’épaisseur du matériau, et elle permet la détection de l’hydrogène. Le dispositif est identique à celui utilisé pour les analyses in situ à la différence qu’un détecteur interne DTGS (Deuterated TriGlycide Sulfate) est employé. Les spectres des films déposés sur substrat de silicium sont obtenus en transmission. Un spectre du substrat « nu » est utilisé afin de s’affranchir de sa contribution.

Les spectres FTIR des solides diffèrent par certains points des spectres de gaz. En raison de la densité bien plus élevée, les interactions entre atomes sont plus importantes. Les contraintes présentes dans le film induisent également des variations de la longueur et des angles de liaisons. Cela résulte dans des énergies de vibration moins bien définies et des pics d'absorption larges. La figure II.11 présente un spectre d'absorption FTIR d'un film de $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ typique obtenu dans notre réacteur.

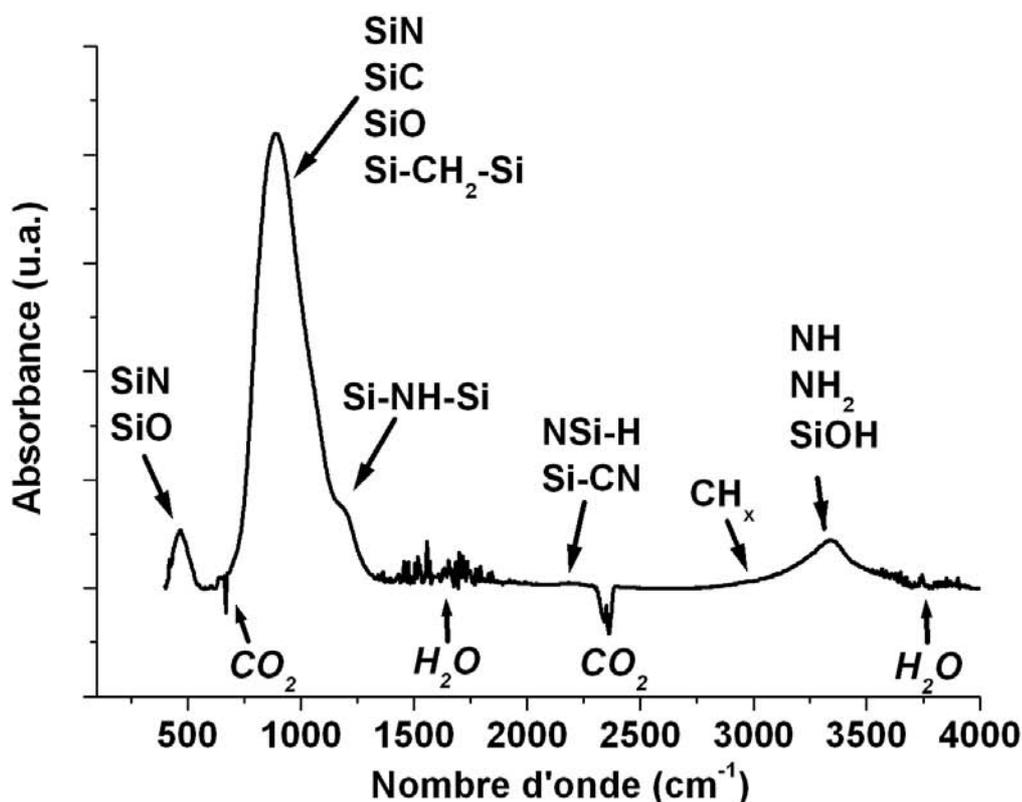


Figure II.11 : Spectre d'absorption IR typique d'un film de $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$.

L'analyse des bandes d'absorption et leur assignation à partir de références bibliographiques permet d'établir les groupements chimiques présents dans le film. Le tableau II.4 présente les principaux modes de vibration détectés et leurs positions dans les spectres des films de SiCN synthétisés durant ce travail. Ces vibrations sont indiquées sur le spectre FTIR de la figure II.11.

Les absorptions des molécules CO_2 (670 et 2350 cm^{-1}) et H_2O (1400-1800 et 3200-3800 cm^{-1}) observées dans les spectres des films sont également indiquées dans la figure II.11. Ces absorptions sont principalement dues à des variations de l'atmosphère et ne sont pas interprétées comme représentatives de liaisons présentes dans les films.

Position (en cm⁻¹)	Modes de vibration dans les films SiCN
420-460	Balancement de Si-O-Si [Kim99][Bou05][Lia94][Zha89]
450-480	Elongation symétrique Si-N [Ban00][Wan04]
790-820	Elongation de Si-C [Sou06a][Tho01][DiM05][Wro00]
850-1100	Elongation asymétrique de Si-N [Zha89][DiM05][Nai84]
≈ 1050	Elongation asymétrique de Si-O dans Si-O-Si [Kim99] Balancement Si-CH ₂ -Si [Vas06][Bla06c]
≈ 1180	Déformation de NH _x dans Si-NH-Si [Ban98][Par91][Bla06b]
≈ 1260	Déformation de CH ₃ dans Si-(CH ₃) _x [Bla06][Tho01][DiM05]
2000-2200	Elongation de Si-H dans N _x Si-H _y [DiM05][Lia94][Wro00]
2150-2250	Elongation de C≡N dans SiC≡N [DiM05]
2800-3000	Elongation de C-H dans différents groupes CH _x [Per07][Tom04]
3300-3400	Elongation de N-H [Par91][Dek10]
3400-3480	Elongation de NH ₂ [Sil02][DiM05][Ban00][Dek10]
3000-3700	Elongation de OH dans Si-OH [Bou05][Ban98]

Tableau II.4 : Modes de vibration et position des pics d'absorption pour les films de SiCN

En plus des informations concernant le type de liaisons présentes dans les films, les mesures d'absorption IR permettent d'obtenir des informations sur la nature des films déposés. Les spectres d'absorbance peuvent être normalisés à l'épaisseur des films (mesurés par MEB) de façon à comparer le coefficient d'absorption des films. Les deux types de spectres fournissent des informations complémentaires :

- Les spectres d'absorbance, sont représentatifs de la quantité de liaisons considérées dans l'épaisseur du film.
- Les spectres normalisés à l'épaisseur présentent le coefficient d'absorption des films. Ils sont l'image de la quantité de liaisons par unité d'épaisseur. Ils représentent donc l'image de la densité des liaisons dans le film.

La quantification absolue des éléments est délicate car elle nécessite une excellente identification des pics ainsi que la connaissance précise des forces d'oscillateur. Pour cela, un étalonnage par une autre technique d'analyse chimique est fortement souhaitable. En raison de la très grande variété d'espèces chimiques présentes dans nos films, nous avons préféré nous en tenir à l'évolution des pics d'absorption en fonction des différents paramètres expérimentaux.

3.3 Caractérisation optique des films

L'objectif de ce travail est de synthétiser des films de carbonitride de silicium dont on peut moduler les propriétés optiques en fonction des paramètres expérimentaux, via la composition et la structure des films. Les propriétés optiques sont caractérisées par l'indice de réfraction du film et la valeur de la bande d'énergie interdite.

La notion de bande interdite dans les solides cristallins repose sur la périodicité parfaite du réseau. Les films amorphes, malgré le désordre qui les caractérise, présentent une valeur de gap. Ce paragraphe introduit tout d'abord la notion de gap pour les solides amorphes, puis les techniques expérimentales utilisées pour les caractériser telles que l'ellipsométrie spectroscopique et les mesures de transmission UV-Visible.

3.3.1 Gap dans les structures cristallines et amorphes

Un cristal est défini par une structure ordonnée composée d'un réseau périodique parfait. Un électron appartenant à un atome ressent alors le potentiel des autres atomes du réseau. Le modèle simple du puits de potentiel créé par un atome seul est modifié par ce réseau périodique et l'électron n'est plus localisé autour de son atome. Les électrons du solide ont une probabilité non nulle de présence dans tout le cristal. Cet ordre à longue distance conduit à l'existence de bandes de conduction et de bandes de valence séparées par une bande d'énergie interdite appelé gap en anglais. Ces bandes d'énergies sont représentées par des densités d'état en fonction de l'énergie dont les bords sont paraboliques comme le montrent les lignes en pointillés pour la figure II.12.

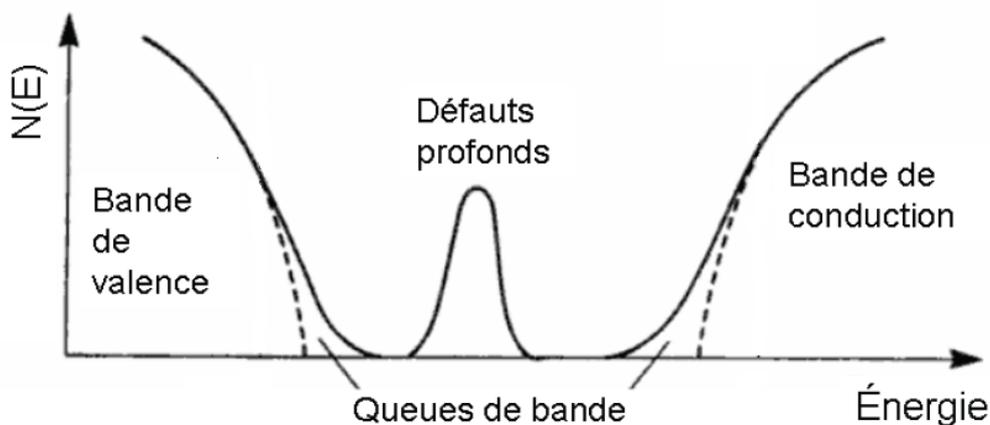


Figure II.12 : Densité d'état en fonction de l'énergie électronique dans un cristal (tirets) et dans un amorphe (trait plein).

Dans le cas des films amorphes, l'ordre atomique à longue distance n'existe pas mais l'existence d'un ordre local à courte distance (proches voisins d'un atome considéré) préserve l'existence d'une bande de valence et de conduction. Le désordre induit une distribution dans la longueur des liaisons interatomiques ainsi que des angles entre ces atomes. Ces défauts agissent comme des perturbations locales du potentiel. Les charges peuvent alors être piégées dans ces puits de potentiel induisant des états électroniques localisés qui s'étendent sous la forme de queues de bande dans le gap figurées par les traits pleins de la figure II.12. Il existe également des défauts de coordination pour certains atomes, que l'on nomme défauts profonds. Ce type de défaut crée des états localisés à l'intérieur de la bande interdite avec de larges bandes d'énergies.

L'étude des bandes d'énergie d'un matériau peut se faire à partir de l'interaction avec les photons. Un photon incident, s'il possède une énergie suffisante, peut être absorbé et entraîner le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction. L'étude de l'absorption en fonction de la longueur d'onde permet de remonter aux caractéristiques optiques du matériau.

3.3.2 Mesures de transmission UV-Visible

Le principe est de mesurer l'intensité lumineuse transmise à travers les films. L'évolution du coefficient d'absorption α , présentée sur la figure II.13, met en œuvre différentes transitions électroniques en fonction de l'énergie des photons :

- Des transitions entre états localisés de milieu de gap et des états étendus. Elles sont peu probables en raison de la faible densité des états localisés mis en jeu. Ces transitions entraînent une faible absorption qui apparaît aux grandes longueurs d'onde dans la zone de transparence représentée par la **zone A** sur la figure II.13.
- Des transitions entre des états localisés des queues de bande et des états étendus (queue de la bande de valence \rightarrow bande de conduction ou bande de valence \rightarrow queue de la bande de conduction). Les énergies d'absorption sont légèrement inférieures à l'écart énergétique entre les deux bandes d'énergies permises. Ces transitions donnent lieu à une zone de moyenne absorption qui correspond à la **zone B**. Le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie dans cette zone suit une loi exponentielle appelée loi d'Urbach :

$$\alpha = \alpha_0 e^{\frac{E}{E_u}}$$

avec α_0 , le coefficient d'absorption d'Urbach, et E_u , l'énergie d'Urbach. Le paramètre E_u détermine la pente des queues de bande exponentielles et caractérise le désordre dû aux variations des longueurs interatomiques et d'angles entre les liaisons.

- Des transitions entre des états étendus (délocalisés) de la bande de valence et de la bande de conduction. Ces transitions sont responsables d'une forte absorption qui correspond à la **zone C**. Elle suit une loi de puissance appelée loi de Tauc :

$$\alpha E = B(E - E_g)^2$$

avec B, le coefficient de Tauc (en $\text{cm}^{-1} \text{eV}^{-1}$), et E_g , le gap de Tauc. Le gap de Tauc est une valeur très communément employée dans la littérature pour caractériser le gap des matériaux amorphes.

Expérimentalement, les limites des zones sont déterminées en traçant $\ln \alpha = f(E)$. La partie linéaire de la courbe correspond à la zone d'Urbach.

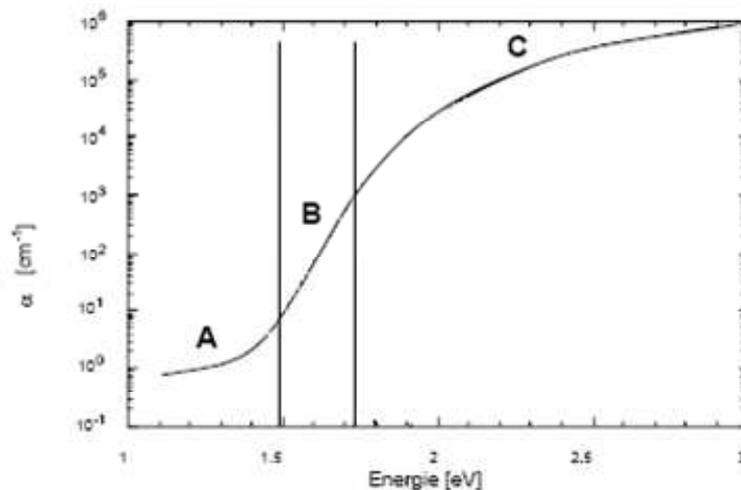


Figure II.13 : Evolution du coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie des photons incidents pour un matériau amorphe.

Procédure pour la détermination des constantes optiques des films

Les caractérisations optiques des films déposés sont réalisées par spectroscopie de transmission UV-Visible. La procédure consiste en l'acquisition d'un spectre de transmission

en fonction de la longueur d'onde, puis en la simulation des spectres théoriques. Les valeurs des constantes optiques du film sont obtenues en optimisant le modèle théorique de façon à avoir un bon accord entre les deux courbes. Ces analyses permettent d'obtenir des informations concernant la bande interdite (gap de Tauc E_g , énergie d'Urbach E_u) ainsi que de remonter à l'indice et à l'épaisseur du film.

Acquisition des spectres

Des substrats de Suprasil® (silice fondue) d'épaisseur 5 mm ont été choisis pour le dépôt des couches minces. De tels substrats présentent en effet une absorption très faible sur une grande partie de la gamme spectrale étudiée, et spécialement dans l'UV (cf. figure II.14) Ceci permet de déterminer des valeurs de gap pour des matériaux à larges bandes interdites.

Les mesures sont réalisées de 3000 nm (0.41 eV) à 175 nm (7 eV) à l'aide d'un spectromètre à double faisceau VARIAN Cary 5000. Pratiquement, un premier spectre sans échantillon (le faisceau passant dans l'air) permet la détermination de la ligne de base (le « blanc » optique). Un spectre est ensuite réalisé sur un substrat de silice nu. Ce spectre expérimental servira ensuite lors de la simulation afin de déterminer l'indice du substrat. Le spectre d'absorbance du système Substrat + couche mince est ensuite enregistré.

Des spectres typiques de transmission du Suprasil et d'un substrat recouvert d'un dépôt de SiCN sont présentés sur la figure II.14 :

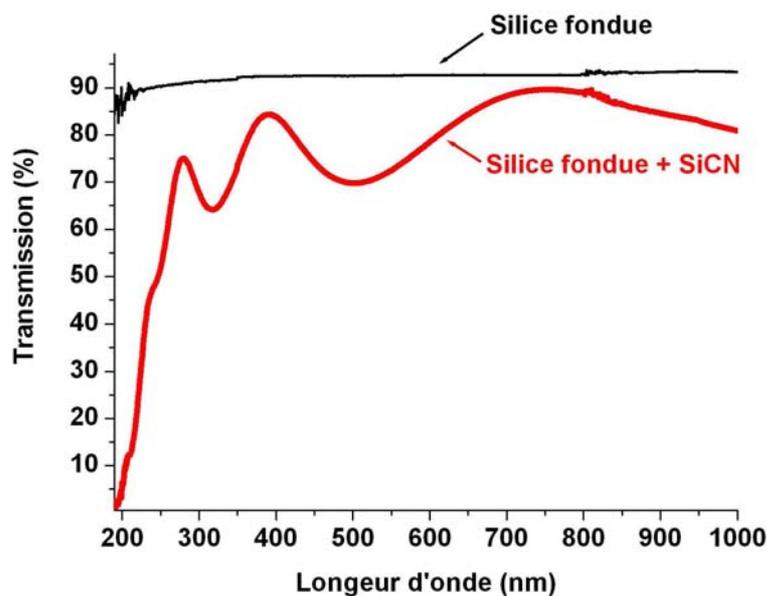


Figure II.14 : Spectre de transmission d'un substrat de silice fondue et d'un film de SiCN sur substrat de silice fondue.

Le système étudié est composé de 3 milieux différents (air-film-substrat). En raison de la différence d'indice entre ceux-ci, des réflexions apparaissent aux interfaces, donnant lieu à des interférences. L'analyse de la position des maxima/minima des oscillations permet de remonter à l'épaisseur à l'indice de réfraction réel du film.

Détermination des paramètres du film

Afin de déterminer les paramètres des films minces, l'expression de la transmission du système substrat + couche mince suivante est utilisée : [Swa83]

$$T = \frac{Ae^{-\alpha d}}{B - Ce^{-\alpha d} + De^{-2\alpha d}}$$

Avec $A = 16n_s(n^2 + k^2)$

$$B = [(n+1)^2 + k^2][(n+1)(n+n_s^2) + k^2]$$

$$C = 2 \cos(\phi)[(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - n_s^2 + k^2) - 2k^2(n_s^2 + 1)] - 2k \sin(\phi)[2(n^2 - n_s^2 + k^2) + (n_s^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2)]$$

$$D = [(n-1)^2 + k^2][(n-1)(n-n_s^2) + k^2]$$

$$\phi = \frac{4\pi nd}{\lambda}$$

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

Dans cette expression, λ représente la longueur d'onde du photon, n l'indice réel du film, n_s celui du substrat, k le coefficient d'extinction du film et d l'épaisseur du film. La modulation du spectre due aux interférences est portée par le paramètre C. Le coefficient d'extinction du substrat n'apparaît pas dans cette expression, celui-ci étant considéré comme nul sur toute la gamme de longueur d'onde étudiée.

Le spectre de transmission du substrat seul T_s permet de remonter à l'indice expérimental de la silice fondue. Il est déduit du spectre de transmission en utilisant l'expression [Swa83] :

$$n_s = \frac{1}{T_s} + \left(\frac{1}{T_s^2} - 1 \right)^{1/2}$$

L'indice de réfraction du film quant à lui est estimé à partir de la relation de dispersion de Cauchy :

$$n = n_0 + \frac{n_1}{\lambda^2} + \frac{n_2}{\lambda^4}$$

où n_0 , n_1 et n_2 sont des paramètres qui permettent de modéliser les variations de l'indice en fonction de la longueur d'onde.

L'ajustement des données expérimentales aux courbes théoriques se fait successivement dans les 3 différentes zones d'absorption avec les expressions des coefficients d'absorption correspondants (cf. figure II.13). On commence par ajuster la courbe dans la zone de transparence (en considérant $k=0$) pour déterminer n_0 et l'épaisseur d . On ajuste ensuite la zone d'Urbach (moyenne absorption) en commençant par les paramètres n_1 et n_2 tout d'abord, puis sur les paramètres α_0 et E_u . Enfin, l'ajustement dans la zone de Tauc (forte absorption) permet de remonter à E_g et B .

3.3.3 Ellipsométrie

De façon complémentaire aux mesures de transmission UV-Visible, des mesures d'ellipsométrie spectroscopique ont été réalisées afin de déterminer les constantes optiques ainsi que les propriétés morphologiques des films.

L'ellipsométrie est une méthode d'analyse optique qui repose sur le changement de la polarisation de la lumière après réflexion sur une surface. Cette modification est due au fait que les coefficients de réflexion pour les composantes du champ électrique parallèle \mathbf{p} et perpendiculaire \mathbf{s} au plan d'incidence sont différents. Ces coefficients dépendent de la constante diélectrique du matériau et permettent de remonter à l'indice complexe du matériau.

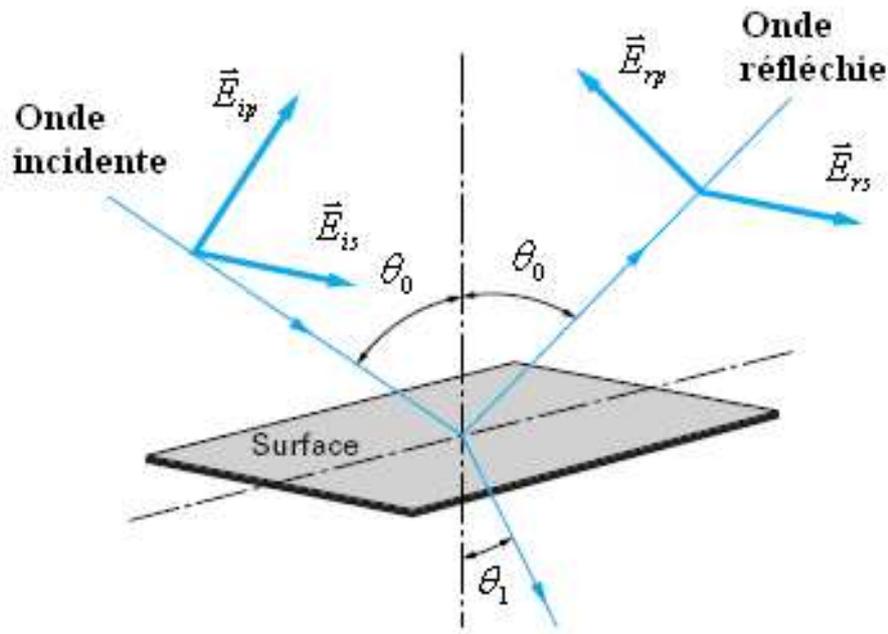


Figure II.15 : Représentation schématique de la réflexion d'une onde électromagnétique sur une surface et des composantes parallèle et perpendiculaire [Ber].

La réflexion d'une onde électromagnétique sur une surface va modifier son état de polarisation. Soit \vec{E}_i le champ électrique de l'onde incidente, se déplaçant dans un milieu d'indice complexe $N_0 = n_0 + jk_0$. Cette onde se réfléchit sur une surface d'indice complexe $N_1 = n_1 + jk_1$ avec un angle θ_0 . On peut décomposer \vec{E}_i suivant la composante \vec{E}_{ip} parallèle au plan d'incidence et \vec{E}_{is} perpendiculaire au plan d'incidence (cf. figure II.15). Les composantes du faisceau réfléchi sont notées \vec{E}_{rp} et \vec{E}_{rs} .

Les coefficients de réflexion de Fresnel dépendent uniquement de N_0 , N_1 et θ_0 et sont définis comme :

$$r_p = \frac{N_0 \cos \theta_0 - N_1 \cos \theta_1}{N_1 \cos \theta_0 + N_0 \cos \theta_1} = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = |r_p| e^{j\delta_p} \quad \text{et} \quad r_s = \frac{N_0 \cos \theta_0 - N_1 \cos \theta_1}{N_0 \cos \theta_0 + N_1 \cos \theta_1} = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = |r_s| e^{j\delta_s}$$

$|r_p|$ et $|r_s|$ représentent le rapport des amplitudes des champs électriques incidents et réfléchis alors que δ_p et δ_s représente le déphasage entre l'onde incidente et réfléchie.

Expérimentalement, une mesure ellipsométrique consiste à mesurer le quotient

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \psi \cdot e^{j\Delta}$$

avec $\tan \psi = \frac{|r_p|}{|r_s|}$ et $\Delta = \delta_p - \delta_s$; ψ et Δ sont appelés les angles ellipsométriques.

Connaissant N_0 , et l'angle d'incidence θ_0 on peut déterminer N_1 (deux inconnues n_1 et k_1 et deux quantités ψ et Δ). Ce cas le plus simple ne considère qu'un seul dioptre.

Ellipsométrie spectroscopique à modulation de phase

Dans le cas où une couche est déposée sur un matériau massif, on doit considérer les coefficients de réflexion aux deux interfaces air-film et film-substrat. Le déphasage de l'onde dans le film va provoquer l'apparition d'interférences dues aux réflexions sur les différentes interfaces. La quantité ρ est une fonction des différentes grandeurs du système (n , k , épaisseur). L'obtention des angles ellipsométriques ψ et Δ à plusieurs longueurs d'onde (ellipsométrie spectroscopique) permet alors de déterminer les paramètres de systèmes complexes. Cela se fait par l'ajustement des données expérimentales à une fonction diélectrique simulée.

Dans un ellipsomètre à modulation de phase, les angles ellipsométriques sont déduits de la mesure de l'intensité du faisceau réfléchi. Celle-ci est modulée par le déphasage entre les composantes parallèles et perpendiculaires induit par un modulateur photoélastique. Cet élément est un barreau de quartz sur lequel sont appliquées des contraintes mécaniques à une fréquence de 50 kHz via un transducteur piézoélectrique. Cela modifie les propriétés de biréfringence du barreau et induit un déphasage sinusoïdal entre les composantes \vec{E}_{ip} et \vec{E}_{is} .

La lumière est alors polarisée elliptiquement en sortie du modulateur. Le déphasage introduit est de la forme :

$$\delta(t) = A_m \sin \omega t$$

avec A_m qui est l'amplitude du signal de déphasage et $\omega = 2\pi f$ avec $f = 50$ kHz.

Après réflexion sur le substrat, le faisceau passe par un analyseur, et l'intensité mesurée par le détecteur est donnée par :

$$I(t, \lambda) = I_0 + I_s \sin \delta(t) + I_c \cos \delta(t)$$

Pour chaque valeur de λ sondée, un couple de valeurs I_s et I_c est déterminé. Ces grandeurs sont reliées aux angles ellipsométriques ψ et Δ par les relations $I_s = \sin 2\psi \sin \Delta$ et $I_c = \sin 2\psi \cos \Delta$ dans la configuration utilisée.

Le dispositif expérimental et les différents éléments qui le composent sont représentés figure II.16.

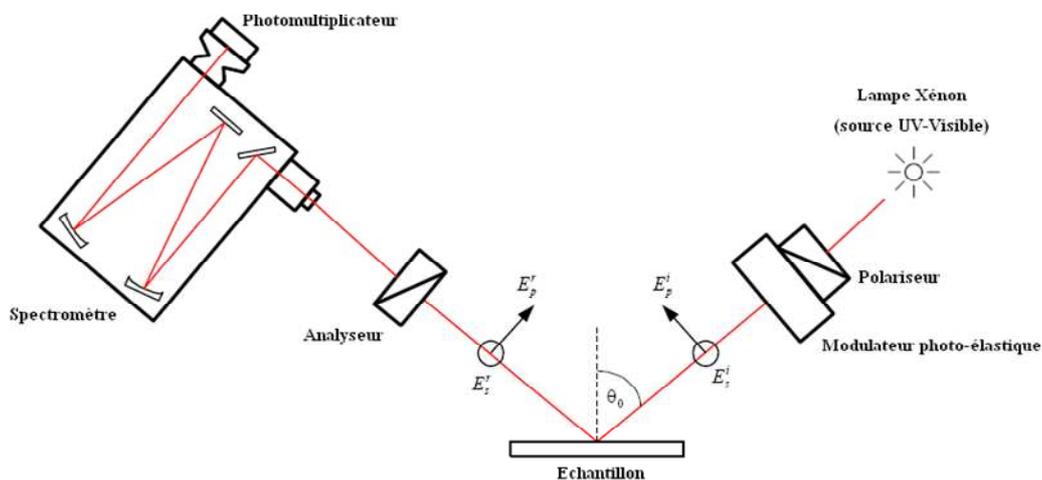


Figure II.16 : Dispositif expérimental d'un ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase.

L'appareil utilisé durant cette étude est un ellipsomètre Horiba-Jobin-Yvon Uvisel permettant de faire des mesures dans la gamme 0.6 à 5 eV. Le pas en énergie utilisé est de 50 meV et permet avoir une bonne détermination des oscillations de I_s et I_c pour des couches de quelques centaines de nanomètres.

Simulation des spectres expérimentaux

Une fois l'analyse effectuée, les paramètres du film mince s'obtiennent par l'ajustement des données expérimentales à une fonction diélectrique simulée. Cette fonction diélectrique décrit la réponse de l'ensemble couche mince + substrat. Ses paramètres sont optimisés en minimisant l'écart entre les quantités I_s et I_c expérimentales et simulées. Le point clé de ces analyses réside dans le bon choix du modèle utilisé. Le modèle le plus fréquemment utilisé dans ce travail de thèse est composé d'un substrat de silicium cristallin, d'un film mince et d'une couche de rugosité. Il est présenté sur la figure II.17.

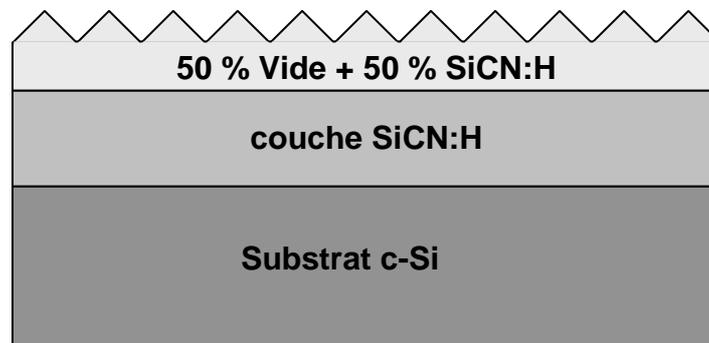


Figure II.17 : Modèle utilisé pour les ajustements des mesures ellipsométriques.

La fonction diélectrique du substrat étant connu, il convient de définir une fonction diélectrique pour le film déposé. Différents modèles disponibles dans le logiciel Delta Psi 2 sont utilisés dans ce travail en fonction de l'information recherchée :

Le formalisme de Cauchy étendu

Cette relation empirique permet de trouver rapidement les valeurs de n et k sur toute la gamme de longueur d'onde étudiée. Ce modèle est bien adapté aux matériaux peu absorbants. Ce modèle définit l'indice et le coefficient d'extinction à partir des relations suivantes :

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$$
$$k(\lambda) = D + \frac{E}{\lambda^2} + \frac{F}{\lambda^4}$$

Cette relation a été largement utilisée durant ce travail et donne de bons résultats concernant les épaisseurs des couches et les indices des matériaux. Les paramètres ajustés (A , B , C , D , E , F) n'ont en revanche pas de signification physique directe.

Le modèle de Tauc-Lorentz

La fonction de dispersion de Tauc-Lorentz utilise le modèle développé par *Jellison* et *Modine* [Jel96]. Elle permet de remonter aux propriétés optiques et de déterminer le gap de matériaux. La partie imaginaire de la fonction diélectrique est le produit de la partie imaginaire de la loi de Tauc pour les absorptions interbandes, et de la partie imaginaire d'un oscillateur lorentzien. Elle est définie par :

$$\begin{aligned}\varepsilon_2(E) &= \frac{1}{E} \frac{AE_0C(E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2) + C^2E^2} && \text{pour } E > E_g \\ \varepsilon_2(E) &= 0 && \text{pour } E < E_g\end{aligned}$$

Dans cette expression, E représente l'énergie du photon et E_g l'énergie du gap de Tauc. Les paramètres E_0 et C sont des paramètres de l'oscillateur Lorentzien et représentent l'énergie du centre du pic et la largeur à mi-hauteur respectivement. A est le produit du coefficient de Tauc par la force de l'oscillateur lorentzien (l'amplitude du pic). Dans cette expression, l'absorption avant le gap est considérée comme nulle.

Ces deux fonctions de dispersion ont été les principales utilisées. On peut noter que d'autres modèles adaptés aux semi-conducteurs amorphes existent tels que le modèle de Forouhi-Bloomer ou Adachi. Le modèle Tauc-Lorentz a été dans notre cas généralement été préféré car il permet d'obtenir les plus faibles écarts résiduels entre les données expérimentales et simulées. Il donne aussi généralement des valeurs proches de caractéristiques connues des films (épaisseur évaluée par MEB, couche de rugosité). Un autre intérêt de ce modèle est qu'il est basé sur la même relation que le modèle utilisée pour la détermination des valeurs à partir des mesures de transmission UV-Visible, ce qui rend la comparaison plus facile.

Le modèle de Bruggeman

Un matériau hétérogène à l'échelle microscopique, peut être considéré comme homogène si ces inhomogénéités sont de tailles très inférieures à la longueur d'onde. Dans ce cas, la fonction diélectrique de ce milieu peut être représentée comme une combinaison des fonctions diélectriques de matériaux homogènes selon la théorie des milieux effectifs. Parmi les modèles existant, l'approximation des milieux effectifs de Bruggeman (EMA) calcule la fonction diélectrique du matériau hétérogène ϵ_m selon la relation :

$$0 = \sum_i f_i \frac{\epsilon_i - \epsilon_m}{\epsilon_i + 2\epsilon_m}$$

Avec ϵ_i : fonction diélectrique du matériau homogène considéré

f_i : fraction volumique du matériau considéré

ϵ_m : fonction diélectrique du milieu hétérogène

Cette relation est largement employée dans la littérature pour modéliser la couche de rugosité à la surface du film [Fuj00]. Celle-ci est alors considérée comme un mélange du matériau de la couche sous jacente et de vide avec un ratio de 50%. L'épaisseur de cette couche obtenue d'après les simulations est interprétée comme une mesure de la rugosité des films, et donne des valeurs voisines des mesures obtenues par AFM [Koh96].

3.3.4 Mesures optiques : discussion sur les techniques

Les deux techniques de caractérisation des constantes optiques sont complémentaires. Les acquisitions autant que les modélisations présentent des différences. Cela résulte dans des variations au niveau des caractéristiques mesurées.

Acquisition – Structure et morphologie du film mince

Les films minces déposés peuvent s'avérer très rugueux avec des singularités de taille supérieures à la centaine de nanomètres. Dans ce cas, les longueurs d'onde du rayonnement incident sont du même ordre de grandeur que les aspérités du film. Une diffusion importante ne peut être exclue, ce qui modifie alors les valeurs de transmission. Cet aspect existe également pour les mesures ellipsométriques. Néanmoins, son impact doit être plus faible car la mesure repose sur le rapport entre les coefficients de réflexion des composantes parallèles et perpendiculaires. Elle n'est donc pas directement reliée à l'intensité du rayonnement réfléchi et donc moins soumise à l'influence des pertes.

Acquisition – Gamme spectrale de mesure et détermination du gap

Les mesures de transmission sont réalisées jusqu'à des longueurs de 175 nm (7 eV), alors que les mesures de spectroscopie ellipsométrique sont limitées à 250 nm (5 eV). Les gaps des matériaux synthétisés durant ce travail étant en général élevés (voisin de 5 eV), les mesures de transmission sont plus adaptées afin de déterminer le gap des films.

Modélisation de la couche – Détermination de l'indice

La modélisation des couches minces pour les deux techniques présentent des différences. Les modèles utilisés pour ajuster les courbes de transmission UV-Visible ne considèrent qu'une couche de matériau massif. L'indice extrait des mesures de transmission UV-Visible est alors l'indice global de la couche, et intègre une proportion d'air plus ou moins importante qui dépend de la porosité-rugosité des films étudiés.

Pour les mesures ellipsométriques, les simulations prennent en compte la rugosité de surface par l'ajout d'une couche de rugosité composée de 50 % de vide. L'indice obtenu d'après les mesures ellipsométriques est alors plus proche de l'indice du matériau effectivement déposé, la proportion d'air étant intégrée au modèle par l'utilisation de la théorie des milieux effectifs.

Modélisation de la couche – Détermination du gap

Le modèle utilisé pour les mesures de transmission prend en compte pour la détermination du gap les zones d'Urbach et de Tauc. Dans le modèle de Tauc-Lorentz utilisé, la valeur du gap est déterminée comme la valeur à partir de laquelle l'absorption est non nulle, et intègre donc les transitions mettant en jeu les queues de bande [Je196]. Les valeurs déterminées par les deux méthodes peuvent donc être légèrement différentes.

4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le dispositif expérimental utilisé durant les travaux de cette thèse. Les techniques de caractérisation du plasma et des couches minces employées ont également été détaillées.

Le chapitre III présentera la mise au point du procédé de dépôt permettant d'obtenir des films minces de SiCN. Les chapitres IV, V et VI s'attacheront à la caractérisation du procédé et des couches minces en analysant les modifications liées aux variations de paramètres expérimentaux pertinents du procédé.

Chapitre III - Mise au point du procédé de dépôt de films minces de SiCN par MPACVD

Ce chapitre décrit les étapes de la mise au point du procédé qui nous ont permis d'obtenir des films minces de SiCN.

La première partie présente l'étude de la synthèse de films de SiCN avec l'ajout d'une source de Si solide dans un plasma N_2/CH_4 . Cette expérience est réalisée afin de valider l'hypothèse selon laquelle la croissance des films à base de C et N dans ce mélange nécessite un apport de Si.

Dans un deuxième temps, la source solide de Si est remplacée par un organosilicié (hexaméthylidisilazane) introduit sous forme gazeuse, ce qui permet un meilleur contrôle du procédé. La deuxième partie de ce chapitre traite du choix du mélange gazeux.

La dernière partie de ce chapitre présente une caractérisation du plasma et des films synthétisés dans le mélange gazeux $N_2/Ar/HMDSN$.

1 Dépôts de films de SiCN avec une source de Si solide

Des travaux antérieurs sur le dépôt de films minces de CN_x sur substrat de Si à partir d'un mélange N_2/CH_4 ont montré une gravure du substrat de Si ainsi que la croissance d'un film composé de C, Si et N [Kou08]. L'explication du processus de croissance décrit une gravure du Si du substrat, qui se retrouve dans la phase gazeuse et se dépose sous la forme de SiC_xN_y . L'épaisseur du film est très faible (inférieure à 50 nm) et indépendante du temps de dépôt. Cela suggère qu'une fois le substrat recouvert de l'alliage de SiCN, le substrat n'est plus accessible à la gravure. Le silicium n'est plus fourni à la décharge, ainsi, la croissance s'arrête.

Afin de vérifier cette hypothèse, des morceaux de Si solide ont été ajoutés autour du substrat. Si le silicium est bien le facteur limitant la croissance des couches minces, l'ajout d'une source de Si solide doit permettre d'augmenter l'apport en silicium et donc d'obtenir un film plus épais. Des morceaux de substrat de Si de 30 * 5 mm et d'épaisseur 500 μm sont placés verticalement de part et d'autre du substrat au moyen de supports en molybdène (cf. figure III.1). Ces morceaux sont érodés par le plasma et fournissent du Si à la décharge.

Le dépôt des films minces est effectué dans le mélange N_2/CH_4 . Le temps de dépôt est de 4 heures, la pression de 50 mbar et le débit total de 50 sccm¹. Les effets de la puissance micro-onde et du taux de CH_4 sont explorés : différents taux de CH_4 (1, 4 et 8 %) ainsi que différentes puissances micro-onde (600, 1000, 1500 W) sont étudiés.

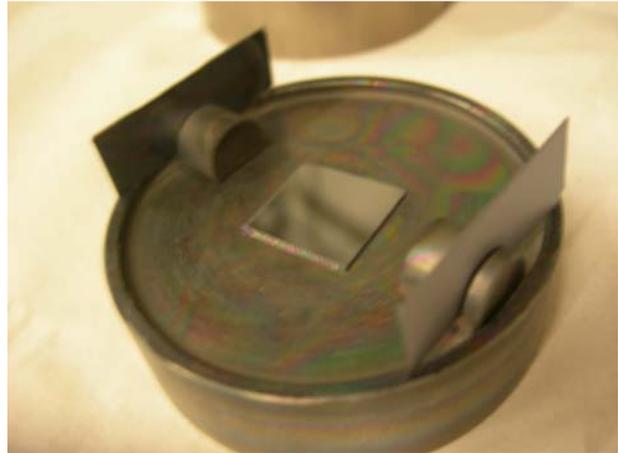


Figure III.1 : Porte substrat contenant au centre le substrat de Si et deux sources de Si solides aux extrémités.

1.1 Caractérisation du plasma

1.1.1 Spectroscopie optique d'émission

Le plasma de mélange N_2/CH_4 utilisé ici présente une très forte luminosité. Une zone située au centre du réacteur est observée par spectroscopie optique d'émission. Les principales espèces émissives détectées sont CN, N_2 , C_2 , NH et Si I (cf. chapitre II). Un spectre typique d'émission entre 300 et 700 nm est présenté dans la figure III.2.

Le spectre d'émission des plasmas de N_2/CH_4 est dominé par l'émission très intense du système violet de CN qui est plusieurs fois supérieure à celles des autres espèces.

¹ sccm : standart cubic centimeter per minute

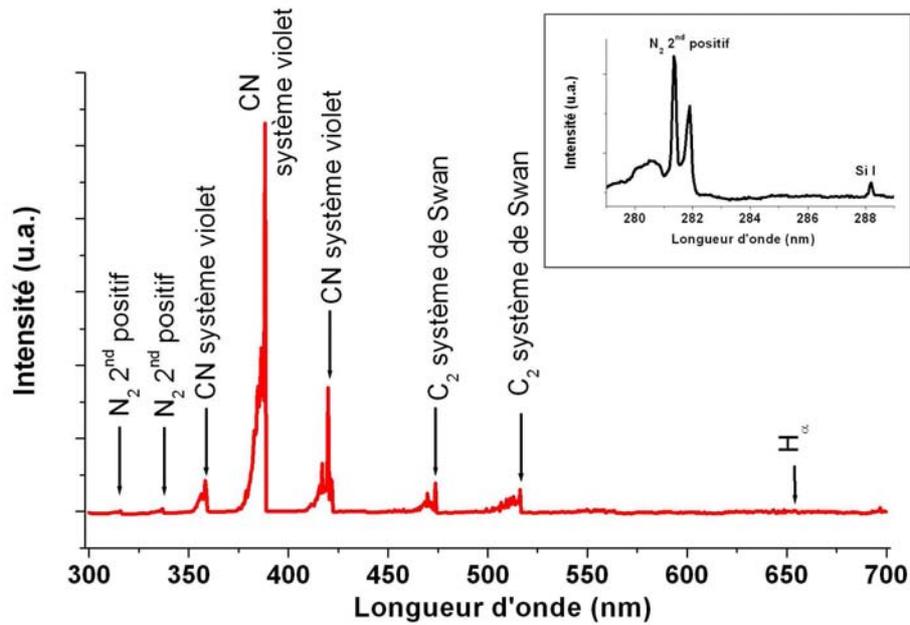


Figure III.2 : Spectre d'émission d'un plasma de N_2/CH_4 avec une source de Si solide. L'encadré montre le spectre entre 280-290 nm comprenant N_2 second positif et la raie de Si I à 288.1 nm.

1.1.2 Position du plasma

La position du plasma N_2/CH_4 par rapport au porte substrat maintenu fixe est très dépendante des paramètres expérimentaux. Le taux de CH_4 ainsi que la puissance injectée ont une influence majeure sur la position du plasma (cf. figures III.3 et III.4).

A puissance constante (cf. figure III.3), une hausse du taux de CH_4 va avoir tendance à rapprocher le plasma du porte substrat. En conséquence, la gravure des sources de Si et donc la quantité de Si disponible pour la croissance du film vont augmenter comme le suggère les différences de surface incandescente des sources de Si.

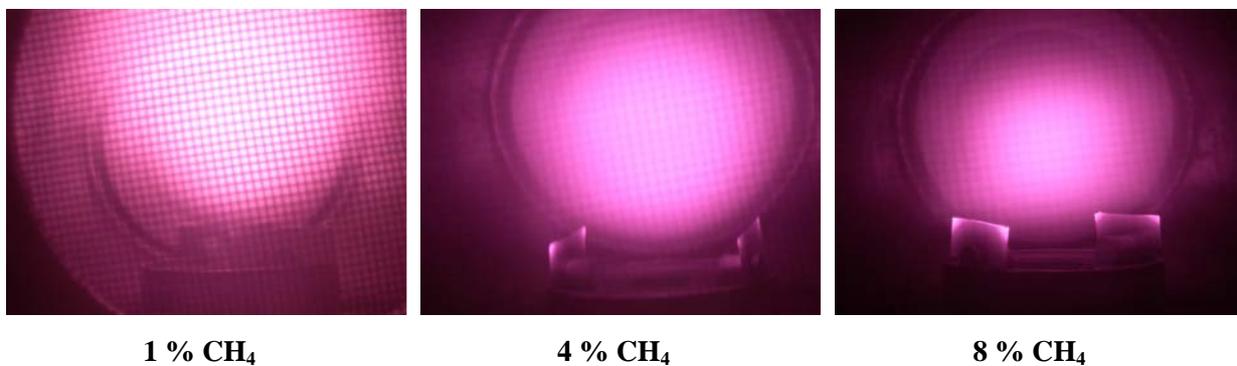


Figure III.3 : Photographies de plasmas de mélange N_2/CH_4 pour une puissance de 1000 W et 3 différents pourcentage de CH_4 : 1 % ; 4 % ; 8 % .

D'un autre côté, à taux de CH_4 constant (cf. figure III.4), une hausse de la puissance va avoir tendance à éloigner le plasma du porte substrat, entraînant une baisse de la quantité de silicium disponible pour le film.

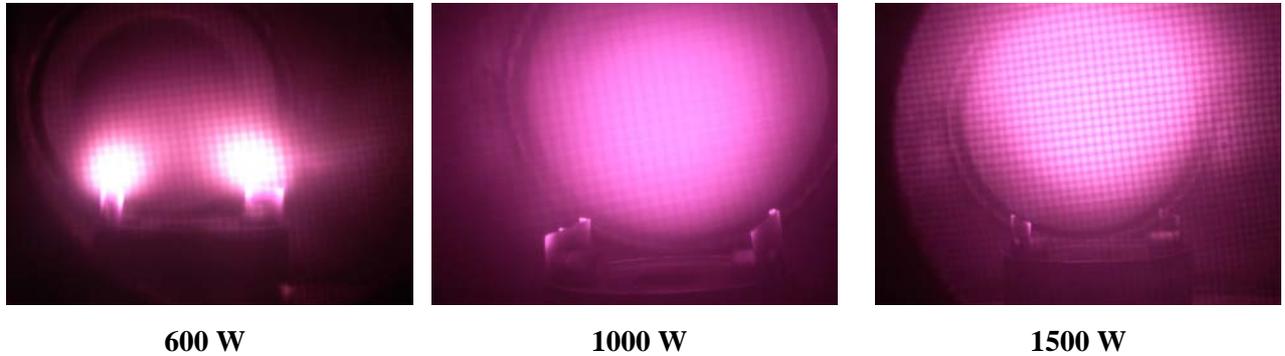


Figure III.4 : Photographies de plasmas de mélange N_2/CH_4 (4% CH_4) pour 3 différentes puissances micro-ondes incidentes : 600 W; 1000 W; 1500 W.

Les mesures spectroscopiques confirment ces observations. L'émission du silicium atomique à 288.1 nm pour trois taux de CH_4 et pour une puissance de 1000 W est présentée dans la figure III.5. L'émission de Si augmente avec la hausse du taux de CH_4 .

La figure III.6 montre cette même émission pour un plasma composé de 4 % de CH_4 et différentes puissances micro-ondes. On voit dans ce cas que l'intensité de Si diminue avec la hausse de la puissance micro-onde. Ces variations sont directement reliées à la position du plasma.

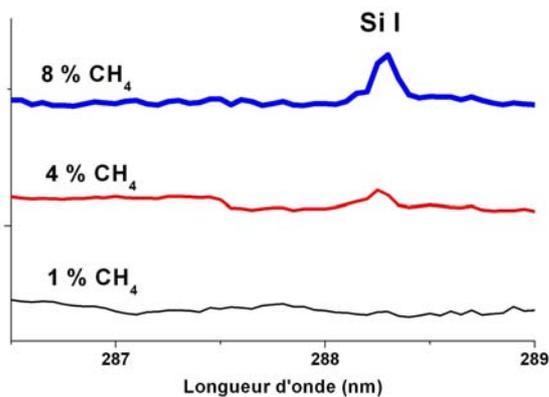


Figure III.5 : Emission de Si I d'un plasma N_2/CH_4 obtenu à une puissance de 1000 W et différents taux de CH_4 .

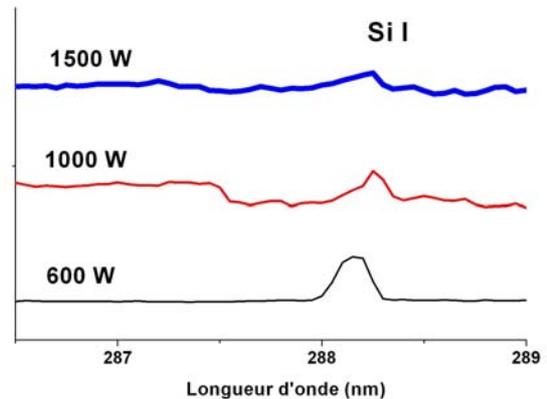


Figure III.6 : Emission de Si I d'un plasma N_2/CH_4 (4% CH_4) obtenu à différentes puissances micro-onde.

Ainsi, plus le taux de CH_4 est élevé, plus le plasma est proche des sources de Si solides, et plus la quantité de Si disponible pour le dépôt est grande. Cette même explication est valable également avec la baisse de la puissance micro-onde.

1.2 Structure et composition des films

1.2.1 Analyse des films par MEB

Les observations au MEB de la coupe transversale des échantillons révèlent des films denses avec des épaisseurs très dépendantes des conditions plasma utilisées.

1 % CH_4 : Il n'a pas été possible d'observer les films obtenus à 1% de CH_4 . On peut expliquer cela par la petite quantité de Si disponible pour la croissance du film. On peut ainsi relier cela à la faible intensité d'émission du Si atomique (cf. figure III.5)

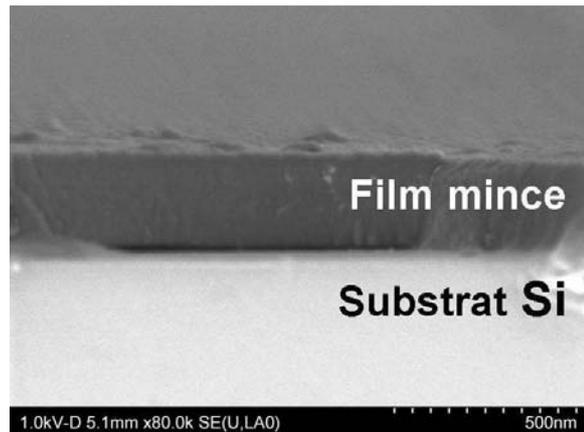


Figure III.7 : Micrographie MEB du film élaboré dans un plasma CH_4 (8 %)/ N_2 obtenu à une puissance de 1000 W.

4 % CH_4 : Les films synthétisés dans un mélange composé de 4 % de CH_4 présentent une épaisseur de l'ordre de 100 nm. L'épaisseur maximale est mesurée pour le film élaboré dans un plasma à une puissance de 600W. A cette puissance, le plasma est confiné sur les morceaux de Si solide (cf. figure III.4) ce qui entraîne une très forte érosion. Les films synthétisés avec des puissances supérieures ont des épaisseurs sensiblement inférieures. Cette baisse d'épaisseur avec la hausse de la puissance est en accord avec l'évolution de l'émission du silicium (cf. figure III.6).

8 % CH_4 : les films déposés à 8 % de CH_4 (cf. figure III.7) sont les plus épais. Une diminution de l'épaisseur de 250 nm à 200 nm avec l'augmentation de la puissance de 600 W à 1500 W est également relevée.

L'épaisseur des films est donc reliée à l'intensité de l'émission de Si I à 288.1 nm.

1.2.2 Analyse chimique des films

EDXS : La composition atomique des films, évaluée par EDXS, montre que les films déposés à 4 et 8 % de CH₄ sont composés de C, N, Si et O dans des proportions de l'ordre de 30 %, 30 %, 35 % et 5 % respectivement. Comme l'épaisseur déposée est faible, l'analyse intègre une partie du substrat ce qui peut fausser la quantification réelle des couches (le pourcentage de Si peut être surévalué). Cependant, les films minces sont bien des composés de type SiC_xN_y.

FTIR : Les spectres FTIR des films obtenus avec 1 % de CH₄, quelle que soit la puissance plasma, ne présentent pas d'absorption nette (cf. figure III.8), ce qui confirme la très faible épaisseur des films élaborés dans ces conditions.

Les spectres des dépôts élaborés dans un mélange contenant 4 % de CH₄ (cf. figure III.9) ont une large bande d'absorption de 700 à 1100 cm⁻¹. Cette bande résulte de la contribution de plusieurs composantes que l'on peut assigner à des vibrations de SiN (entre 800 et 1100 cm⁻¹), SiC (autour de 800 cm⁻¹) et NH et/ou Si-O dans la zone 1000-1200 cm⁻¹ (cf. chapitre II).

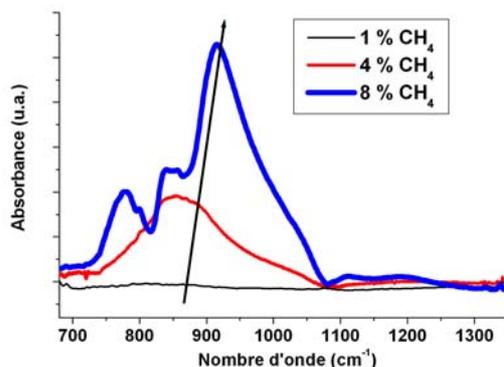


Figure III.8 : Spectre FTIR des films déposés dans un mélange N₂/CH₄ à 1000 W pour différents pourcentages de CH₄.

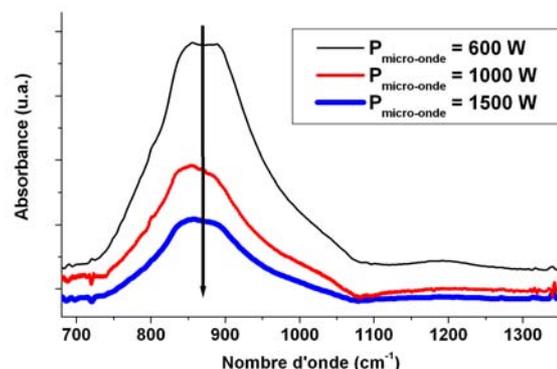


Figure III.9 : Spectres FTIR des films élaborés dans un mélange N₂/CH₄ à différentes puissances micro-onde.

Les profils des spectres des films obtenus pour 4 % CH₄ à différentes puissances sont semblables (cf. figure III.9) ce qui indique une similitude dans la composition chimique. Les spectres ne sont pas normalisés à l'épaisseur, l'absorbance pour une même liaison est donc représentative de la quantité de matière déposée. Une hausse de la puissance micro-onde entraîne une baisse significative de l'absorbance, ce qui indique une diminution de la quantité

de matière déposée. Cela confirme la baisse d'épaisseur avec l'augmentation de la puissance micro-onde observée par MEB.

De la même façon, l'absorbance des spectres augmente avec la hausse du taux de CH₄ à puissance constante (cf. figure III.8). Par ailleurs, le « profil » de la zone d'absorption évolue en fonction du taux de CH₄ ce qui indique une composition différente.

1.3 Conclusion

L'utilisation des morceaux de Si solide et d'un plasma N₂/CH₄ permet donc de synthétiser des films de SiC_xN_y de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur. Le Si est fourni à la décharge par la gravure des morceaux de Si solide. Cela confirme le rôle essentiel du silicium dans le processus de croissance des films carbonitrurés dans ce réacteur comme suggéré par *Kouakou* [Kou08]. Par ailleurs, pour des conditions plasma identiques à celles utilisées par *Kouakou*, l'ajout d'une source de Si solide permet d'obtenir des vitesses de dépôts 20 fois supérieures [Bul09].

Il apparaît très nettement à travers ces résultats que l'épaisseur déposée est dépendante des paramètres du plasma, notamment du taux de CH₄ et de la puissance micro-onde. Cela est lié à la modification de la position du plasma dans le réacteur. Une baisse de la puissance et/ou une hausse du taux de CH₄ va avoir tendance à rapprocher le plasma du porte substrat. En conséquence, les sources de Si solide sont plus efficacement consommées, et une plus grande quantité de Si est disponible pour la croissance du film mince. Une corrélation certaine est observée entre la position du plasma, l'intensité d'émission du Si et l'épaisseur des films.

Ainsi, la quantité de Si disponible pour la croissance du film est dépendante des paramètres du plasma. La question de l'utilisation d'une autre source de silicium, dont on pourrait contrôler le débit indépendamment des conditions plasma se pose donc. Dans notre cas, nous avons choisi une source liquide, l'hexaméthylidisilazane, dont la vapeur est introduite dans le réacteur. La suite de ce manuscrit sera consacrée à la synthèse de films minces élaborés dans des mélanges plasmagène à base de ce produit.

2. Mise au point du procédé avec HMDSN – choix du mélange plasmagène

Ce paragraphe décrit la mise au point du procédé avec l'hexaméthylsilazane comme source de silicium. HMDSN en phase vapeur est introduit dans le réacteur avec de l'argon comme gaz vecteur (cf. chapitre II). On traite ici du choix des gaz additionnels du mélange plasmagène afin d'obtenir des films durs et adhérents de SiCN. Le paragraphe suivant présente les résultats de l'utilisation des mélanges Ar/HMDSN et N₂/Ar/HMDSN

2.1 Mélange Ar/HMDSN

Tous les éléments chimiques nécessaires à la croissance de films de SiCN étant présents dans HMDSN, la possibilité d'élaborer des films durs de SiCN uniquement avec de l'argon comme gaz additionnel est évaluée. Le mélange gazeux est composé d'un débit de HMDSN maintenu fixe à 0.5 sccm et d'un débit de Ar entre 15 et 50 sccm. Quel que soit le débit d'argon ajouté, un plasma instable auquel on ne peut coupler que peu de puissance est obtenu. Dans tous les cas, la puissance absorbée par le plasma est inférieure à 150 W. La température relevée au porte substrat est inférieure à 100 °C.

Les films obtenus (cf. figure III.10) sont souples et peu adhérents au substrat, de type polymère plasma. Une rayure à la pince Brussel suffit pour décoller le film. La structure initiale de HMDSN est largement conservée comme le montre les spectres FTIR de la figure III.11 pour un film déposé à une température de 50 °C. On retrouve ainsi les absorptions caractéristiques des liaisons CH₃ à 2960 cm⁻¹ et Si-CH₃ à 1260 cm⁻¹ et 1410 cm⁻¹.

En raison de la faible puissance couplée au plasma, la molécule d'HMDSN est peu dissociée ce qui aboutit à la croissance de films « polymériques ». Ces derniers sont largement hydrogénés et organiques comme le montre la présence de larges massifs caractéristiques de C-H_x (2800 - 3000 cm⁻¹) et NH (≈3350 cm⁻¹) (cf. figure III.11).

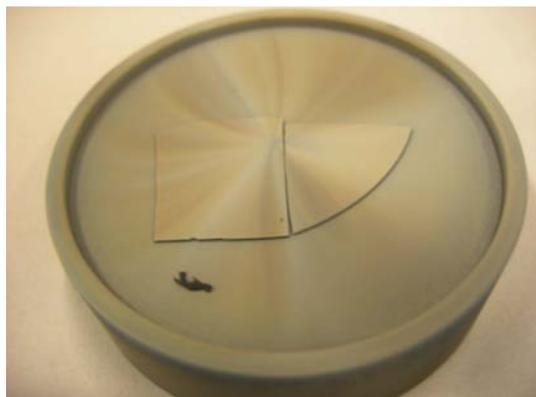


Figure III.10 : Porte substrat et substrat de Si recouvert de polymère plasma à l'issue d'un plasma Ar/HMDSN.

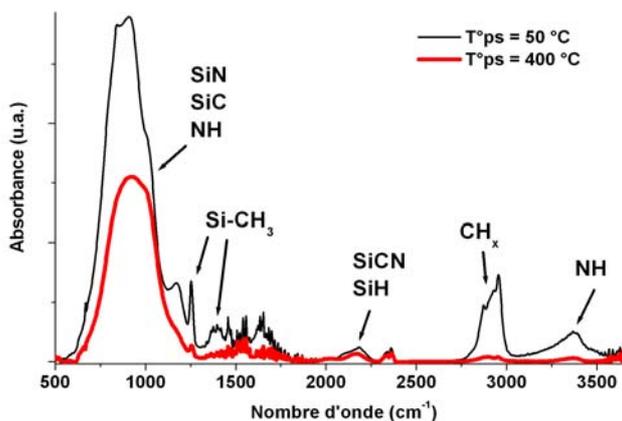


Figure III.11 : Spectre FTIR des films obtenus dans le mélange Ar/HMDSN pour deux températures de substrat : 50 et 400 °C.

L'augmentation de la température du substrat de 50 °C à 400 °C permet de modifier la composition chimique des films (cf. figure III.11). Les absorptions de Si-CH₃, CH_x et NH sont significativement plus faibles ce qui peut être expliqué par la désorption accrue des produits participant à la croissance du film en raison de la plus haute température du substrat. Cette désorption joue plus spécifiquement sur les groupements CH_x et NH, notamment par la rupture de la liaison Si-CH₃ comme on peut l'observer par la baisse importante de l'absorption à 1260 cm⁻¹ [Bla07][Wro00]. Néanmoins, cette augmentation de la température ne permet pas de synthétiser des films qui adhèrent correctement au substrat.

Le mélange Ar/HMDSN dans notre réacteur ne permet pas de synthétiser des couches minces avec les caractéristiques souhaitées. Différents essais en faisant varier la pression ainsi que le pourcentage de HMDSN ont tous abouti à des films mous et peu adhérents de type polymère. Cela résulte de la faible puissance micro-onde couplée au plasma, inférieure à 150 W.

Afin d'obtenir des couches adhérentes et dures, il est nécessaire d'accroître la dissociation du précurseur et donc d'augmenter la puissance absorbée par le plasma. Pour cela, l'ajout d'autres gaz au mélange Ar/HMDSN est nécessaire.

2.2 Mélange N₂/Ar/HMDSN

L'utilisation d'un mélange à base de N₂ dans lequel est ajoutée une faible quantité de CH₄ (de l'ordre de 1%) permet de coupler jusqu'à 1500 W de puissance micro-onde au plasma comme on l'a vu précédemment dans ce chapitre. La dilution de HMDSN dans N₂ paraît donc intéressante. De plus, N étant déficitaire dans la molécule d'HMDSN (1 N, 2 Si, 6 C), l'utilisation d'un mélange à base de N₂ peut être un atout pour la croissance de films de SiCN.

Un mélange N₂/Ar/HMDSN (50/15/0.5 sccm) à une pression de 50 mbar et une puissance de 1000 W permet le maintien d'un plasma sphérique stable à environ 5 cm du porte substrat.

La figure III.12 présente la photographie des substrats de Si et de silice fondue après l'exposition à un tel plasma pendant une heure. Un film dur, bien adhérent et transparent est obtenu.

Ce type de film est obtenu pour des puissances supérieures à 400 W. En dessous de cette limite, des films de type polymère plasma sont synthétisés.

Un plasma N₂/Ar/HMDSN à une pression de 50 mbar et une puissance de 1000 W permet donc de déposer des films avec les caractéristiques souhaitées.

Le paragraphe suivant est consacré à l'étude plus approfondie du plasma et du film mince élaboré avec ce mélange plasmagène.

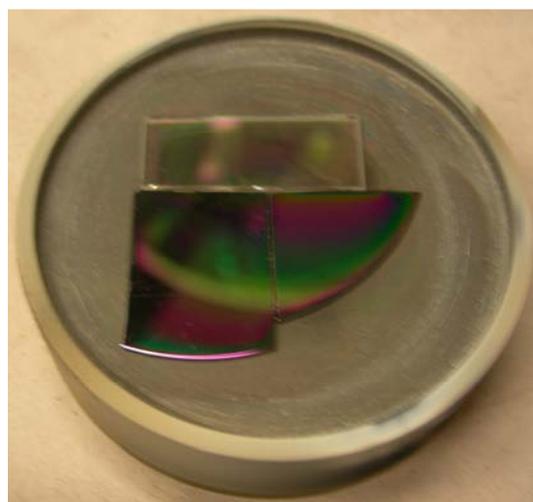


Figure III.12 : Substrats de Si et de silice fondue après exposition à un plasma N₂/Ar/HMDSN, 1000 W, 50 mbar.

3 Caractérisation du plasma et des films synthétisés dans le mélange N₂/Ar/HMDSN

Nous allons ici caractériser le plasma et les films élaborés dans le plasma N₂/Ar/HMDSN. Cela nous permettra de déterminer les paramètres expérimentaux pertinents à sonder dont l'étude sera traitée dans les chapitres suivants.

Ce paragraphe permet également de faire une description détaillée du plasma et des films minces déposés avec le mélange gazeux de base employé pour l'ensemble des résultats expérimentaux suivants.

Les paramètres de la décharge sont une puissance micro-onde incidente de 1000 W et une pression de 50 mbar. Le débit d'argon en tant que gaz vecteur est maintenu à 15 sccm, celui d'HMDSN à 0.5 sccm et celui de N₂ est fixé à 50 sccm. Le temps de dépôt est fixé à 60 minutes. La température du porte substrat, laissée libre, est mesurée à 240 °C.

3.1 Analyse du plasma

L'analyse du plasma dans un procédé de CVD assisté par plasma est de toute première importance. Il existe un intérêt fondamental à identifier les espèces présentes et suivre leurs évolutions. Cela permet d'obtenir des informations sur le comportement des précurseurs gazeux ainsi que les produits de recombinaisons afin d'étudier la cinétique du plasma. Cela est particulièrement intéressant dans notre cas où un précurseur organosilicié composé de nombreux groupements est utilisé.

L'étude du plasma de dépôt est également importante afin de comprendre les processus impliqués dans la formation du dépôt, dans l'optique de contrôler la nature et la composition des films synthétisés.

3.1.1 Spectroscopie Optique d'Emission

La figure III.13 présente un spectre typique d'un plasma de mélange N₂/Ar/HMDSN

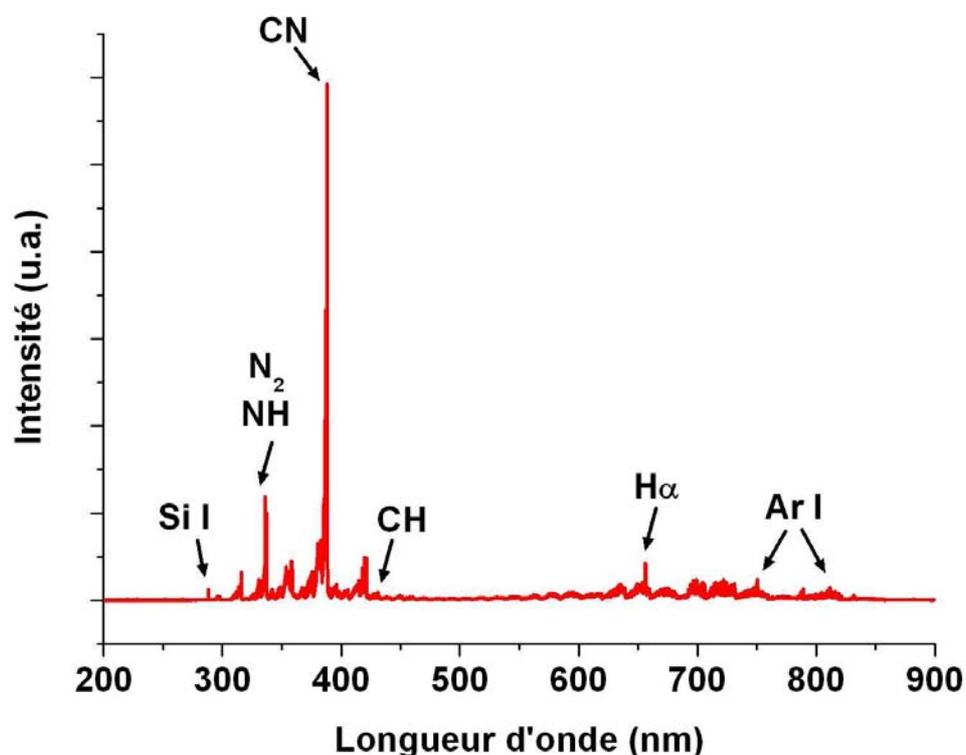


Figure III.13 : Spectre d'un plasma N₂/Ar/HMDSN entre 200 et 900 nm.

Le spectre est assez similaire à celui d'un plasma de N₂/CH₄. De la même façon, les raies les plus intenses du spectre sont dues au système violet de CN. L'observation de CN, de l'hydrogène atomique (H_α 656.3 nm), de CH (431.4 nm) et du silicium atomique (288.1 nm) montre que HMDSN est bien dissocié dans le plasma. Des bandes caractéristiques de NH (336.0 nm) sont également observées. L'ensemble de raies observables entre 600 et 850 nm est très probablement due à des émissions du système CN rouge ainsi que de N₂ 1^{er} positif. Enfin des raies de N₂ 2nd positif entre 290 et 360 nm ainsi que de l'argon atomique entre 700 et 850 nm sont observées.

En revanche, aucune espèce moléculaire contenant du silicium ni aucune espèce ionique ne sont détectées.

Les données du tableau III.1 résument les espèces que nous avons recherchées dans les spectres d'émission en nous basant sur les travaux de la littérature concernant les décharges composées de N, Si, C et H.

Espèce	Longueur d'onde (nm)	Système ou Série	Transition Energie (eV)	Intensité	Référence
Si I	288.1		4s ¹P → 3p² ¹D 5.08 → 0.78	+	[Str68]
NH	336.0		A³Π (v'=0) → X³Σ⁻ (v''=0) 3.70 → 0.00	+	[Pea76]
N ₂	337.0	Second positif	C³Π_u (v'=0) → B³Π_g (v''=0) 11.05 → 7.39	++	[Pea76]
CN	388.3	Violet	B²Σ⁺ (v'=0) → X²Σ⁺ (v''=0) 3.19 → 0.00	+++	[Pea76]
CH	431.4		A²Δ (v'=0) → X²Π (v''=0) 2.87 → 0.00	+	[Pea76]
C ₂	516.5	Swan	d³Π_g (v'=0) → a³Π_u (v''=0) 2.59 → 0.19		[Pea76]
H _α	656.3	Balmer	3d → 2p 12.09 → 10.20	++	[Str68]
Ar	750.4		4p → 4s 13.48 → 11.83	+	[Bou05]
H ₂	570-640	Fulcher	d³Π_u → a³Σ_g		[Pea76]
SiH	414.3		A²Δ → X²Π		[Tho01]
C I	247.8		3p → 2s		[Str68]
SiH+	399.3		A¹Π → X²Π		[Tho01]
Si+	634.7				[Tho01]
SiC ₂	497.7				[Pea76]
SiN	420.4		A²Σ → X²Σ		[Pea76]

Tableau III.1 : Liste des principales espèces recherchées dans les plasmas et raies d'émission correspondantes. En gras les espèces détectées avec les intensités données à titre indicatif pour un plasma N₂/Ar/HMDSN, 50 mbar, 1000 W.

Les principales espèces observées sont donc Si, N₂, NH, CN, CH, H et Ar.

3.1.2 Spectroscopie d'absorption IR in situ

On utilise ici la spectroscopie d'absorption IR in situ dans deux buts :

- Evaluer la dissociation de HMDSN par le suivi de raies d'absorption caractéristiques. Un spectre FTIR de HMDSN gazeux et les énergies des bandes sont présentés dans le chapitre II.

- Détecter des molécules formées par recombinaison entre les réactifs et non observables par OES.

L'étude de la dissociation de HMDSN est réalisée par le suivi de raies attribuées aux liaisons Si-CH₃ (1260 cm⁻¹), Si-N-Si (940 cm⁻¹) et CH₃ (2960 cm⁻¹) après l'amorçage du plasma (cf. figure III.14).

Les nouvelles espèces détectées après amorçage sont HCN (cyanure d'hydrogène), C₂H₂ (acétylène) et CH₄ (méthane). Les absorbances de CH₄ sont très difficilement observables. Ces différents produits sont également détectés en plasma de bis(diméthylamino)diméthylsilane pour le dépôt de films minces de SiCN [DiM08][DiM09]. Ce sont les seuls clairement identifiés dans notre décharge. Aucune absorption correspondant à des hydrocarbures plus lourds, à NH₃ ou à C₂N₂ n'est relevée.

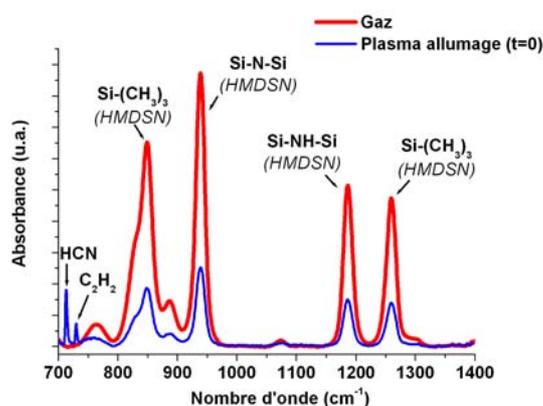


Figure III.14 : Spectre FTIR du mélange gazeux N₂/Ar/HMDSN et du plasma après amorçage.

Espèce et/ou liaison	Fréquence de vibration (cm ⁻¹)
CH ₄	3016 [Her66]
C ₂ H ₂	730 [Her66]
HCN	713 [Her66]
Si-N-Si (HMDSN)	940 [Che08]
Si-(CH ₃) _x (HMDSN)	1260 [Che08]
CH ₃ (HMDSN)	2960 [Che08]

Tableau III.2 : Espèces et fréquences de vibrations observées par FTIR dans un plasma N₂/Ar/HMDSN.

L'évolution de la densité de HMDSN et des différentes espèces créées est étudiée par le suivi de l'aire des absorptions indiquées dans le tableau III.2. Dans le cas des liaisons de HMDSN, on utilise l'aire normalisée (aire d'absorption rapportée à l'aire du pic d'absorption dans le mélange gazeux avant amorçage). La figure III.14 présente des spectres de la phase gazeuse et du plasma juste après l'amorçage. On observe la baisse de l'absorption des liaisons

présentes dans HMDSN et la hausse abrupte de HCN (713 cm^{-1}) et C_2H_2 (730 cm^{-1}) après l'allumage.

Espèce	FTIR	OES	Intensité
Si I		X	+
NH		X	++
N_2		X	++
CN		X	+++
CH		X	+
H_α		X	++
Ar I		X	+
CH_4	X		+
C_2H_2	X		++
HCN	X		+++
HMDSN	X		++

Le tableau III.3 récapitule les différentes espèces ou liaisons étudiées ainsi que la technique avec laquelle elles sont observées (absorption FTIR ou OES).

Un ordre de grandeur de l'intensité détectée pour le plasma $\text{N}_2/\text{Ar}/\text{HMDSN}$ est également donné.

Tableau III.3 : Récapitulatif des espèces suivies dans le plasma $\text{N}_2/\text{Ar}/\text{HMDSN}$.

3.1.3 Chimie du plasma N₂/Ar/HMDSN

L'évolution de la densité des espèces détectées par FTIR est suivie dans le temps au cours du dépôt.

3.1.3.1 Dissociation de HMDSN

On s'intéresse ici à la dissociation de HMDSN, par le suivi des pics d'absorption caractéristique des liaisons Si-CH₃, Si-N-Si et CH₃ après l'amorçage du plasma. On peut ainsi déterminer quelles sont les liaisons détruites et celles éventuellement préservées qui peuvent constituer des radicaux et précurseurs participant à la croissance du film.

Dissociation de HMDSN dans la littérature

Différents schémas de dissociation de HMDSN sont proposés dans la littérature, mais la plupart des auteurs estiment que la première étape consiste en la destruction d'une liaison chimique par impact électronique [Kim97][Che08][Kim99][Ste05].

Kim et al ont étudié le processus de dépôt de films minces de type polymère plasma à base de HMDSN [Kim 97]. La dissociation de HMDSN consisterait en la destruction par impact électronique d'une liaison Si-C ou Si-N selon les réactions :



Ou



Stelzner et al [Ste05] ont étudié la dissociation de HMDSN par spectroscopie de masse. Ils proposent une dissociation qui commence par la perte d'un groupement méthyle selon la réaction (III.1) puis la rupture d'une liaison Si-N selon la réaction suivante :



Les radicaux formés prennent alors part aux réactions de recombinaison et de croissance du film.

Selon ces travaux, la rupture d'une liaison Si-CH₃ constitue une étape importante dans la dissociation de HMDSN. Cela est en accord avec les énergies des différentes liaisons

présentes dans la molécule de HMDSN dans laquelle la liaison Si-C présente l'énergie de liaison la plus faible (autour de 3.2 eV [Jau00][Kim97]). Ce schéma de dissociation qui passe par la scission d'une (ou plusieurs liaisons SiC) et la création d'un (ou plusieurs) radicaux méthyle CH_3 est aussi celui retenu pour la dissociation du tétraméthylsilane ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) [Sou07][Jau00].

Observations plasma

Les bandes d'absorption caractéristiques du précurseur dans les spectres IR du plasma diminuent rapidement après l'amorçage du plasma et ne sont quasiment plus observables après une vingtaine de minutes (cf. figure III.15). L'aire normalisée des bandes d'absorption ne révèle que des traces de HMDSN à hauteur de 1 à 2 % de l'absorbance initiale en phase gazeuse (cf. figure III.16). HMDSN est donc très efficacement dissocié dans notre procédé. Cette durée de 20 minutes est cohérente avec le temps de résidence calculé dans notre réacteur qui est de cet ordre de grandeur.

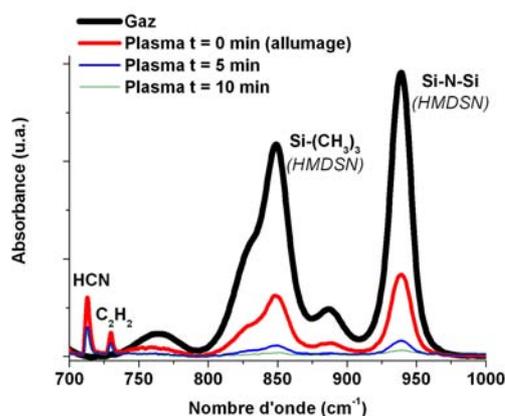


Figure III.15 : Evolution des spectres IR in situ dans la zone $700\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ en fonction du temps après l'amorçage.

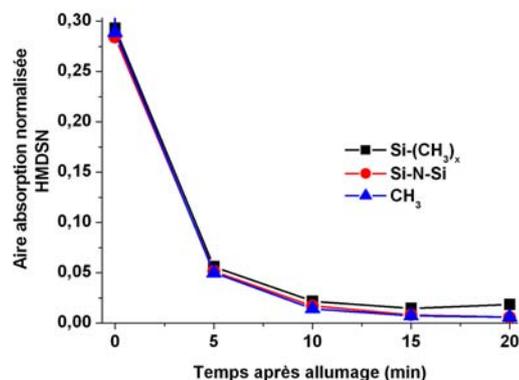


Figure III.16 : Aire normalisée des vibrations Si-N-Si, Si-CH₃ et CH₃ en plasma $\text{N}_2/\text{Ar}/\text{HMDSN}$ en fonction du temps après l'amorçage du plasma.

Le comportement de l'aire normalisée des différentes vibrations ne montre pas de dissociation préférentielle selon une liaison ou une autre. L'aire des différentes absorptions baisse de la même manière. Cela peut être interprété comme le signe d'une très efficace dissociation du précurseur sous la forme de fragments moléculaires contenant peu d'atomes.

3.1.3.2 Création des espèces

Les observations par OES mettent en avant l'émission du Si atomique, H_{α} et CH. L'observation de ces espèces ainsi que les mesures FTIR montrent l'efficace dissociation de HMDSN. Les principales espèces détectées dans la décharge issues de réactions à partir des radicaux provenant de la dissociation de HMDSN sont CH, NH, CN, C_2H_2 , HCN et CH_4 .

Compte tenu des espèces détectées, les réactions ci-dessous trouvées dans la littérature sont parmi les plus probables :

CN(B) : L'émission de CN(B) nécessite d'abord la création de CN(X) dans son état fondamental. Il peut être produit par des réactions du type.



Puis CN(B) par collisions inélastiques avec des électrons ou des espèces excitées de N_2 (cf. Annexe 1).

NH(A) : le radical NH provient soit directement de la dissociation de HMDSN, soit de réactions entre l'azote et l'hydrogène dans le plasma (plus probable) selon les réactions :



HCN : est efficacement produit par des réactions du même type que CN entre des radicaux CH_x et l'azote selon des réactions du type:



C_2H_2 : est très probablement créé par recombinaison de deux radicaux CH_x



CH₄ : est très vraisemblablement créé par recombinaisons entre radical CH_x et l'hydrogène selon des réactions



CH(A) : le radical CH est créé à partir des radicaux CH_x issus de HMDSN par perte successive des atomes d'hydrogène selon :



Puis par excitation électronique vers CH(A)

Des mécanismes d'excitation dissociative des radicaux CH_x avec x = 2, 3 ou 4 peuvent également exister [Bou05].

Des compléments sur les réactions chimiques dans les plasmas de mélange d'hydrocarbure et N₂ sont présentés en Annexe 1. De nombreuses autres réactions peuvent aussi être invoquées [Pin07][Ber04].

En conclusion, la dissociation de HMDSN semble très efficace. Cette hypothèse est appuyée par la très faible amplitude des absorptions caractéristiques de HMDSN ainsi que par l'observation de Si I et de H_α. Les espèces créées dans le plasma sont CN, HCN et C₂H₂ principalement, produits par des recombinaisons à partir de radicaux CH_x et de l'azote.

3.2 Composition des films

3.2.1 Analyses XPS de surface

3.2.1.1 Composition globale

La composition de la surface des films mesurée par XPS met en évidence la présence d'un dépôt composé de 28 % Si, 36 % N, 17% C. Les conditions expérimentales utilisées permettent donc d'obtenir des films de SiCN.

Un pourcentage de 19 % d'oxygène est également mesuré. Cette importante teneur en oxygène peut avoir plusieurs explications. Tout d'abord, l'oxygène mesuré peut être incorporé dans le film pendant la croissance en raison de fuites, de la désorption de l'eau des parois ou de l'oxydation partielle de HMDSN (cf. chapitre II). L'importante quantité d'oxygène

mesurée peut également être expliquée par une oxydation rapide des films après dépôt et remise à l'air. Ainsi, l'importance de la teneur en oxygène peut être liée à la forte rugosité et la faible densité du film comme on le verra plus tard dans ce chapitre.

3.2.1.2 Environnement chimique

L'acquisition de spectres XPS à haute résolution permet, grâce au déplacement chimique des photoélectrons, de déterminer l'environnement local des atomes et les liaisons chimiques dominantes du film. Les figures suivantes présentent les décompositions des pics XPS de N1s (cf. figure III.17), C1s (cf. figure III.18) et Si2p (cf. figure III.19).

Décomposition de N1s

Le pic N1s est constitué d'une principale composante centrée sur 397.5 eV. Cette composante est attribuée aux liaisons N-Si et est située à une énergie proche de celle de Si₃N₄ [Gom96]. Une autre composante de faible amplitude vers 398.8 eV est attribuée aux liaisons N-C. La quasi-totalité de N dans le film est liée avec Si.

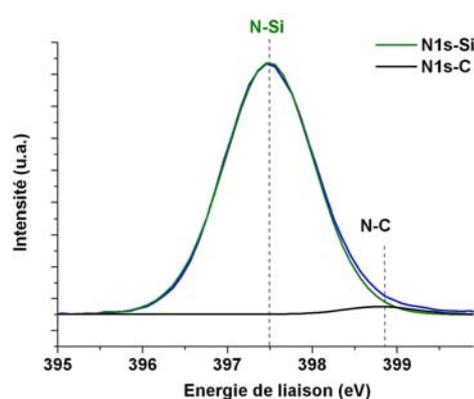


Figure III.17 : Décomposition du pic XPS N1s du film synthétisé dans le mélange N₂/Ar/HMDSN.

Décomposition de C1s

Le pic C1s est décomposé en quatre contributions attribuées à C-Si (283 eV), C-C/C-H (284.5 eV), C-N (286 eV) et C-O (288.8 eV). La grande majorité du carbone se trouve lié sous la forme C-C/C-H. Les atomes de C lié à Si, à N, et à O sont en quantité bien moins importante dans le film.

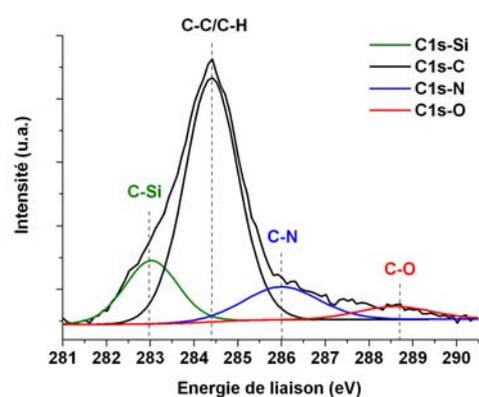


Figure III.18 : Décomposition du pic XPS C1s du film synthétisé dans le mélange N₂/Ar/HMDSN.

Décomposition de Si2p

Le pic Si2p est plus difficile à décomposer en raison des contributions de Si2p_{1/2} et Si2p_{3/2} séparées de 0.6 eV. Trois contributions principales sont utilisées pour les décompositions. Elles sont attribuées à SiC (100.6 eV), SiN (101.5 eV) dans un environnement proche de Si₃N₄ [Gom96] et Si-O (102.8 eV). La composante pouvant correspondre à l'énergie typiquement admise pour Si-C est très faible. Aucune contribution d'atomes de silicium dans un environnement Si-Si/Si-H (99-100 eV) [Bla06d] n'est constatée, ce qui montre la faible densité de ces liaisons dans le film. En revanche, une importante quantité de liaisons Si-O est détectée.

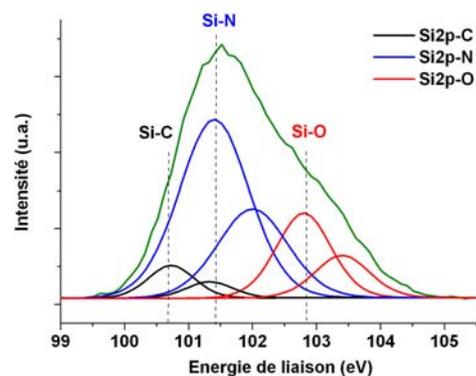


Figure III.19 : Décomposition du pic XPS Si2p du film synthétisé dans le mélange N₂/Ar/HMDSN.

Les différentes composantes indiquées ci-dessus sont utilisées pour l'ensemble des décompositions des spectres XPS dans ce travail. Des variations concernant l'énergie de liaisons peuvent apparaître d'un film à l'autre de quelques dixièmes d'eV. Les composantes et les énergies utilisées pour l'ensemble des décompositions ultérieurement sont reportées en Annexe (cf. Annexe 2).

Rapporté en pourcentage atomique à l'ensemble des éléments, le film synthétisé est composé de près de 30% de N1s-Si et de 25 % de Si2p-N. Celui-ci est donc très majoritairement formé d'un matériau de type nitrure de silicium. Le carbone est mesuré en quantité plus faible, et est majoritairement sous la forme C-C/C-H (12%). De faibles pourcentages de C1s-Si (4%) et C-N sont mesurés.

En conclusion, le film synthétisé dans le mélange N₂/Ar/HMDSN est majoritairement composé de Si et de N. Le carbone est présent en quantité plus modérée et principalement sous la forme C-C/C-H. Le silicium dans le film est très largement lié à l'azote, et peu au carbone. Une importante teneur en oxygène est par ailleurs mesurée.

3.3.2 Analyse FTIR des films

Le spectre FTIR du film de SiCN obtenu est caractérisé par 3 zones d'absorption principales présentées sur la figure III.20. Les autres zones d'absorption ne sont pas représentatives du film déposé et/ou trop bruitées pour être interprétées. (cf. chapitre II)

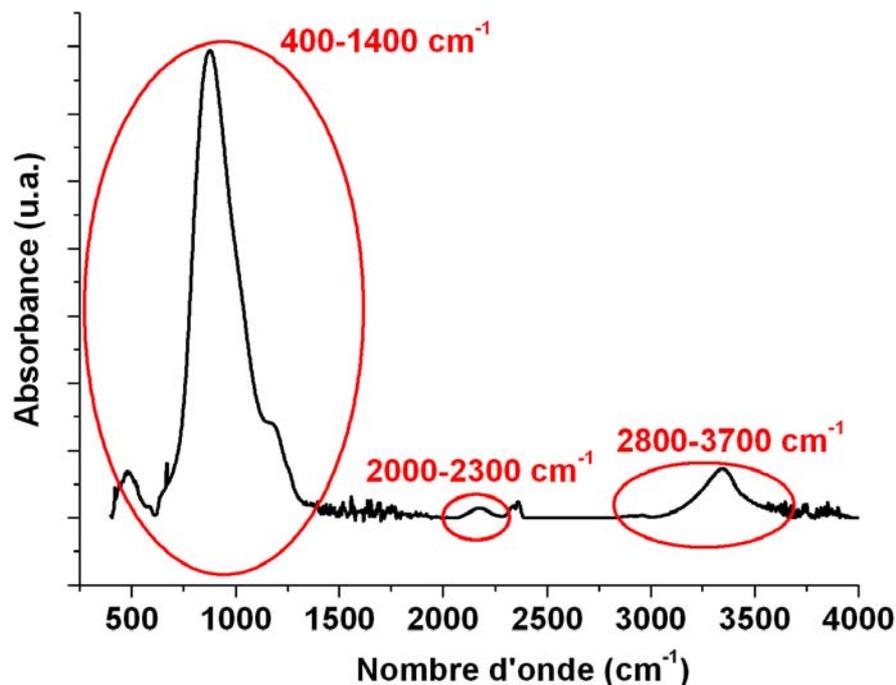


Figure III.20 : Spectre FTIR d'un film de SiCN obtenu dans le mélange N₂/Ar/HMDSN dans la gamme 400-4000 cm⁻¹.

Gamme spectrale 400-1400 cm⁻¹

Cette large bande d'absorption est représentative d'un grand nombre de liaisons concernant le silicium telles que Si-N, Si-C, Si-H et Si-O mais aussi C-N, -CH et -NH. D'après les analyses XPS, nous l'attribuons principalement à Si-N. Cette hypothèse est confirmée par la similitude entre le spectre FTIR du film de SiC_xN_y déposé et ceux des films de SiN_x:H. La figure III.21(a) présente ainsi un spectre expérimental du film que nous avons élaboré dans le mélange N₂/Ar/HMDSN entre 400 et 1400 cm⁻¹. A titre de comparaison, le spectre d'un film de nitrure de silicium hydrogéné obtenu par *Parsons et al* dans le mélange SiH₄/N₂ est présenté dans la figure III.21 (b) [Par91].

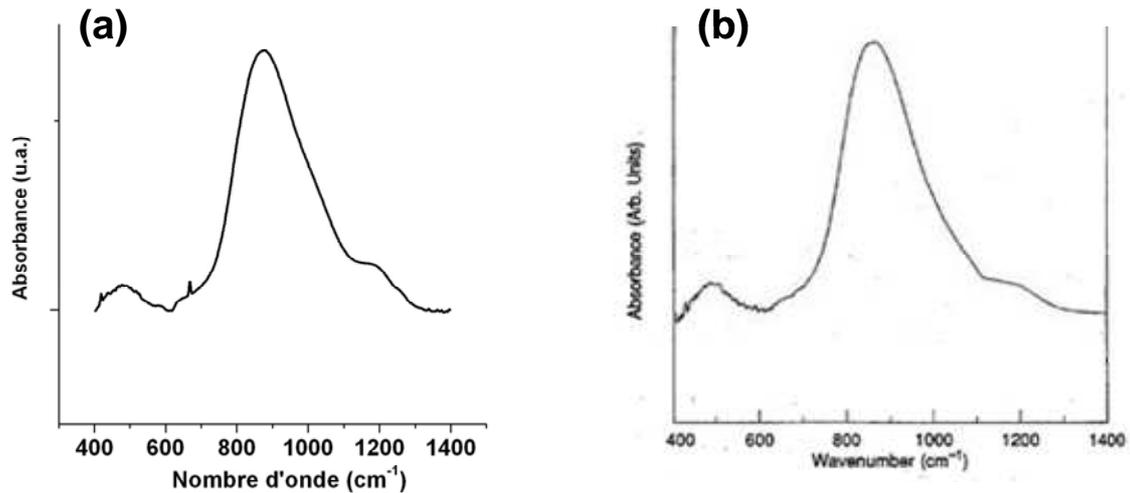


Figure III.21 : Spectre du film obtenu dans le mélange N₂/Ar/HMDSN dans ce travail (a) et d'un film de SiN_x:H obtenu dans le mélange SiH₄/N₂ (b) par *Parsons et al* [Par91].

Les spectres IR de nitrure de silicium déposés par plasma présentent ce pic asymétrique entre 800 et 1100 cm⁻¹ qui résulte de contributions correspondant à différentes énergies d'élongation asymétrique des liaisons Si-N. 4 composantes sont en général utilisées pour décomposer les spectres dans cette zone [DiM05][Zha89][Nai84][Has93] dont les énergies peuvent varier d'un auteur à l'autre.

Ces différentes contributions compliquent l'identification des vibrations et la décomposition. Comme de nombreuses liaisons contribuent également à l'absorption du rayonnement infrarouge dans cette gamme spectrale (élongation de SiC, déformation de SiH, déformation de CH_x, élongation de SiO), les décompositions du pic principal nécessitent alors de 6 à 8 composantes. La grande majorité des auteurs travaillant sur les films de SiC_xN_y s'affranchissent en général de cet aspect en fixant un large pic d'absorption correspondant à Si-N entre 800 et 950 cm⁻¹. Les résultats de ces décompositions sont alors à prendre avec beaucoup de précautions. Il est notamment indispensable de comparer et de croiser les indications obtenues d'après les spectres FTIR par une autre technique d'analyse chimique. Pour cette raison, les spectres FTIR sont interprétés et commentés à la lumière des analyses XPS.

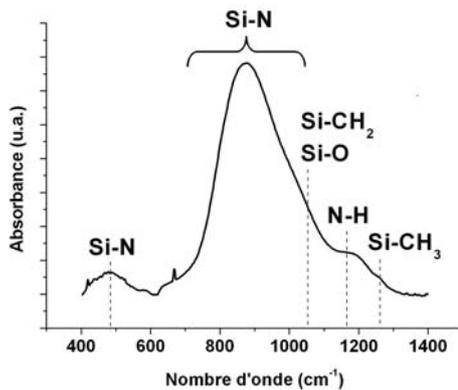


Figure III.22 : Spectre du film synthétisé dans le mélange $N_2/Ar/HMDSN$ dans la zone $400-1400\text{ cm}^{-1}$.

Une autre indication des liaisons Si-N dans le film est donnée par la bande centrée à 480 cm^{-1} (cf. figure III.22). Celle-ci est attribuée à l'élongation symétrique de Si-N. L'épaule vers les hauts nombres d'onde est quant à lui caractéristique de la déformation de N-H dans Si-NH-Si à 1180 cm^{-1} . Enfin un léger épaulement situé à 1260 cm^{-1} est expliqué par la déformation de CH_3 dans Si- CH_3 . Un autre épaulement vers $1000-1050\text{ cm}^{-1}$ peut être dû au balancement de CH_2 dans Si- CH_2 -Si et/ou à l'élongation de Si-O [Bla06c].

Gamme spectrale $2000-2300\text{ cm}^{-1}$

Cette bande centrée sur 2170 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des liaisons N_xSi-H et $Si-C\equiv N$.

Cette zone d'absorption est délicate à analyser car la bande est déformée par la vibration du CO_2 atmosphérique (2350 cm^{-1}) et les deux vibrations ont des énergies très proches. Le pic observé est donc très probablement formé de 2 composantes : une centrée vers 2150 cm^{-1} assignée à N_xSi-H et une autre vers 2200 cm^{-1} attribuée à $Si-C\equiv N$ (cf. figure III.23) [Wro00][Bla06c].

Ces liaisons ont, d'après les résultats XPS, une densité très faible.

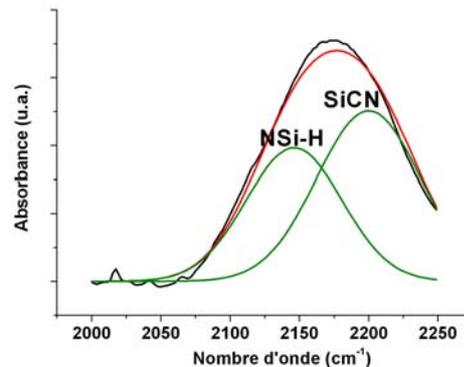


Figure III.23 : Décomposition du pic d'absorption centré sur 2170 cm^{-1} du film synthétisé dans le mélange $N_2/Ar/HMDSN$.

Gamme spectrale 2800-3600 cm^{-1}

Cette zone d'absorption est liée aux vibrations d'élongations de CH_x (2800-3000 cm^{-1}), NH (3300-3400 cm^{-1}), NH_2 (3450 cm^{-1}) et Si-OH (3000-3600 cm^{-1}). L'importante bande d'absorption centrée vers 3340 cm^{-1} peut être attribuée sans ambiguïté aux liaisons NH (cf. figure III.24). L'asymétrie du pic d'absorption vers les bas nombres d'onde est ainsi caractéristique de ces liaisons [Dek10].

L'épaule observé entre 3400 et 3500 cm^{-1} est dû très probablement aux liaisons NH_2 [Sil02][Dim05][Ban00]. Des absorptions dues à des élongations de O-H dans Si-OH peuvent aussi contribuer à la large bande d'absorption entre 3000 et 3700 cm^{-1} [Bou05][Ban98].

Une faible bande d'absorption entre 2800 et 3000 cm^{-1} montre par ailleurs la présence de groupements organiques dans le film.

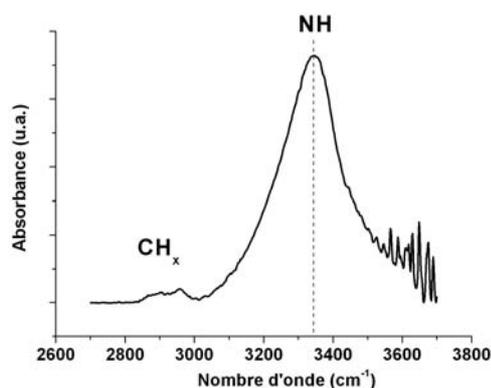


Figure III.24 : Spectre du film synthétisé dans le mélange $\text{N}_2/\text{Ar}/\text{HMDSN}$ dans la zone 2700-3700 cm^{-1} .

En conclusion, le spectre FTIR du film de SiCN synthétisé dans le mélange $\text{N}_2/\text{Ar}/\text{HMDSN}$ avec une température de substrat de 240 °C met en évidence une composition proche d'un film de nitrure de silicium hydrogéné $\text{SiN}_x:\text{H}$. Des vibrations caractéristiques des groupements NH et NH_2 sont ainsi détectées. Des traces de groupements organiques de type Si- CH_3 sont également présentes dans le film.

3.3 Morphologie et nanostructuration des films

Structure du film

La structure et l'état de surface du film synthétisé dans le mélange $N_2/Ar/HMDSN$ sont caractérisés par différentes techniques telles que le MEB, le TEM et l'AFM. Le substrat recouvert du film mince est clivé avec une pointe diamant et des observations par MEB sont réalisées sur la section du film (cf. figure III.25(a)).

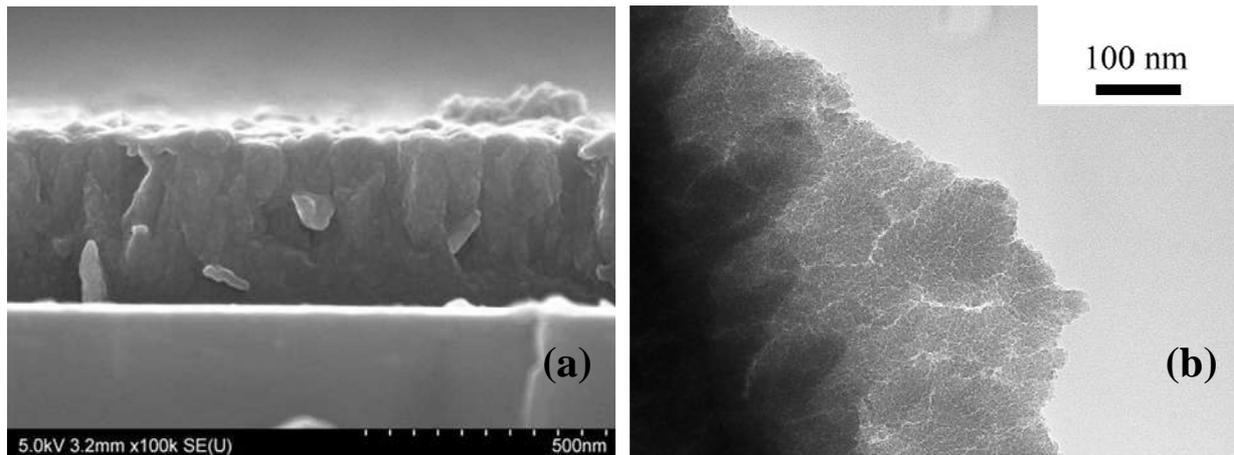


Figure III.25 : Micrographie MEB de la coupe transversale (a) et micrographie MET (b) du film de SiCN synthétisé dans un plasma $N_2/Ar/HMDSN$.

La micrographie MEB nous donne une épaisseur de 400 nm pour ce film. La structure est composée d'agrégats se rassemblant en colonnes qui s'élargissent vers la surface. Les particules constitutives du film semblent faiblement liées entre elles comme le révèle la fracture provoquée par le clivage. Le cliché MET du film laisse apparaître du vide dans l'épaisseur du film (cf. figure III.25(b)).

Les clichés de diffraction de rayons X et de diffraction électronique montrent sans aucun doute la structure amorphe du film déposé.

Etat de surface

Une structure de type chou-fleur constituée de gros agrégats de taille comprise entre 100-200 nm est mise en évidence par les micrographies AFM de la surface du film (cf. figure III.26). Ces agrégats sont formés de particules plus petites de l'ordre de 10-20 nm (cf. encart de la figure III.26). La surface est rugueuse avec des différences de hauteur de l'ordre de 100 nm qui représentent environ 25 % de l'épaisseur du film.

Cette forte rugosité et la structure du film peuvent être expliquées par la température modérée du substrat pendant le dépôt (240 °C). Un parallèle peut être fait avec le modèle dit « Structure Zone Model » qui a été développé dans les années 70 pour expliquer la morphologie des films minces obtenus par dépôt physique en phase vapeur [Moc69][Tho77]. Ce modèle explique la croissance et la structure des films élaboré par PVD en fonction de l'énergie d'une particule arrivant à la surface. Si cette énergie est faible, la particule adsorbée n'a que peu d'énergie pour se déplacer et trouver un site favorable énergétiquement pour se chimisorber. Sa mobilité est faible et elle reste au voisinage du lieu où elle a rencontré la surface. Plus son énergie est importante, plus sa mobilité de surface sera importante et plus l'organisation du film sera compacte. Ce modèle simple, est principalement valide pour la PVD, car la pression est faible et les collisions dans la phase plasma peu probables. Certains auteurs l'ont toutefois appliqué avec succès à des films synthétisés par CVD [Dum02][Bor06]. La structure en « chou fleur » est alors expliquée par une faible mobilité de surface des espèces se condensant sur les films et par des effets d'ombrage. Cela entraîne une médiocre organisation des radicaux en surface et aboutit à des films avec une forte rugosité et une importante proportion de vide.

Les caractéristiques morphologiques du film synthétisé peuvent expliquer en partie la forte teneur en oxygène mesurée par XPS (19 %). Le film étant très rugueux, composé de particules avec de larges portions de vide entre elles, il est enclin à subir une oxydation rapide par diffusion d'oxygène et d'eau dans le volume.

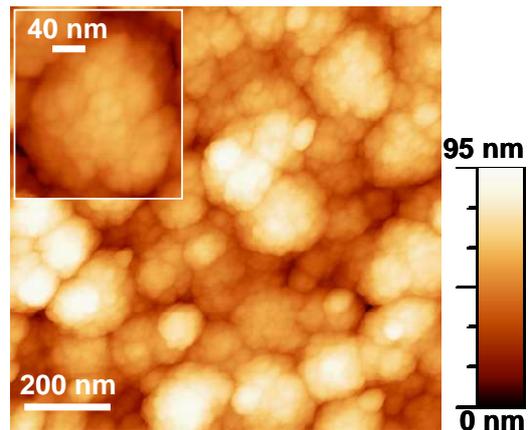


Figure III.26 : Micrographie AFM du film synthétisé dans le mélange N₂/Ar/HMDSN.

3.4 Propriétés optiques des films

Des mesures de transmission UV-Visible ont été réalisées sur le film mince déposé sur silice fondue. Le spectre expérimental présenté sur la figure III.27 montre des transmissions de l'ordre de 90 % dans l'ensemble du spectre visible.

L'indice de réfraction mesuré est de 1.72 à 620 nm. Il est assez proche des valeurs de films de $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ obtenu par PECVD [Bla06b][Gom96]. Il est cependant relativement faible, à la vue de sa composition chimique proche d'un film de nitrure de silicium hydrogéné riche en azote.

Cela peut être expliqué par le taux élevé d'oxygène mesuré par XPS qui est significativement incorporé dans l'épaisseur du film. L'indice de SiO_2 (voisin de 1.5) est en effet inférieur à celui de Si_3N_4 (voisin 2.0). Les films de SiON déposés par PECVD ont ainsi un indice compris entre 1.6 et 2.0 en fonction du rapport N/O selon les travaux de *Dupuis et al.* [Dup08].

Cet indice modéré peut aussi être expliqué par la structure du film. D'après l'ensemble des mesures, le film semble rugueux, avec une proportion de vide importante comme le montre les micrographies MET.

Le gap de Tauc mesuré est de 5.2 eV. Cette valeur est proche de celles des films de Si_3N_4 trouvées dans la littérature (de l'ordre de 5.0 eV).

Il est toutefois assez élevé ce qui peut être également expliqué par la teneur en oxygène du film si celui-ci est significativement lié en volume. Le gap des films d'oxynitrure de silicium varie en effet entre 8.9 eV pour des films riches en oxygène et 5.5 eV pour des films riches en azote d'après *Ance et al* [Anc92].

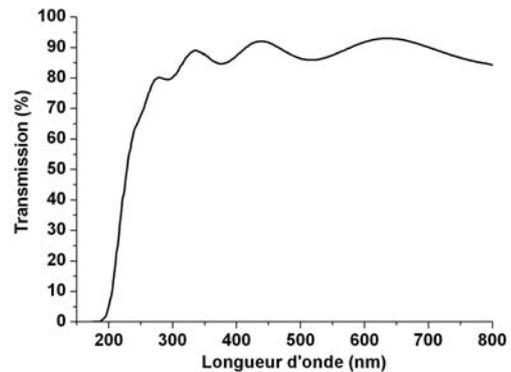


Figure III.27 : Spectres de transmission du film mince de SiCN synthétisé dans le mélange $\text{N}_2/\text{Ar}/\text{HMDSN}$.

5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes étapes de la mise au point du procédé de cette thèse pour la synthèse de films minces de SiCN. L'utilisation d'une source de silicium solide permet la synthèse de tels films dans le mélange N_2/CH_4 , mais l'apport en silicium pour la croissance du film est alors dépendant des paramètres plasma.

Le remplacement de silicium solide par une source liquide vaporisée, l'héxaméthylsilazane, permet de s'affranchir de cette variabilité du procédé. Toutefois, l'utilisation d'un plasma Ar seul avec notre dispositif ne permet pas de coupler suffisamment de puissance micro-onde pour dissocier efficacement HMDSN. Le mélange $N_2/Ar/HMDSN$ permet d'augmenter la puissance micro-onde absorbée par le plasma ce qui aboutit à la synthèse de films adhérents, durs et transparents. Les différentes mesures spectroscopiques du plasma $N_2/Ar/HMDSN$ montrent une bonne dissociation du précurseur et différentes espèces carbonées créées à partir des produits de dissociation sont également détectées.

Les analyses chimiques du film révèlent que le matériau synthétisé est composé de 28 % Si, 36 % N, 17 % C et 19 % O. C'est un film de type nitrure de silicium hydrogéné, proche de la stœchiométrie Si_3N_4 ($Si/N=0.78$) avec une faible teneur en liaisons C-N et Si-C et une forte teneur en O. La majeure partie du C se trouve sous forme de groupements organiques.

La couche mince a une structure peu dense, formée d'agrégats faiblement liés entre eux avec une importante proportion de vide. La teneur significative en oxygène du film est vraisemblablement liée à cette morphologie, qui permet une importante oxydation postérieure au dépôt. La structure du film de type chou-fleur est probablement liée à la température limitée du substrat pendant la croissance du film.

L'indice de réfraction est voisin de 1.72. Cette faible valeur comparée à un film de type Si_3N_4 peut être expliquée par la présence de vide dans le film, la teneur en hydrogène ou en oxygène. De la même façon, le gap de 5.2 eV mesuré, assez élevé pour un film majoritairement composé de nitrure de silicium, peut être relié au taux d'oxygène.

L'utilisation d'un plasma $N_2/Ar/HMDSN$ permet la synthèse de films minces de SiCN durs, denses, adhérents et avec un gap élevé. La couche déposée est chimiquement proche d'un film de nitrure de silicium hydrogéné avec une structure qui présente une importante proportion de vide. La présence de groupements organiques est également relevée.

Afin d'améliorer la structure du film, de réduire la densité d'hydrogène et l'organicité du film, il est intéressant d'étudier l'influence de l'augmentation de la température du substrat lors de la croissance. C'est ce que nous proposons dans le chapitre IV.

Chapitre IV - Etude de l'effet de la température de dépôt dans le mélange N₂/Ar/HMDSN

Le chapitre précédent a permis de montrer que le mélange N₂/Ar/HMDSN permet la synthèse de films durs, adhérents et transparents de SiCN. Le matériau déposé s'apparente plus à un film de nitrure de silicium hydrogéné d'après la composition et les caractéristiques optiques. Par ailleurs, le film est peu compact et formé d'agrégats qui semblent faiblement liés entre eux.

L'étude de l'impact de la température d'élaboration sur les films présentée dans ce chapitre a été réalisée pour plusieurs raisons. Tout d'abord, il est intéressant d'observer l'influence de la température sur la structure du film, dans le sens où une hausse de la température entraîne une plus grande mobilité des espèces participant à la croissance [Bor06] tout en accroissant la désorption des espèces hydrogénées [Wro00]. Il est espéré que cela conduise à une meilleure réticulation, une plus grande densité et donc une moindre teneur en oxygène du film. Le film élaboré présentant des signes de la présence de groupements organiques, il est notamment intéressant d'observer l'évolution de la densité des groupements CH_x et Si-CH₃ avec l'augmentation de la température d'élaboration.

Ce chapitre concerne l'étude de l'influence de la température du substrat pendant la croissance du film avec un même mélange gazeux N₂/Ar/HMDSN. Une série de 4 dépôts a été réalisée avec un plasma identique et des températures de substrat imposées de 200, 300, 400 et 550 °C en utilisant le porte substrat chauffant (cf. chapitre II). Dans le mélange plasmagène, les débits respectifs de N₂, Ar et HMDSN sont de 50, 15 et 0.5 sccm. Ces valeurs sont identiques à celles utilisées dans le chapitre III.

La pression et la puissance micro-onde ont été choisies respectivement à 25 mbar et 600 W de façon à être le plus rapidement possible dans des conditions stationnaires. En effet, le couple puissance/pression d'amorçage du plasma se situe aux alentours de 20 mbar/600 W.

En travaillant dans ces conditions, on minimise le temps entre l'amorçage du plasma et l'obtention des conditions plasma correspondant à la croissance des films. Cela permet de réduire les variations du procédé. La durée de croissance du film est fixée à une heure.

Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord les analyses effectuées sur la phase plasma. L'impact de la hausse de la température du porte substrat sur la structure, la composition et les propriétés optiques des couches minces sera ensuite décrit et commenté. Une étude du vieillissement des échantillons à l'air est également présentée et permet d'approfondir la connaissance de la composition chimique du film.

1 Analyse du plasma

Ce paragraphe présente l'impact de la température du substrat sur la dissociation de HMDSN ainsi que sur les espèces chimiques créées dans le plasma. Le mélange gazeux employé étant identique, les spectres FTIR et OES ne présentent pas de différences majeures en fonction de la température du substrat. Les évolutions observées sont alors dues à une modification de l'interaction plasma-surface, et notamment par des évolutions dans la désorption et les processus de gravure du film.

1.1 Dissociation de HMDSN

Les spectres FTIR du plasma montrent que la hausse de la température du porte substrat n'a pas de conséquences sur la dissociation de HMDSN, et ce quelle que soit la

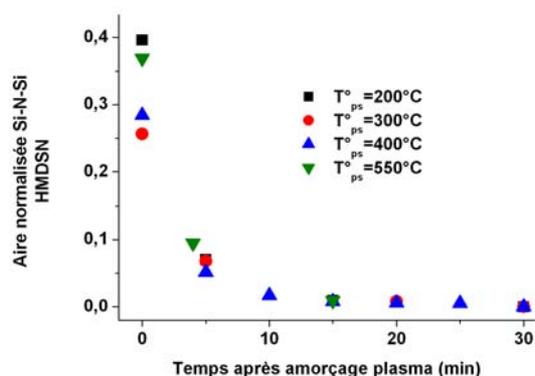


Figure IV.1 : Aire normalisée Si-N-Si pour 4 différentes températures de porte substrat en fonction du temps après l'amorçage du plasma.

liaison considérée. L'intensité normalisée de l'absorption de la vibration de Si-N-Si en fonction du temps est présentée figure IV.1 pour les 4 températures de porte substrat.

Cela confirme les analyses préliminaires qui ont montré l'absence de dépôt sur un substrat de Si chauffé à 550 °C dans un mélange gazeux d'HMDSN.

Nous pouvons donc éliminer une éventuelle dissociation thermique de HMDSN au contact du substrat chauffé.

1.2 Création des espèces

Concernant l'évolution des espèces créées en fonction de la température du porte substrat, on peut distinguer deux comportements différents :

- L'intensité d'émission de Si, NH, N₂ et Ar ne varie pas significativement.
- Les autres espèces présentent une croissance avec la hausse de la température du substrat.

L'intensité d'émission du Si atomique ainsi que celle de NH ne varient pas significativement (moins de 10 %) avec la température. Cela tend à montrer que ces espèces sont produites en volume dans le plasma et proviennent de la dissociation de HMDSN, soit directement, soit par différentes dissociations et/ou recombinaisons successives. De même, l'émission constante de Ar pour les différentes températures montrent que les conditions plasmas ne sont pas grandement modifiées.

Les intensités des autres espèces détectées (CN, CH et H_α) suivent en revanche une évolution croissante avec l'augmentation de la température. La figure IV.2 présente cette évolution pour H_α et CH (l'intensité de CH est multipliée par 5).

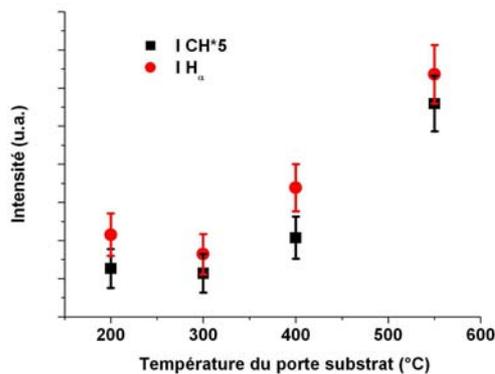


Figure IV.2 : Intensité de CH (431.4 nm) et H_α (656.3 nm) en fonction de la température du substrat.

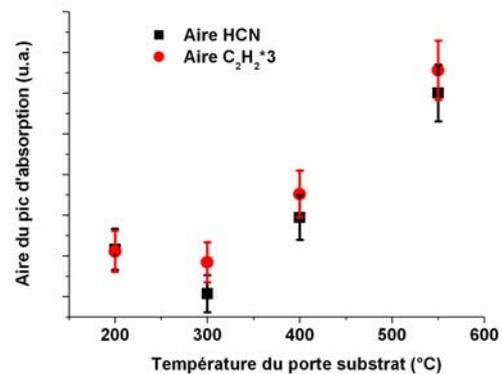


Figure IV.3 : Aire du pic d'absorption de HCN (713 cm⁻¹) et C₂H₂ (730 cm⁻¹) en fonction de la température du substrat.

L'évolution de l'absorbance des espèces HCN et C₂H₂ (cf. figure IV.3 – l'aire du pic d'absorption de C₂H₂ est multiplié par 3) est également tout à fait similaire. Cela indique que ces espèces proviennent également en partie de la surface. Cela peut être dû à la désorption d'espèces du film ou à des réactions de gravure chimique favorisées par la plus haute température du substrat. On peut interpréter ces variations comme une augmentation de la désorption des radicaux CH_x et/ou de l'hydrogène atomique.

1.3 Interprétation de la chimie du plasma

L'augmentation de la température du porte substrat n'entraîne pas de différence concernant la dissociation de HMDSN. L'émission de NH et du silicium atomique ne varie pas significativement avec la hausse de la température de dépôt ce qui laisse supposer que ces espèces sont très largement produites en phase gazeuse, probablement directement issues des réactions de dissociation de HMDSN. Une augmentation de la densité de CN, H_α, CH, HCN et C₂H₂ est en revanche observée avec la hausse de la température de dépôt. Cela peut être interprété comme une plus importante désorption d'espèces hydrogénées telles que CH_x ou H, favorisée par la plus grande température du substrat [Wro00].

2 Morphologie et structure des films

La figure IV.4 présente les clichés réalisés par MEB sur les coupes transversales des films obtenus pour des températures de 200 °C et 550 °C.

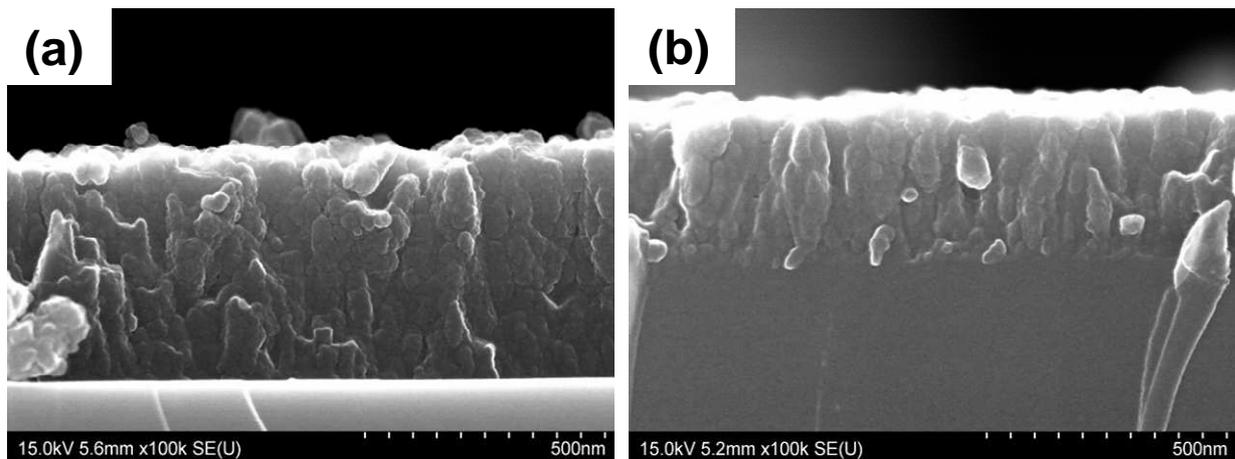


Figure IV.4 : Clichés MEB des coupes transversales des films déposés à 200 °C (a) et 550 °C (b).

Les films minces sont composés d'agrégats qui se rassemblent en colonnes. Les dépôts semblent peu denses et les particules faiblement liées entre elles comme suggéré par le plan de clivage réalisé. Quelle que soit la température du substrat, la structure des films ne présente pas de différence notable.

En revanche, une importante diminution de l'épaisseur des films avec la hausse de la température du porte substrat est constatée (cf. figure IV.5). La baisse de l'épaisseur est très significative passant de 500 nm à 340 nm pour une température de dépôt de 200 °C et 550 °C respectivement.

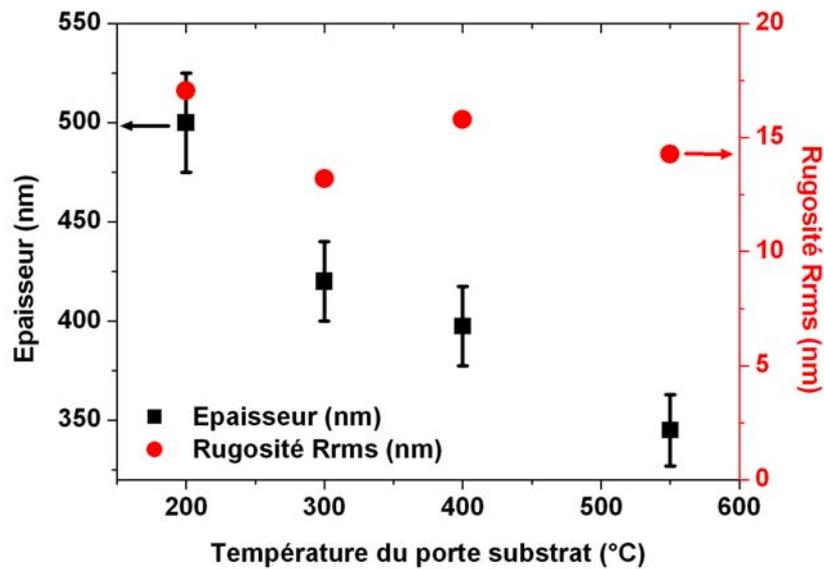


Figure IV.5 : Epaisseur et rugosité Rrms des films en fonction de la température d'élaboration.

Les micrographies MEB de la surface des échantillons ainsi que les images AFM mettent en évidence une structure composée d'agrégats de tailles variées, entre quelques dizaines et quelques centaines de nanomètres, qui ne varie pas avec la température d'élaboration. Ces agrégats sont composés de nanoparticules de dimensions comprises entre 10 et 100 nm d'après les images AFM. La morphologie de la surface des échantillons ne change pas significativement avec la hausse de la température. La figure IV.6 présente une micrographie MEB et une image AFM de la surface de l'échantillon synthétisé à 200 °C.

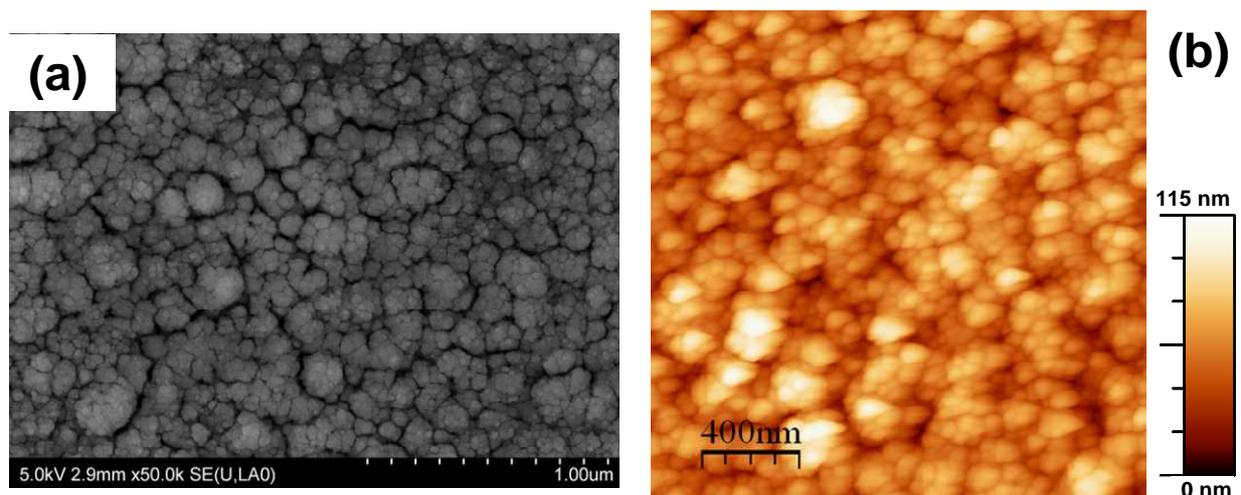


Figure IV.6 : Micrographies de la surface du film déposé à Tps=200 °C obtenues par MEB (a) et AFM (b).

Les agrégats ne sont pas assemblés de façon compacte et du vide est observable entre les particules (cf. figure IV.6 (a)). Les mesures AFM confirment la forte rugosité déjà constatée d'après les observations par MEB. De fortes variations au niveau de la topographie de l'échantillon, avec des différences de hauteur de plus de 100 nm sont mesurées (cf. figure IV.6 (b)). La rugosité quadratique moyenne R_{rms} est ainsi très importante, et change peu avec la hausse de la température (cf. figure IV.5) entre 17 et 14 nm.

La baisse de l'épaisseur des films avec l'augmentation de la température d'élaboration peut être due à une différence de flux de particules, liée à la différence de température entre le plasma et le substrat. La température du gaz étant plus élevée que celle du substrat, le gradient de température est plus grand dans le cas d'un substrat à basse température. Le flux de particules est donc plus important et il en résulte une plus grande épaisseur déposée.

Cette diminution de l'épaisseur peut également être expliquée par une désorption plus importante des espèces participant à la croissance du film. Une hausse de la température entraîne une plus grande désorption des groupements organiques et l'hydrogène lui-même par une rupture des liaisons atomiques. Ainsi, la diminution importante de l'épaisseur des films peut être expliquée par une plus importante désorption. Cette interprétation est en accord avec l'augmentation de la densité des espèces hydrogénées observée dans le plasma [Wro00].

En conclusion, les films synthétisés présentent une structure composée d'agrégats faiblement liés entre eux. La hausse de la température du porte substrat n'a pas d'influence notable sur la structure mais entraîne une importante baisse de l'épaisseur.

3 Composition atomique et chimique des films minces

Le paragraphe ci-dessous présente les résultats des analyses XPS et FTIR des films. Une étude du vieillissement à l'air par l'évolution des spectres FTIR permet d'approfondir l'étude de la composition des films.

3.1 Analyse XPS de surface

3.1.1 Composition globale

La figure IV.7 présente la composition atomique en silicium, carbone, azote et oxygène de la surface des couches de SiCN en fonction de la température du porte substrat.

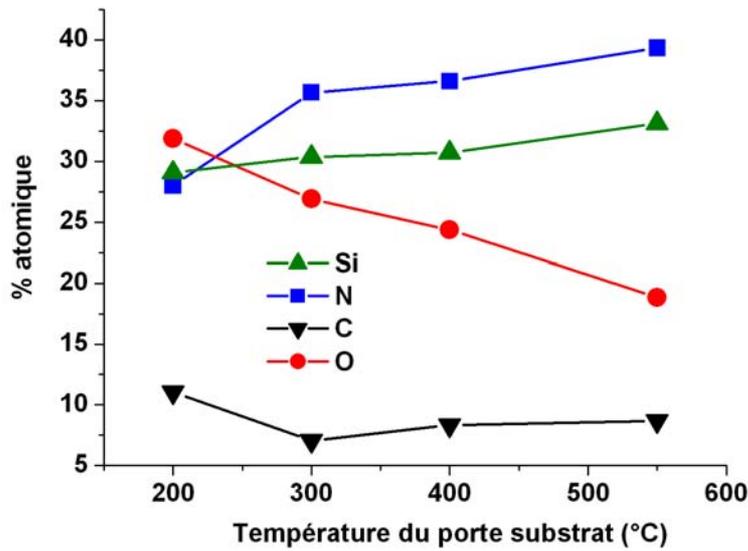


Figure IV.7 : Composition XPS de la surface des films en fonction de la température de dépôt.

La surface des films est majoritairement constituée d'azote et de silicium et ce pourcentage croît avec la température d'élaboration. L'augmentation du taux d'azote est plus rapide que celle du silicium. Les films sont de type nitrure de silicium avec peu de carbone et une importante teneur en oxygène.

Ce fort pourcentage d'oxygène baisse de 32 % à 20 % avec la hausse de la température de 200 à 550 °C respectivement. Comme les analyses ont été réalisées plus d'un mois après les dépôts et compte tenu de la structure des films, la majeure partie de l'oxygène présent est très probablement due à une oxydation des films après remise à l'air. Néanmoins, la baisse du taux d'oxygène avec la hausse de la température d'élaboration ne peut être expliquée par cela, la morphologie des films de même que la rugosité ne variant pas significativement avec la température (cf. figure IV.5).

L'oxygène est donc probablement aussi présent en volume et ce principalement en raison d'une oxydation postérieure au dépôt. D'autres éléments qui seront développés dans ce chapitre (cf. vieillissement des films, mesures ellipsométriques) nous permettent de faire cette hypothèse même si une incorporation de l'oxygène dans les films pendant la croissance est fortement probable.

Le pourcentage de carbone est faible : il se situe autour de 10 % et semble diminuer avec la température.

3.1.2 Environnement chimique

La décomposition des pics XPS donne des indications complémentaires sur la chimie des films :

- La décomposition des pics de Si2p et N1s montre que dans leur grande majorité les atomes de N et Si sont liés entre eux. Les films sont de type nitrure de silicium et la quasi-totalité de l'azote est liée au silicium (cf. chapitre III).

- La hausse de la température entraîne une augmentation des pourcentages de Si2p-N et N1s-Si. Le rapport N-Si/Si-N se rapproche de 0.75 avec l'augmentation de la température (cf. figure IV.8). On se rapproche des films de nitrure de silicium stœchiométrique.

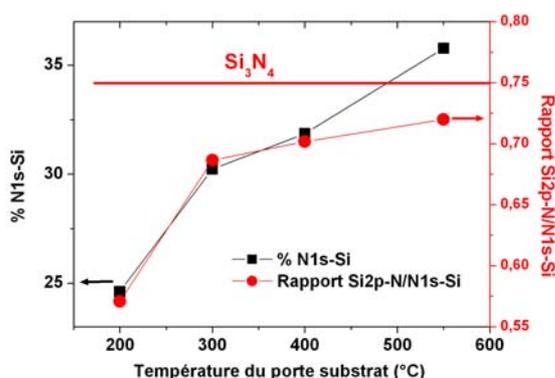


Figure IV.8 : Taux de N1s-Si et rapport N-Si/Si-N en fonction de la température de dépôt.

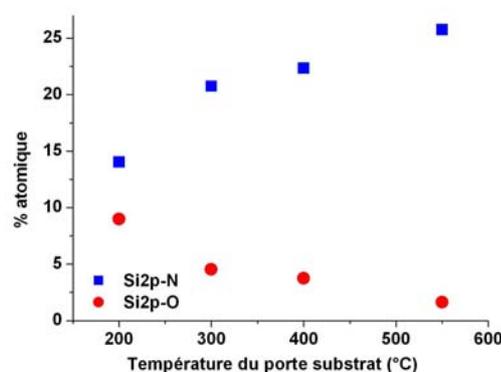


Figure IV.9 : Taux de Si2p-N et de Si2p-O en fonction de la température de dépôt.

- Alors que le pourcentage de Si2p-N augmente fortement de 14 à 26 % avec la température, celui de Si2p-O diminue de 10 à 2 % (cf. figure IV.9).

- La décomposition du pic XPS du carbone (non présenté ici) montre une très faible contribution de C1s-Si (inférieure à 1%). C est principalement sous la forme C-C/C-H. Le pourcentage de C-C/C-H tend à diminuer avec la hausse de la température (de 8 à 4 %) ce qui semble indiquer une baisse de l'organocité des films.

En conclusion, les films obtenus sont de type nitrure de silicium avec peu de carbone. La hausse de la température entraîne une hausse du taux de N, Si et une baisse de O. Les films tendent vers un nitrure de silicium stœchiométrique. Le pourcentage de carbone incorporé est très faible. Il est principalement sous la forme C-C/C-H et cette concentration a tendance à baisser avec la hausse de la température.

3.2 Analyse Auger en volume : profil de concentrations atomique

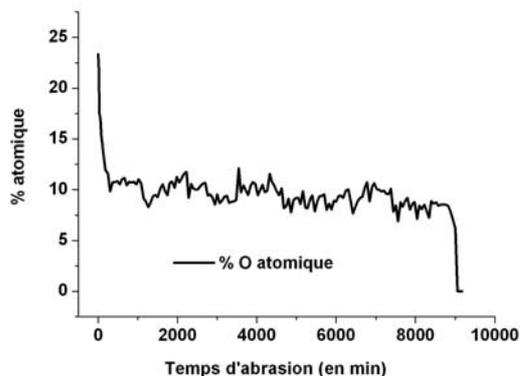


Figure IV.10 : Profil de concentration de l'oxygène par spectrométrie Auger.

Afin d'identifier la provenance de l'oxygène dans le film, un profil de concentration atomique a été réalisé par spectroscopie Auger. Le film est abrasé par un faisceau d'ions Ar accélérés à 3 kV. L'étude a porté sur le film synthétisé à 550°C (cf. figure IV.10).

La mesure indique une teneur en oxygène de 23 % en surface (20 % d'après les mesures XPS). Le profil de concentration montre que ce taux baisse de

23 à 10% après quelques minutes d'abrasion. Cette concentration de 10 %, qui reste à peu près constante sur toute l'épaisseur du film, semble indiquer que de l'oxygène est incorporé durant la croissance.

On peut alors expliquer le haut taux d'oxygène des films minces par deux contributions. Une partie est due à une oxydation de surface du film après synthèse alors qu'une autre partie est incorporée dans le film probablement à cause de l'oxydation partielle de HMDSN ou à des fuites durant le procédé.

En conclusion, une grande partie de l'oxygène mesurée par XPS est donc due à une oxydation de surface lié au vieillissement des échantillons à l'air. Un pourcentage significatif d'oxygène est tout de même mesuré dans le volume, probablement incorporé durant la croissance du film et dû à des fuites ou à une oxydation de HMDSN.

3.3 Analyse FTIR des films

Contrairement aux analyses XPS qui ont été réalisées environ trente jours après la synthèse du film, les spectres FTIR sont acquis juste après la sortie du réacteur. Les films sont donc vraisemblablement moins affectés par les processus postérieurs au dépôt et les spectres FTIR plus représentatifs du matériau déposé.

3.3.1 Spectres d'absorptions non normalisés à l'épaisseur

Le spectre de la figure IV.11 présente l'absorbance non normalisée des films. L'apparence du pic principal d'absorption est similaire quelle que soit la température de dépôt et est typique d'un film de type SiN_x:H (voir chapitre III) riche en azote. Nous considérons d'après les expériences précédentes et les mesures XPS que le pic d'absorption principal situé entre 700 et 1100 cm⁻¹ est pour une très grande partie due aux absorptions des liaisons Si-N [Par91][DiM05][Zha89].

L'absorbance maximale du pic principal varie de l'ordre de 10 % sur l'ensemble des dépôts, sans tendance nette en fonction de la température (cf. figure IV.11(a)). Ces variations ne sont pas significatives compte tenu des marges d'erreur du procédé expérimental. On peut donc considérer que la quantité de liaisons Si-N dans les films est comparable.

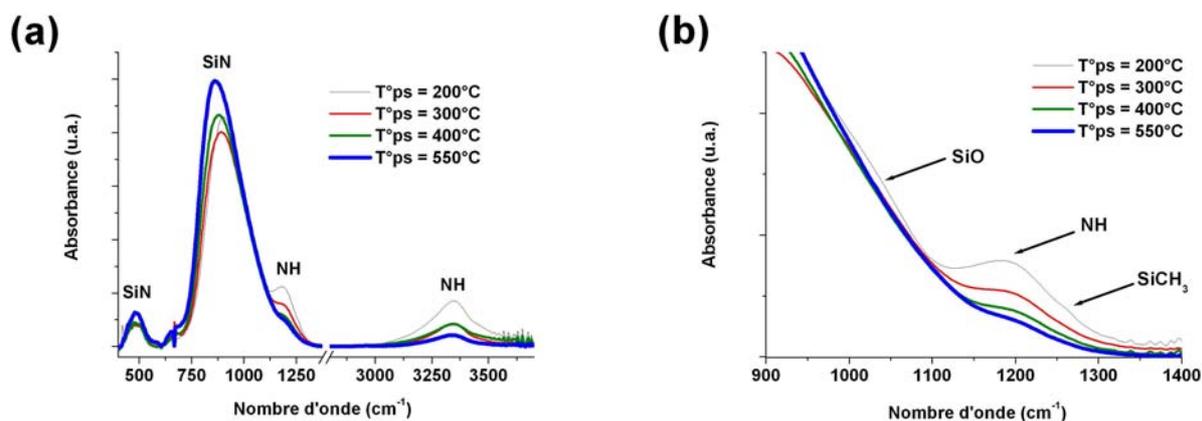


Figure IV.11 : Spectres FTIR non normalisés dans la zone 400-3600 cm⁻¹ (a) et 900-1400 cm⁻¹ (b).

L'absorption correspondant aux liaisons NH observables à 3350 cm⁻¹ et à 1180 cm⁻¹ diminue en revanche fortement entre 200 et 550 °C (cf. figure IV.11(b)). Cela implique une plus faible quantité de groupements NH contenus dans les films avec la hausse de la température.

Un épaulement vers 1000-1050 cm⁻¹ plus important pour le film déposé à 200 °C peut être attribué à des liaisons Si-O [Bou05] et/ou Si-CH₂-Si [Bla06c][Tho03]. De la même façon, l'absorption due aux liaisons Si-CH₃ (1260 cm⁻¹) n'est détectable que dans le film obtenu à 200 °C.

Les films apparaissent clairement comme des films de nitrure de silicium plus ou moins hydrogénés. D'après ces spectres, la quantité de liaisons Si-N déposée est sensiblement équivalente alors que la quantité de liaisons NH baisse de façon importante avec la hausse de la température.

3.3.2 Spectres d'absorption normalisés à l'épaisseur

Les spectres normalisés à l'épaisseur mesurée par MEB (cf. figure IV.12) permettent d'observer l'évolution de la densité de liaisons avec la hausse de la température.

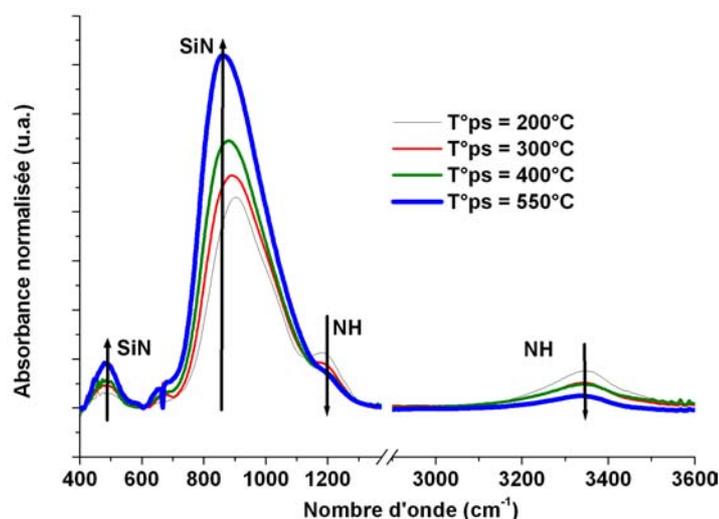


Figure IV.12 : Spectre FTIR normalisé à l'épaisseur des films élaborés dans le mélange N₂/Ar/HMDSN à différentes températures de croissance.

Gamme spectrale 400-1400 cm⁻¹

L'augmentation de la densité des liaisons Si-N est clairement illustrée par la hausse des absorptions centrées vers 480 et vers 900 cm⁻¹ (cf. figure IV.12).

Parallèlement, la baisse de la densité des liaisons NH est observable via la diminution des absorptions vers 1180 cm⁻¹ et vers 3350 cm⁻¹. La décomposition des spectres dans la zone 600-1400 cm⁻¹ avec deux larges gaussiennes correspondants aux liaisons Si-N et NH centrées vers 850-900 cm⁻¹ et 1180 cm⁻¹ respectivement permet de visualiser cette évolution (cf. figure

IV.13). L'aire de l'absorption de NH diminue d'environ 30 % alors que celle de Si-N augmente de 50 % avec la hausse de la température.

Un déplacement linéaire du maximum du pic d'absorption de 905 cm⁻¹ à 860 cm⁻¹ est également observé avec la hausse de la température de dépôt de 200 à 550 °C (cf. figure IV.14). Ce décalage vers les bas nombres d'onde est également interprété comme une baisse de la densité en groupements NH du film. L'énergie d'élongation de la vibration Si-N est en effet dépendante de son environnement. Dans les dépôts type nitrure de silicium hydrogéné, celle-ci décroît avec la baisse de la concentration en groupements NH [Ban98][Par91].

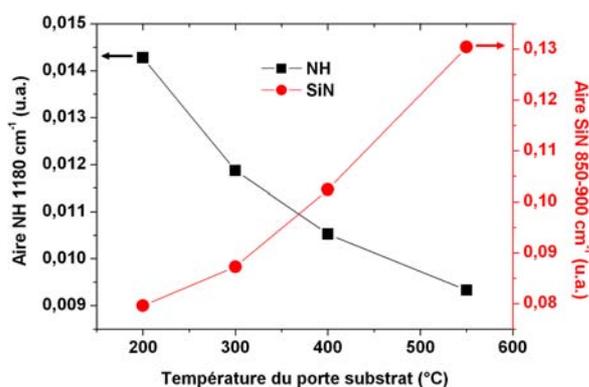


Figure IV.13 : Aire de l'absorption de NH (1180 cm⁻¹) et Si-N (850-900 cm⁻¹) en fonction de la température de dépôt.

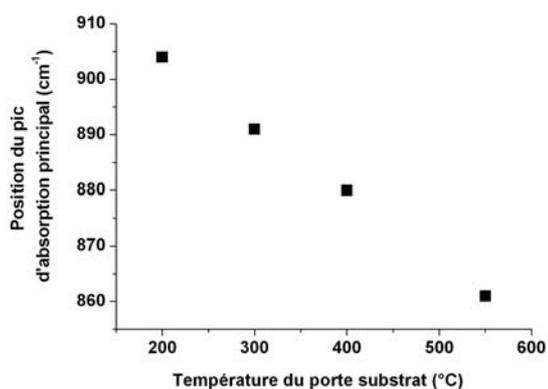


Figure IV.14 : Position du maximum du pic principal d'absorption de Si-N en fonction de la température de dépôt.

Gamme spectrale 2000-2300 cm⁻¹

Une bande d'absorption large centrée vers 2180 cm⁻¹ est observée dans les spectres des films, quelle que soit la température de dépôt. Cette zone ne varie pas significativement avec la température d'élaboration. Elle est attribuée aux liaisons N_xSiH [Has93][Lia94] et Si-C≡N [Afa05][Wan04][Tom09].

Gamme spectrale 2800-3600 cm⁻¹

Cette zone comprend les absorptions des vibrations CH_x (2800-3100 cm⁻¹) NH (3000-3400 cm⁻¹), NH₂ (3400-3500 cm⁻¹) et Si-OH (3000-3700cm⁻¹) (cf. figure IV.15).

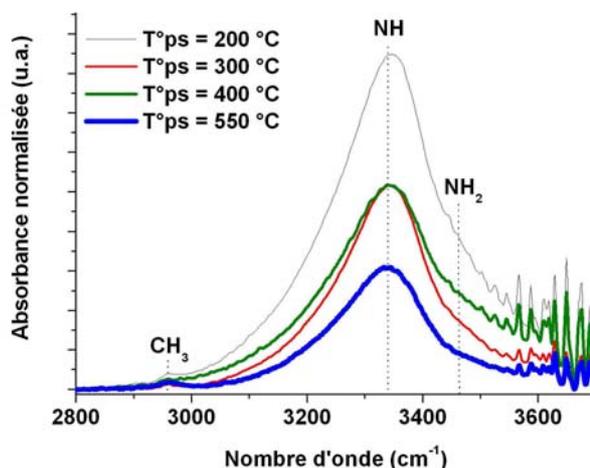


Figure IV.15 : Spectre FTIR normalisé à l'épaisseur dans la zone 2800-3700 cm⁻¹.

NH : On observe clairement la baisse d'absorption des liaisons NH centrées vers 3350 cm⁻¹. La baisse de l'épaulement vers les hauts nombres d'ondes (3400-3500 cm⁻¹) est attribuée à une diminution des liaisons NH₂ [Sil02][DiM05][Ban00] avec la hausse de la température.

Cette baisse d'amplitude de l'absorption de l'élongation des liaisons NH est en accord avec la baisse de l'absorption associée aux vibrations de déformations de NH observées à 1180 cm⁻¹.

Un léger déplacement du maximum de l'élongation de NH est également observé vers les bas nombres d'ondes. Dekkers *et al* [Dek10] ont étudié la position de ce pic dans des films de SiN_x:H de différentes densités. Ils corrélerent le déplacement du maximum d'absorption des vibrations d'élongation de N-H vers les basses énergies à une densification du film. Cet effet est basé sur la création d'un pont hydrogène N-H...N entre un atome d'hydrogène lié dans une liaison covalente N-H avec un autre atome N du réseau. Cette interaction va modifier l'énergie d'élongation de la liaison N-H, d'autant plus que la distance H...N est petite. L'énergie d'élongation de N-H est donc liée à la densité du film. Le déplacement de ce pic de 3350 à 3335 cm⁻¹ observé dans notre cas avec la hausse de la température de dépôt de 200 à 550 °C est considéré comme une indication supplémentaire de la densification des films.

CH_x : Une faible bande d'absorption des vibrations CH_x est observée. Elle est principalement visible pour le dépôt synthétisé à 200 °C, et sa principale composante est centrée à 2960 cm⁻¹. Celle-ci correspond à une vibration d'élongation asymétrique de CH₃ et son évolution avec la température est identique à celle de l'absorption à 1260 cm⁻¹ (Si-CH₃). Le film obtenu à 200 °C est donc plus organique que ceux synthétisés à plus haute température. L'augmentation de la température permet de réduire l'organicité des films.

Les conditions plasmas étant comparables, ces différences ne peuvent être expliquées que par la hausse de température du substrat. La baisse du nombre liaisons NH, CH_x et la hausse de la densité de liaison Si-N avec l'augmentation de la température peut être expliquée par la désorption accrue d'hydrogène et des groupements organiques. Cette désorption est plus importante à haute température et entraîne une plus grande densité de sites actifs pour accueillir des radicaux participant à la croissance du film. Un atome d'hydrogène ne pouvant établir une liaison covalente qu'avec un seul atome, une diminution de la concentration d'hydrogène permet une densification du film grâce à une meilleure réticulation du réseau atomique. La densité de liaisons Si-N augmente et les films tendent vers un nitrure de silicium stoechiométrique. Cela peut donc également expliquer la baisse d'épaisseur observée par MEB. Ces observations montrent que l'augmentation de la température du substrat entraîne une plus grande densité des films.

En conclusion, les films de SiCN synthétisés sont de type nitrure de silicium hydrogéné. L'augmentation de la température du substrat conduit principalement à une baisse de la densité des liaisons NH et une hausse de la densité Si-N. Une légère baisse de la teneur organique est également observée. La hausse de la température de dépôt conduit à des films plus réticulés, moins organiques et hydrogénés.

3.3.3 Vieillessement des échantillons à l'air

Le comportement des films vis-à-vis du vieillissement à l'air ainsi que l'influence de la température de dépôt sur ce comportement ont été étudiés. Cela constitue en effet un paramètre important quant à la fonctionnalisation des films. L'étude de l'oxydation des films permet en plus d'approfondir la connaissance sur la structure et la composition chimique.

Pour cela, les spectres FTIR des couches minces acquis juste après la sortie du réacteur sont comparés à ceux réalisés 3 et 6 mois après la synthèse. Il ressort que les films

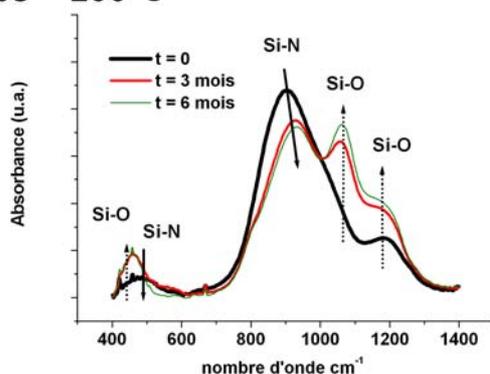
synthétisés aux plus basses températures montrent les plus importantes modifications dans leur composition chimique

3.3.3.1 Description des modifications

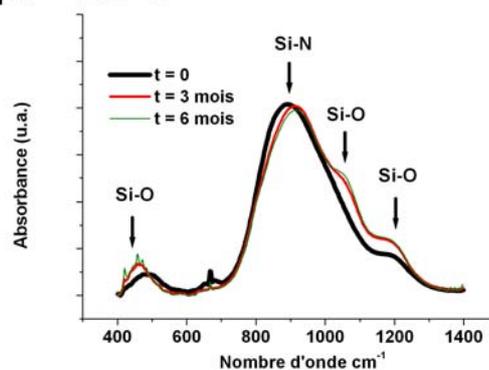
Gamme spectrale 400-1400 cm⁻¹

De significatives modifications de la composition chimique du film apparaissent au cours du temps dans cette zone (cf. figure IV.16). Elles sont plus importantes pour le film déposé à 200 °C. Pour cette raison, nous commentons l'évolution des spectres du film déposé à la plus faible température.

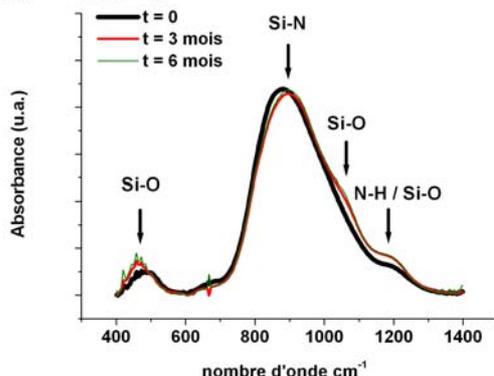
Tps = 200°C



Tps = 300°C



Tps = 400°C



Tps = 550°C

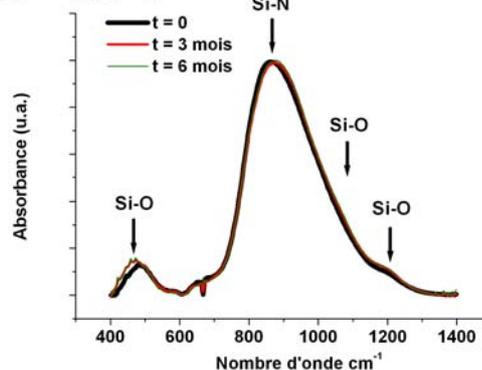


Figure IV.16 : Spectres FTIR des films de SiCN obtenus à différentes températures juste sorti du réacteur, 3 mois et 6 mois après le dépôt.

Liaisons Si-N : Une baisse du nombre des liaisons Si-N est très clairement visible par la baisse du pic principal d'absorption centré vers 850-900 cm⁻¹. Cette baisse est également observable par les absorptions centrées vers 480 cm⁻¹.

Liaisons Si-O : Parallèlement, une augmentation des liaisons Si-O avec le temps d'exposition à l'air apparait. Celle-ci est observable par les plus grandes absorptions à

1050 cm⁻¹ (élongation de Si-O-Si) et 450 cm⁻¹ (balancement de Si-O-Si) [Bou05][Lia94]. Une autre indication de la hausse des liaisons Si-O est l'apparition d'un léger épaulement centré sur 800 cm⁻¹ que l'on attribue au balancement de Si-O [Ban98].

Enfin, la forte augmentation de l'absorption du pic centré vers 1150 cm⁻¹ est attribuée à une augmentation des liaisons Si-O. Nous avons précédemment attribué cette absorption au balancement de NH dans Si-NH-Si comme le font la très grande majorité des auteurs travaillant sur la synthèse de SiC_xN_y:H par PECVD [DiM05][Fai09]. Cependant, cette bande apparaît également dans les films d'oxydes de silicium, d'oxynitrures de silicium [Bot08] ou dans les films de SiN_x:H subissant des processus d'oxydation [Ban98][Zha89]. Comme les variations de cette bande ne sont pas corrélées à celles de la bande à 3350 cm⁻¹ (cf. figure IV.19) nous l'attribuons à une vibration d'élongation de Si-O.

Liaisons Si-OH : Notons enfin dans cette zone l'existence d'une bande d'absorption centrée vers 950 cm⁻¹ qui correspond à une vibration d'élongation [Bou05][Lia94][Cha05] ou de balancement de Si-OH [Ban98]. Le déplacement du pic principal d'absorption vers les hautes énergies peut être interprété comme une hausse de ces liaisons.

Dans la gamme spectrale 400-1400 cm⁻¹ l'ensemble des films présentent qualitativement le même type d'évolution avec le vieillissement quelle que soit la température de dépôt. Celles-ci sont en revanche quantitativement beaucoup plus importantes pour les films déposés à basse température et sont faibles pour le film élaboré à 550 °C.

Gamme spectrale 2000-2300 cm⁻¹

Une forte diminution de l'aire de cette bande d'absorption et un déplacement du maximum d'absorption vers les plus hautes énergies sont observés pour tous les films (cf. figure IV.17 pour le film déposé à 200 °C). La baisse du pic peut être attribuée à une diminution du nombre de liaisons N_xSi-H et Si-C≡N. Le déplacement du pic tend à montrer que les liaisons N_xSi-H sont plus affectées que les liaisons Si-C≡N.

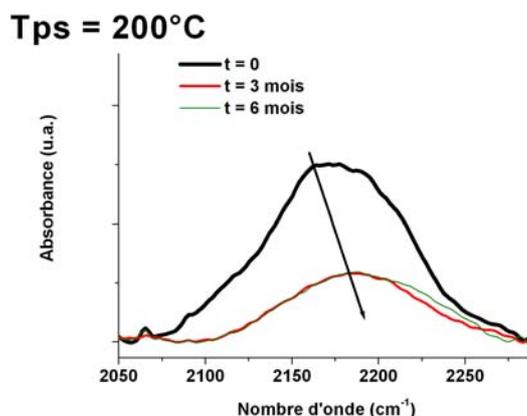


Figure IV.17 : Spectre FTIR dans la zone 2000-2300cm⁻¹ en fonction du temps après dépôt pour le film déposé à 200 °C.

Gamme spectrale 2800-3700 cm⁻¹

L'évolution de la bande d'absorption entre 2800 et 3600 cm⁻¹ est probablement liée à une augmentation des liaisons Si-OH et une baisse des liaisons NH (cf. figures IV.18 et IV.19). Le pic d'absorption conserve une forme bien définie caractéristique de l'élongation de N-H mais sa base s'élargit entre 2800 et 3700 cm⁻¹. La décomposition de ce pic selon une composante centrée sur 3340 cm⁻¹ (élongation N-H) et une composante large entre 2800 et 3700 (élongation de O-H dans Si-OH) permet de suivre l'évolution de ces absorptions. Les aires mesurées pour le film obtenu à 200 °C sont présentées sur la figure IV.19. L'aire correspondant aux N-H diminue alors que celle de O-H augmente avec le temps. Un comportement similaire est observé pour tous les films, l'aire des vibrations O-H et N-H étant néanmoins moins importante à mesure que la température de dépôt augmente.

Tps = 200°C

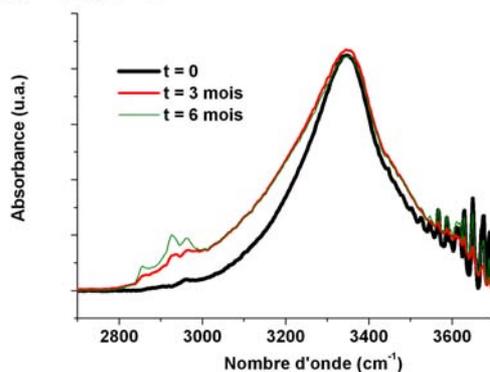


Figure IV.18 : Spectre FTIR dans la zone 2800-3700 cm⁻¹ en fonction du temps après le dépôt pour le film déposé à 200 °C.

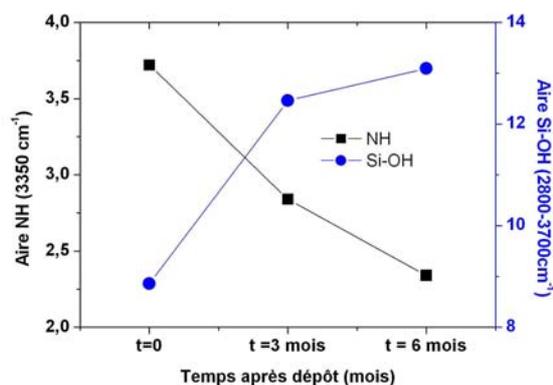


Figure IV.19 : Aire NH et aire Si-OH pour le film déposé à 200 °C en fonction du temps.

3.3.3.2 Interprétation de l'oxydation des films

Dans la littérature, les phénomènes d'oxydation des films de SiN_x:H sont attribués à la diffusion d'oxygène et d'eau dans le film conduisant au remplacement des liaisons N_xSi-H, Si-NH et Si-N-Si par des liaisons Si-O-Si ou Si-OH plus stables [Ban98][Lia94][Cha05].

Les modifications liées au vieillissement semblent identiques quelle que soit la température d'élaboration. L'amplitude des modifications dépend en revanche fortement de ce paramètre.

Le lien entre l'oxydation et la température de dépôt peut être expliqué par la structure et la densité du film, ainsi que par la densité de groupements NH_x [Ban98][Lia94][Cha05].

Dans le cas des films obtenus à basse température, les radicaux formant le film restent autour de leur point de contact avec la surface. Il en résulte une pauvre organisation et une structure avec une densité de vide élevée [Lia94]. Ainsi, dans les films SiN_x:H avec une grande quantité de liaisons NH_x, les microvides induits par ces groupements vont former des microtunnels qui permettent à l'oxygène et à l'eau de pénétrer dans le film et entraînent son oxydation [Cha05][Lia94].

La hausse de la température du substrat permet aux radicaux d'avoir une mobilité de surface plus importante, ce qui leur permet de se fixer à des positions plus favorables énergétiquement. Cette plus grande température entraîne par ailleurs une plus importante désorption thermique des groupements hydrogénés. De ces deux processus découlent plusieurs effets sur le film: diminution de l'épaisseur [Lia94], meilleure réticulation, diminution de la densité de vide et densification. Cette augmentation de la densité et la réduction des microvides [Cha05][Lia94] des films les rend moins sensibles à la diffusion de l'oxygène et de l'eau ce qui limite l'oxydation.

En conclusion, le vieillissement des films à l'air met en évidence une forte oxydation du film obtenu à 200 °C et une bonne résistance pour le film obtenu à 550 °C. Cette oxydation tend à remplacer les liaisons N_xSi-H, N-H, Si-N par des liaisons Si-O et Si-OH lors des réactions chimiques avec des molécules d'eau et d'oxygène. La meilleure résistance à l'oxydation des films obtenus à haute température peut être expliquée par une meilleure réticulation et une plus grande densité des films dues en partie à la plus faible teneur en groupements NH.

3.4 Conclusion sur la composition chimique des films

Les films synthétisés sont de type SiC_xN_y:H avec un faible pourcentage de C. Celui-ci se trouve principalement sous forme organique (C-H) et est peu incorporé au réseau. Les films sont de type nitrure de silicium hydrogéné et présentent une importante teneur en oxygène. La hausse de la température entraîne une baisse significative du taux d'oxygène en surface du film ainsi qu'une importante baisse de la densité de NH. En parallèle, une augmentation de la densité des liaisons N-Si est constatée. Les films sont donc plus denses, plus réticulés et tendent vers un nitrure de silicium stœchiométrique. Ainsi, une fois le film déposé, l'eau et l'oxygène ont moins de facilité pour pénétrer dans le réseau de nitrure de silicium, et les phénomènes d'oxydation sont limités.

4 Propriétés optiques des films

Les propriétés optiques des films sont étudiées par ellipsométrie spectroscopique et transmission UV-Visible comme expliqué dans le chapitre II.

L’ajustement des spectres ellipsométriques des films est très délicat. Il est très vraisemblable que cela soit dû à la nature des films. En effet, la modélisation de la couche mince est un paramètre extrêmement important afin d’obtenir un bon ajustement entre la fonction diélectrique simulée et les points expérimentaux. D’après les observations MEB et AFM, les films sont formés d’agrégats de quelques centaines de nanomètres, avec une rugosité et une portion de vide importante. La modélisation s’en trouve donc compliquée comparé à une couche mince dense. De nombreux modèles ont été essayés, en faisant varier la porosité, la rugosité et les différentes couches d’interfaces. Les résultats les plus satisfaisants sont obtenus en utilisant un modèle à deux couches (matériau massif + couche de rugosité) et en laissant le pourcentage de vide libre dans la couche de rugosité (cf. chapitre II). De plus, seul l’emploi du modèle de Cauchy étendu pour la fonction diélectrique donne des ajustements satisfaisants et des résultats proches des paramètres connus (épaisseur du film notamment). En raison de l’utilisation d’un modèle de Cauchy, les valeurs de gap présentées dans ce paragraphe sont celles obtenues à partir des mesures de transmission UV-Visible.

4.1 Epaisseur, rugosité et porosité

Les épaisseurs des films déterminées par ellipsométrie et transmission UV-Visible sont en accord avec celles mesurées d’après les observations MEB (cf. figure IV.20). Les différences sont en général inférieures à 15 %.

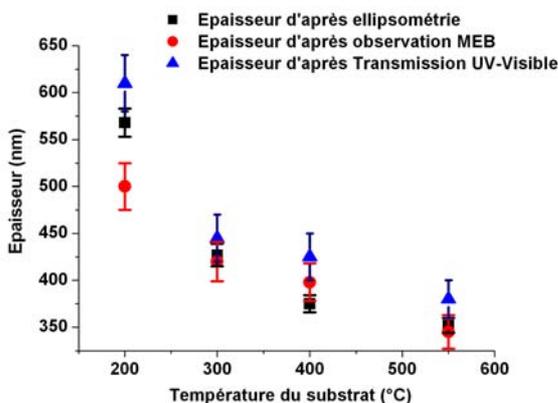


Figure IV.20 : Epaisseur des films d’après les mesures ellipsométriques, de transmission UV-Visible et observations par MEB.

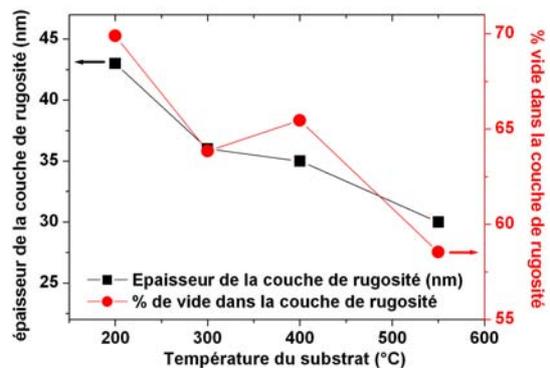


Figure IV.21 : Epaisseur et % de vide dans la couche de rugosité d’après les mesures ellipsométriques.

Les mesures ellipsométriques permettent de conclure que la hausse de la température conduit à une baisse de la rugosité ainsi que de la proportion de vide (cf. figure IV.21) dans celle-ci. Il faut signaler que la diminution de l'épaisseur de la couche de rugosité obtenue par ellipsométrie n'est pas corroborée par les mesures AFM (rugosité constante). Toutefois, la diminution de la proportion de vide dans les couches, ainsi que celle de l'épaisseur de la couche de rugosité avec la hausse de la température, est en accord avec la hausse de la densité observée par FTIR. Cela appuie l'interprétation concernant la différence de comportement des films vis-à-vis de l'oxydation.

4.2 Indice de réfraction

Une hausse de l'indice de réfraction est observée, de 1.55 environ pour 200 °C à 1.75 pour 550 °C (cf. figure IV.22 (a)). La différence entre les indices mesurés d'après les mesures ellipsométriques et les mesures de transmission UV-Visible est inférieure à 0.03. Ces valeurs sont typiquement celles des films de SiC_xN_y:H [Bla06b].

La figure IV.22(b) montre que la valeur de l'indice baisse quasi linéairement avec la densité de liaisons NH. Il est également corrélé à la hausse de la densité de liaisons Si-N. L'augmentation de l'indice peut ainsi être expliquée par la réduction de la proportion de vide et la densification des films. Cette hausse combinée de l'indice et de la densité des films avec l'augmentation de la température a également été observée par d'autres auteurs travaillant sur la synthèse de SiCN par PECVD [Fai09][Bla06b][Baa09].

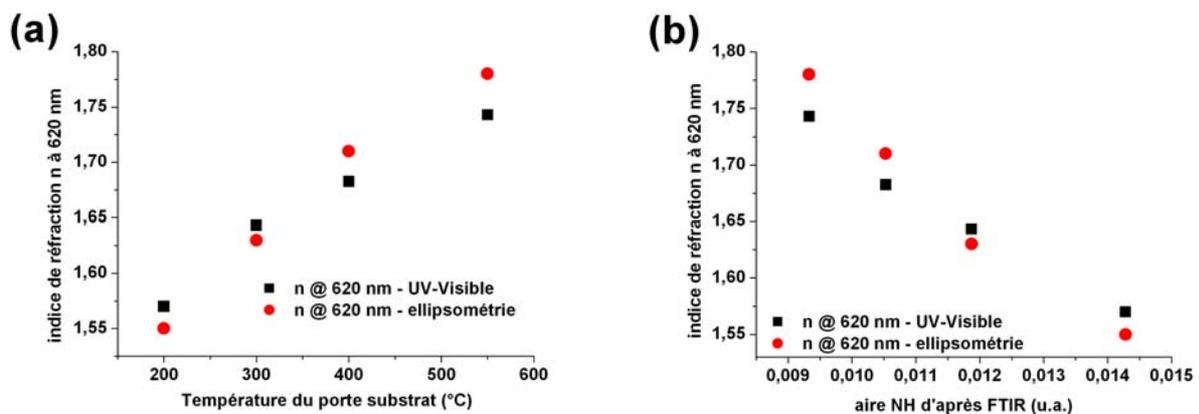


Figure IV.22 : Indice de réfraction à 620 nm obtenu d'après les mesures ellipsométriques et de transmission UV-Visible en fonction de la température de dépôt (a) et de l'aire des liaisons NH (b).

On doit également signaler que cette hausse de l'indice peut être reliée à la baisse de la teneur en oxygène de la surface des films observée avec la hausse de la température d'élaboration. En effet, les films de SiO₂ ont des indices de réfraction inférieurs à ceux de Si₃N₄ et le profil de composition atomique AUGER a démontré que l'oxygène est présent dans le volume du film synthétisé à 550 °C. Cette relation entre l'indice et le taux d'oxygène a déjà été constatée pour des films d'oxynitride de silicium [Reb09].

Les films présentent également une très bonne transparence. Les spectres de transmission expérimentaux montrent des transmissions de l'ordre de 80 à 90 % sur l'ensemble du spectre visible. Cela se traduit par un coefficient d'absorption k faible et voisin de 10^{-3} à 400 nm.

4.3 Gap de Tauc

Les valeurs du gap de Tauc (cf. figure IV.23 et IV.24) et de l'énergie d'Urbach (cf. figure IV.23) sont obtenues à partir des mesures de transmission UV-Visible.

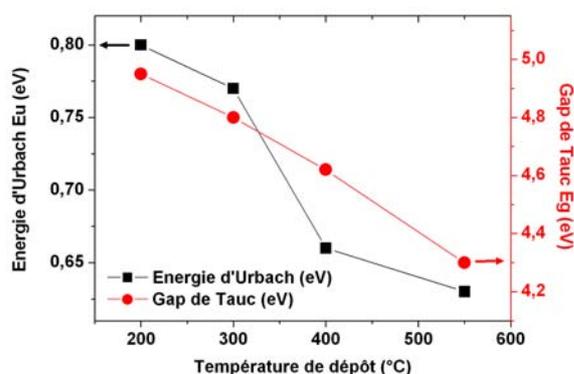


Figure IV.23 : Gap de Tauc et énergie d'Urbach en fonction de la température d'élaboration.

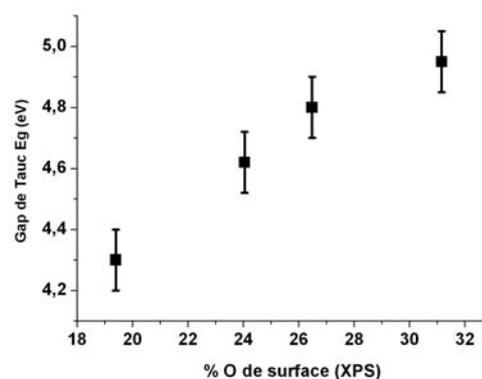


Figure IV.24 : Gap de Tauc en fonction du taux d'oxygène à la surface des films.

Gap de Tauc

Les résultats mettent en avant une baisse du gap de Tauc de 4,95 à 4,3 eV environ avec la hausse de la température de 200 à 550 °C respectivement. Ce comportement a été observé par d'autres auteurs travaillant sur les films minces de SiC_xN_y:H [Fai09][Wro00]. Une explication avancée est l'augmentation des liaisons pendantes du film déposé à haute température ce qui accroît la densité d'états localisés et réduit le gap.

Les matériaux synthétisés sont de type SiC_xN_y:H avec très peu de carbone. Ils sont très proches du nitrure de silicium hydrogéné. Les valeurs du gap des SiN_x:H sont dues à l'ordre local dans les films, et notamment aux défauts du film tels que les liaisons Si-Si, Si-H et N-H. Dans notre cas, les variations du gap ne sont à priori pas dues aux Si-Si et Si-H, celles-ci étant négligeables dans nos films d'après les mesures XPS et/ou ne présentant pas de variations d'après les spectres FTIR. Elles ne sont pas non plus reliées à la densité de liaisons N-H qui ne produisent pas d'états dans la bande interdite du gap de Si₃N₄.

Une des explications de la baisse du gap de Tauc peut être trouvée dans la diminution du taux d'oxygène dans les couches comme le suggère la courbe de la figure IV.24. SiO₂ ayant un gap plus important que SiN, la baisse du gap tient alors dans la hausse des liaisons Si-N et la baisse des liaisons Si-O. Néanmoins, le gap de SiO₂ étant plus élevé que celui de Si₃N₄, les valeurs du gap paraissent faibles (5.0 eV pour 30 % d'oxygène) pour penser que celui-ci puisse jouer un rôle important dans la valeur de la bande interdite.

Energie d'Urbach

Cette énergie est reliée à la pente des queues de bandes des états localisés qui s'étendent dans le gap. Cette valeur est donc une image du désordre dans le réseau. Plus l'énergie d'Urbach est importante, plus la densité d'états localisés s'étend profondément dans le gap (cf. chapitre II), et plus les défauts du film sont importants.

Cette énergie baisse de 0.8 à 0.63 eV avec l'augmentation de la température de 200 à 550 °C respectivement (cf. figure IV.23). Cela peut être interprété comme une modification du réseau qui tend vers un nitrure de silicium plus ordonné due à une croissance plus organisée avec la hausse de la température d'élaboration. La densité d'états localisés, les défauts du film sont donc réduits.

En conclusion, l'augmentation de la température de dépôt modifie les propriétés optiques des films synthétisés. Ainsi, le gap de Tauc varie de 4.9 à 4.3 eV entre 200 °C et 550 °C respectivement. L'indice de réfraction augmente de 1.55 à 1.75 avec la température ce qui peut être relié à la baisse de NH ainsi que par la densification des films.

5 Conclusion

Une série de dépôt dans le mélange N₂/Ar/HMDSN avec 4 températures d'élaboration a été réalisée. Les films sont composés d'agrégats de taille de l'ordre de 100 nm faiblement liés entre eux, caractérisés par une rugosité importante et une grande proportion de vide. Les films minces sont principalement composés de silicium et d'azote, avec un faible taux de carbone (< 10%) et un taux d'oxygène assez important, principalement attribué à une évolution postérieure au dépôt en raison de leur structure.

Les films dans leur composition sont proches de nitrures de silicium hydrogénés SiN_x:H.

L'augmentation de la température d'élaboration entraîne une baisse importante de l'épaisseur déposée, sans modification franche de la morphologie des films. En revanche, la hausse de la température modifie la nanostructuration et l'arrangement moléculaire par une réticulation plus importante et une densité plus grande. La densité de liaison SiN augmente, celle des liaisons NH diminue et la composition des films se rapproche de Si₃N₄. Les couches minces sont plus denses, l'eau et l'oxygène ont moins de facilité à pénétrer dans le réseau de nitrure de silicium, ce qui s'observe par une baisse de la teneur en oxygène et une forte amélioration de la résistance à l'oxydation. La caractérisation du plasma permet de penser que les modifications observées sont principalement dues à une désorption de l'hydrogène accrue par la plus haute température du substrat et un meilleur ordre dans le réseau atomique.

En ce qui concerne les propriétés optiques, la hausse de la température d'élaboration conduit à une augmentation de l'indice de réfraction que l'on peut relier à la plus grande densité du film, ainsi qu'à une baisse du gap de Tauc.

Chapitre V - Etude du taux de CH₄ dans un plasma CH₄/N₂/Ar/HMDSN

Nous avons montré dans le chapitre précédent que l'augmentation de la température d'élaboration dans un mélange N₂/Ar/HMDSN permet d'obtenir des films de SiC_xN_y:H plus denses et moins sensibles à l'oxydation. L'organicité des films et leurs teneurs en NH sont réduites. Néanmoins, les matériaux synthétisés contiennent peu de carbone (de l'ordre de 10%) et sont de type nitrure de silicium hydrogéné avec une composition se rapprochant du nitrure de silicium stœchiométrique. Les propriétés optiques des films sont alors très voisines de celles de films de type SiN_x:H riches en azote avec des gaps supérieurs à 4.3 eV et des indices compris entre 1.5 et 1.8.

Afin de moduler les caractéristiques des films de SiC_xN_y:H sur une plus large gamme (entre celles du nitrure et du carbure de silicium), il est intéressant d'augmenter l'incorporation du carbone dans les films. Pour cela, l'addition de CH₄ dans le mélange N₂/Ar/HMDSN paraît être un moyen approprié.

Ce chapitre porte sur l'impact du l'ajout de différents pourcentages de CH₄ dans le mélange N₂/Ar/HMDSN. La température du substrat pendant l'élaboration du film est maintenue à 550 °C, quel que soit le taux de CH₄ dans la décharge. Le débit total de gaz est choisi à une valeur de 65 sccm, dont 15 sccm de mélange HMDSN+Ar comme dans le chapitre précédent. La pression est également fixée à 25 mbar et la puissance micro-onde à 600 W.

La hausse du débit de CH₄ est compensée par la diminution de celui de N₂ afin de conserver un débit de N₂+CH₄ constant de 50 sccm. Six différents taux de CH₄ sont étudiés : 0, 1.5, 3, 6, 9 et 12 %.

1 Analyse du plasma CH₄/N₂/Ar/HMDSN

1.1 Modification de la position du plasma

Comme le montrent les photographies de la figure V.1, le plasma se rapproche du porte substrat lorsque le taux de CH₄ augmente. Cet effet a également été constaté dans un plasma N₂/CH₄ (cf. chapitre III).

Par ailleurs, des mesures préliminaires ont montré que la température du porte substrat croît à mesure que le taux de CH₄ augmente de 200 °C pour 0 % CH₄ à 520 °C pour 12 % de CH₄. Cette augmentation de la température est très probablement liée au déplacement du plasma.

Afin d'étudier l'influence du CH₄ indépendamment de la hausse de température d'élaboration, celle-ci est fixée à 550 °C grâce au porte substrat chauffant.

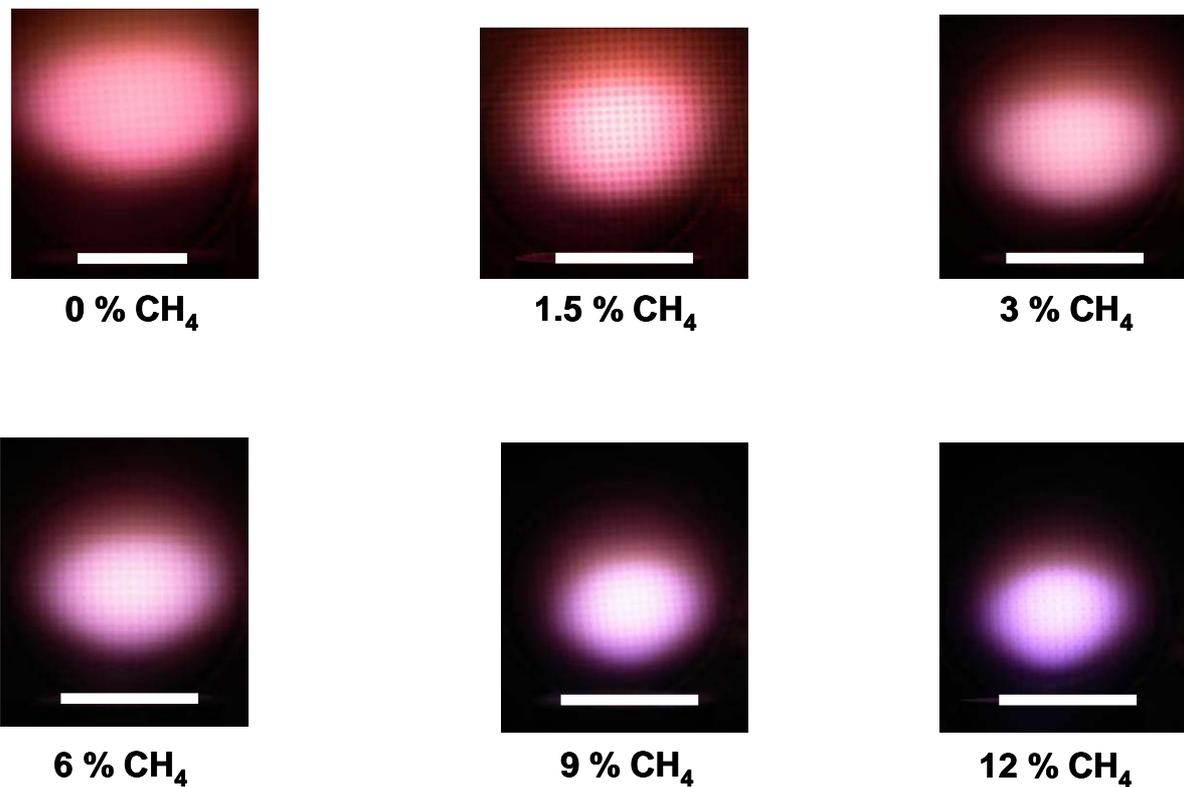


Figure V.1 : Photographies du plasma de dépôt en fonction du pourcentage de CH₄ introduit dans la décharge. Le porte substrat est surligné par un trait blanc.

1.2 Spectroscopie optique d'émission

Les spectres d'émission diffèrent peu qualitativement avec le taux de CH₄. Seul le système C₂ de Swan (tête de bande à 516.5 nm) qui n'est pas observé dans un plasma N₂/Ar/HMDSN apparait avec l'ajout de CH₄. Les spectres sont très nettement dominés par l'émission de CN. De manière générale, l'intensité de l'ensemble des raies d'émission augmente avec l'ajout de faibles pourcentages de CH₄.

Les raies suivies en spectroscopie d'émission sont les suivantes : Si (288.1 nm), NH (336.0nm), N₂ 2nd positif (337.1 nm), CN système violet (388.3 nm), CH (431.4 nm), C₂ système de Swan (516.5nm), H_α (656.3 nm) et Ar (750.4 nm) (cf. chapitre III).

On distingue plusieurs types d'évolution selon les espèces. Les évolutions des différentes espèces peuvent être regroupées comme suit :

- H, N₂, Ar
- CN
- CH et C₂
- Si et NH

H_α, N₂ et Ar

H_α

L'hydrogène atomique est détecté par les raies H_α et H_β qui présentent la même évolution. Une importante augmentation de l'émission avec la hausse du pourcentage de CH₄ est observée jusqu'à un palier à partir de 9 % de CH₄ (cf. figure V.2). Cette évolution peut être mise en rapport avec l'augmentation du taux d'hydrogène dans la décharge via la hausse du pourcentage de CH₄.

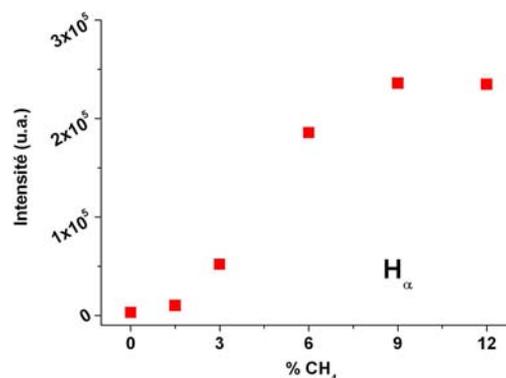


Figure V.2 : Emission de H_α (656.3nm) en fonction du pourcentage de CH₄.

N₂ et Ar

Les intensités des raies de N₂ 2nd positif et de la raie d'Ar atomique à 750.4 nm suivent une évolution identique comme le montrent les figures V.3 et V.4. Un maximum est observé à 9 % CH₄.

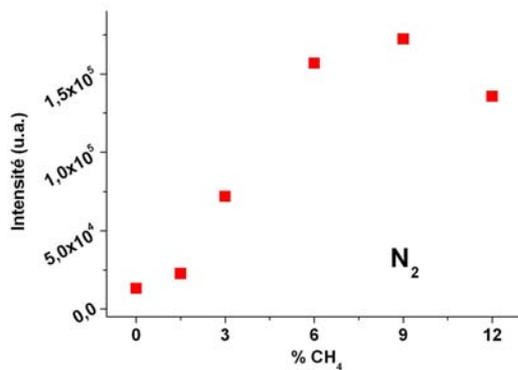


Figure V.3 : Emission de N₂ (337.1 nm) en fonction du pourcentage de CH₄.

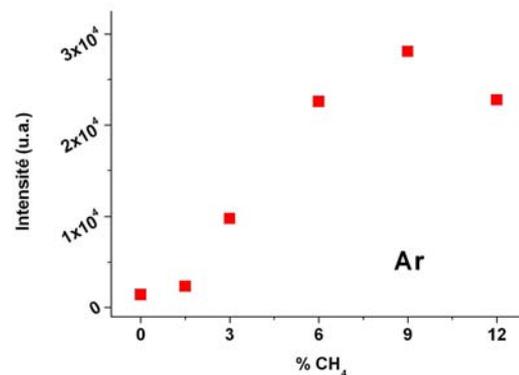


Figure V.4 : Emission de Ar (750.4 nm) en fonction du pourcentage de CH₄.

On constate sensiblement le même type de comportement que pour les raies d'hydrogène atomique. Pourtant, les densités de N₂, Ar et H introduites dans le réacteur évoluent différemment avec l'augmentation du taux de CH₄ : la densité de H augmente, celle de Ar reste constante alors que celle de N₂ diminue. Les variations d'émission ne sont donc pas uniquement représentatives des variations de la densité de ces espèces.

D'un autre côté, les énergies des niveaux supérieurs des transitions observées ici sont comparables (N₂ 2nd positif : 11.1 eV pour N₂(C) ; Ar 750.4 nm : 13.5 eV pour 4p ; H_α : 12.1 eV pour 3d ; H_β : 12.8 eV pour 4d ; cf. chapitre III). L'évolution de l'émission de ces raies est donc plus probablement représentative de variations de la population électronique d'énergie supérieure à 12 eV.

D'autres processus peuvent aussi expliquer l'émission de ces espèces. L'argon possède ainsi des niveaux d'énergies métastables autour de 11.55 eV. Un atome dans cet état énergétique n'a donc besoin que d'un électron de faible énergie pour passer dans le niveau supérieur puis se désexciter radiativement en émettant un photon à 750.4 nm.

Cependant, les variations similaires de l'émission de ces espèces (N₂, Ar et H atomique) sont probablement liées à des modifications de la population électronique.

CN

L'émission du système CN violet (état excité CN(B)) domine l'ensemble des autres raies du plasma d'au moins un ordre de grandeur.

L'intensité émise par le radical CN(B) croît rapidement avec le taux de CH₄ puis se stabilise lorsque celui-ci atteint 6 % (cf. figure V.5)

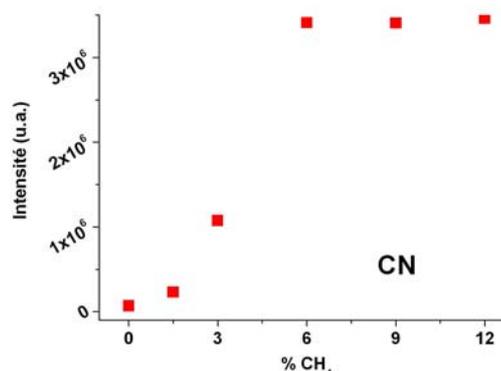


Figure V.5 : Emission de CN (388.3 nm) en fonction du pourcentage de CH₄.

CH et C₂

Les évolutions de l'intensité de CH et de C₂ se ressemblent fortement. Elles présentent un maximum d'émission autour de 6 % de CH₄ (cf. figures V.6 et V.7). L'émission baisse ensuite légèrement et semble se stabiliser pour les plus hautes teneurs en CH₄.

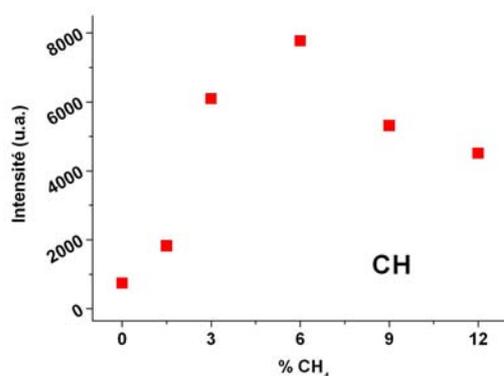


Figure V.6 : Emission de CH (431.4 nm) fonction du pourcentage de CH₄.

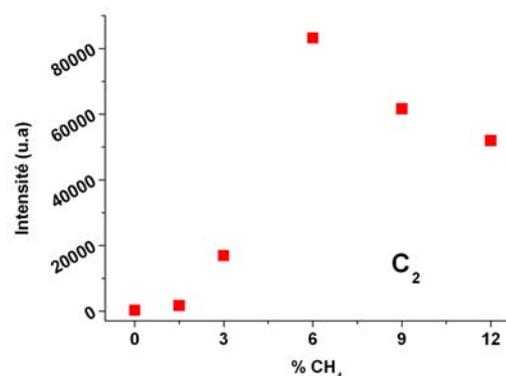


Figure V.7 : Emission de C₂ (516.5 nm) en fonction du pourcentage de CH₄.

L'émission de CH est vraisemblablement due à la création de radicaux issus de la dissociation de CH₄ et/ou des radicaux méthyles de HMDSN. Ceux-ci peuvent être excités directement par impact électronique ou par excitation dissociative de CH_x (cf. chapitre III).

L'émission de C₂ peut résulter soit de l'excitation directe, soit de l'excitation dissociative de C₂H₂ et C₂H₄. Les variations de l'émission des espèces CH et C₂ étant

similaires, cela suggère que les cinétiques de ces espèces sont liées. La réaction suivante de production de C₂ excité est donc probable :



L'évolution de l'émission de C₂ n'est en revanche pas corrélée à la densité de C₂H₂ mesurée par FTIR (voir ci-dessous). La réaction d'excitation dissociative de C₂H₂ (V.2) ne doit donc pas contribuer pour une part importante à l'émission de C₂.



Si et NH

Les émissions du silicium atomique et de NH (cf. figures V.8 et V.9) ont une évolution assez similaire à celles de CH et C₂. Les signaux présentent un maximum d'émission pour 6 % de CH₄. En revanche, les variations d'intensité relative sont beaucoup plus faibles que pour CH et C₂ (facteur 2 au maximum) et l'intensité d'émission diminue de façon plus importante avec les plus hauts taux de CH₄.

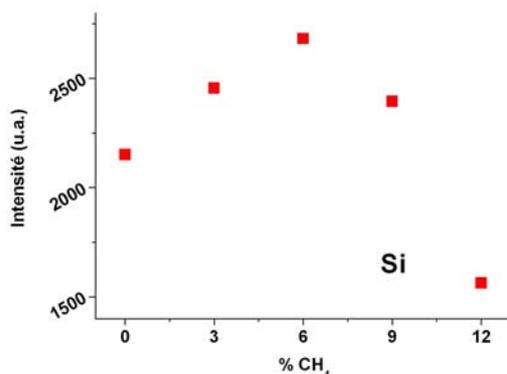


Figure V.8 : Emission de Si (288.1 nm) en fonction du pourcentage de CH₄.

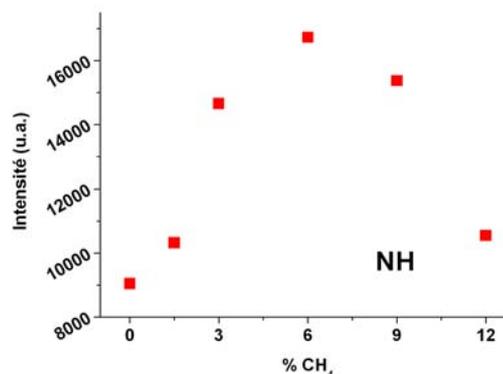


Figure V.9 : Emission de NH (336.0 nm) en fonction du pourcentage de CH₄.

La quantité de Si introduit dans la décharge étant identique pour tous les mélanges, ces variations sont le reflet d'une chimie et de phénomènes d'excitations différents dans la décharge. Les processus d'excitation dissociative probablement mis en jeu dans l'émission du Si atomique sont modifiés par l'ajout de CH₄. Les variations de l'émission de NH ne sont liées, ni à la densité ni à l'émission de l'hydrogène dans la décharge.

La corrélation entre les émissions de Si et NH permet de penser que ces espèces ont un précurseur commun, et qu'elles seraient donc créées à partir de la dissociation de HMDSN.

1.3 Spectroscopie d'absorption IR

1.3.1 Dissociation des réactifs

L'ajout de CH₄ dans la décharge n'a pas d'influence sur la dissociation de HMDSN d'après les spectres IR in situ. L'aire normalisée des différentes bandes d'absorption est inférieure à 3 % de l'absorbance du gaz après 20 minutes. L'organosilicié est donc très efficacement et rapidement dissocié qu'il y ait du méthane ou non dans le mélange gazeux, et ce pour l'ensemble des liaisons caractéristiques.

Le CH₄ est également très efficacement consommé : 10 minutes après l'amorçage du plasma, l'aire de la bande d'absorption de CH₄ à 3016 cm⁻¹ est inférieure à 10 % de l'aire initiale dans le mélange gazeux.

1.3.2 Production de HCN et C₂H₂

HCN et C₂H₂ sont les deux principales espèces gazeuses produites dans le plasma. Une bande d'absorption centrée sur 949 cm⁻¹ apparaît pour les plasmas contenant plus de 6 % de CH₄. Cette absorption peut être assignée à une vibration de l'éthylène C₂H₄ [Her66][Des99] qui serait donc créé dans les plasmas riches en CH₄. En revanche, la présence de plus gros hydrocarbures tels que l'éthane (C₂H₆) n'est pas détectée.

La densité de HCN augmente linéairement avec le taux de CH₄ alors que celle de C₂H₂ semble varier selon un polynôme d'ordre 2 comme le montre la figure V.10.

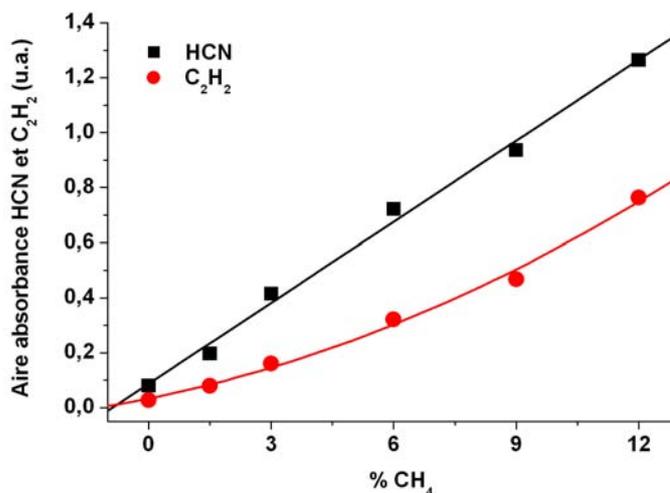
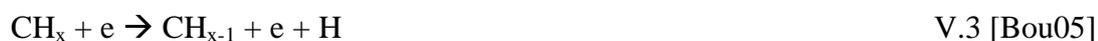


Figure V.10 : Aire du pic d'absorption HCN (713 cm⁻¹) et C₂H₂ (730 cm⁻¹) (mesurée 30 minutes après l'amorçage) en fonction du taux de CH₄ dans la décharge.

1.4 Interprétation de la chimie du plasma

Les mesures FTIR montrent l'efficace dissociation de HMDSN et de CH₄. La hausse du taux de CH₄ dans le mélange plasmagène a donc pour principal effet d'augmenter la densité de radicaux CH_x et d'hydrogène atomique produits d'après des réactions de dissociation telles que



L'augmentation de l'intensité d'émission de CH et H_α met en évidence cette augmentation.

Les radicaux CH_x créés sont impliqués dans des réactions de production de C₂H₂ et de HCN. L'augmentation de l'absorbance de ces deux espèces avec le taux de CH₄ peut donc être expliquée par les réactions suivantes :

HCN



C₂H₂



La hausse du taux de CH₄ entraîne également une très importante augmentation de l'émission de CN, radicaux qui sont créés par des réactions entre les radicaux CH_x et l'azote.

D'après les mesures OES, les intensités émises par la plupart des espèces croissent fortement de 0 à 6% CH₄ dans la décharge, et ce taux correspond à des extrema pour la majorité des espèces. Comme la densité de HCN et C₂H₂ croît de manière monotone avec le pourcentage de CH₄ et ne présente pas de particularité pour le mélange à 6 % de CH₄, ce comportement est probablement plus représentatif d'une modification de la population électronique que de la chimie du plasma.

En conclusion, la hausse du taux de CH₄ entraîne une forte augmentation de la densité des espèces carbonées (CN, HCN, C₂H₂) ainsi que de l'hydrogène.

2 Morphologie et structure des films

2.1 Observations MEB

Les micrographies des coupes transversales obtenues par MEB (cf. figure V.11) montrent que la structure des dépôts est fortement affectée par l'augmentation du taux de CH₄. Le film élaboré dans un mélange N₂/Ar/HMDSN présente une structure composée de colonnes qui s'élargissent durant la croissance, constituées de particules faiblement liées entre elles (cf. chapitre IV). Ce type de structure est également visible pour les dépôts synthétisés dans des plasmas contenant 1.5 % et 3 % de CH₄ de façon beaucoup moins importante. Au dessus de 6 % de CH₄ une structure compacte et un dépôt d'aspect dense sont observés (cf. figure V.11(d)).

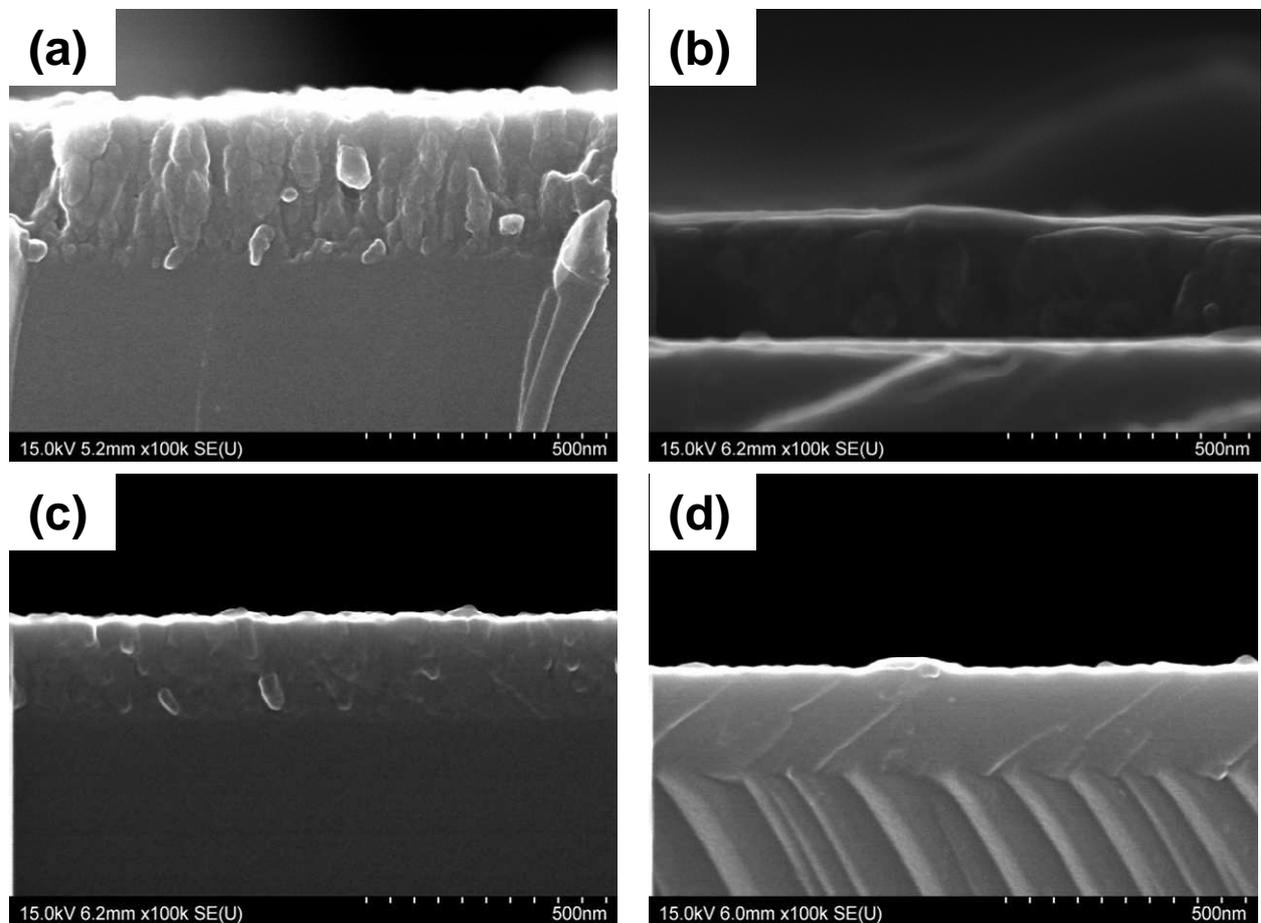


Figure V.11 : Coupes transversales des films déposés à 0 % (a), 1.5 % (b), 3 % (c) et 6% (d) de CH₄.

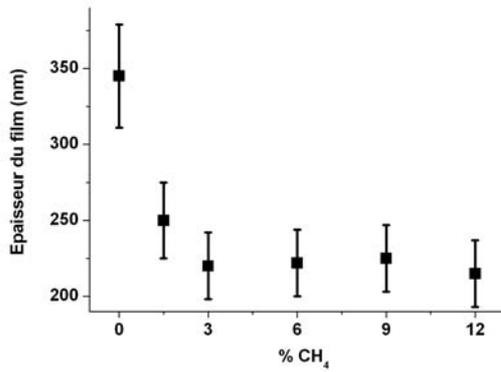


Figure V.12 : Épaisseur des films en fonction du taux de CH₄.

En plus de cette modification de la structure du film, une importante baisse de l'épaisseur des films est constatée. Celle-ci passe de 345 nm pour le dépôt élaboré dans un mélange N₂/Ar/HMDSN, à 220 nm pour celui synthétisé dans un mélange avec de 3 % de CH₄. L'épaisseur est ensuite constante avec la hausse du taux de CH₄ (cf. figure V.12).

Les micrographies de la surface des échantillons montrent une forte diminution de la taille moyenne des agrégats avec l'augmentation du taux de CH₄ jusqu'à 6 % (cf. figure V.13). En parallèle, la proportion de vide des films est clairement réduite.

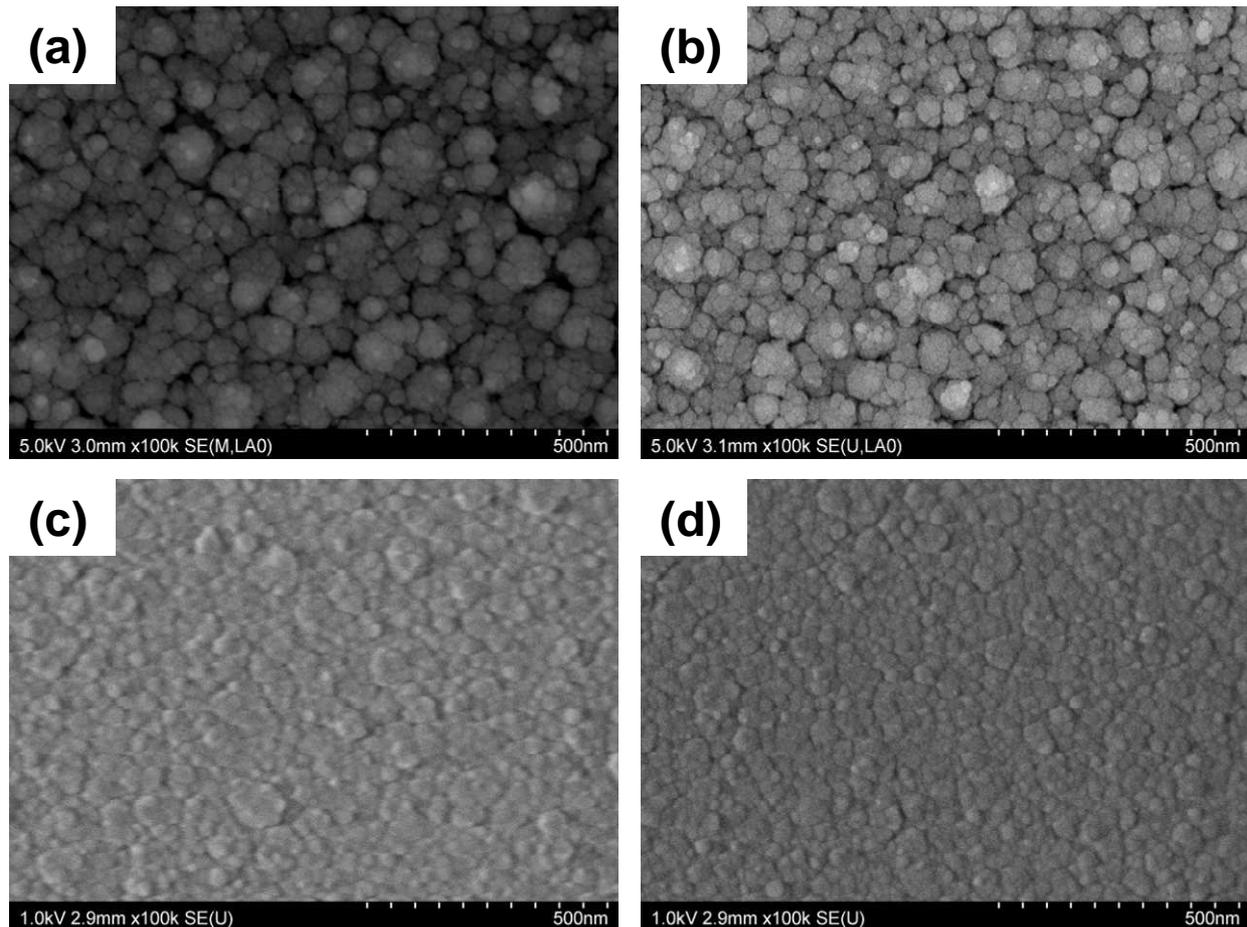


Figure V.13 : Surfaces des films déposés à 0 % (a), 1.5 % (b), 3 % (c) et 6% (d) CH₄.

2.2 Observations AFM

Les images AFM de la figure V.14 confirment de manière quantitative les observations qualitatives faites par MEB.

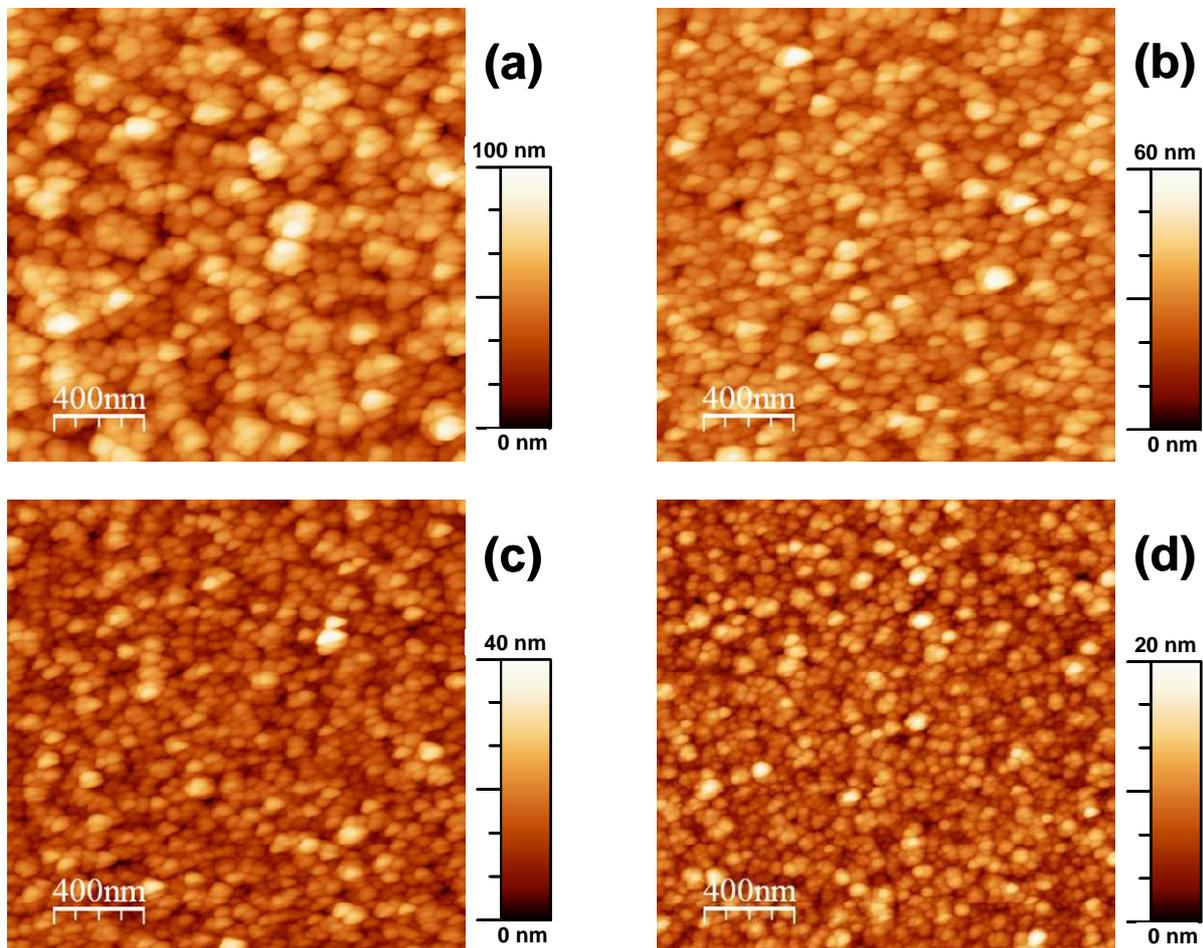


Figure V.14 : Images AFM des films déposés à 0 % (a), 1.5 % (b), 3 % (c) et 6% (d) CH₄.

La baisse de la dimension des agrégats avec la hausse de CH₄ de 0 à 6 % est clairement mise en évidence. Au-delà de 6 % de CH₄ la taille des agrégats n'évolue plus.

Ces évolutions sont quantifiées par la mesure de la rugosité. L'écart entre le point le plus haut et le plus bas de la surface (R_{p-v} = peak to valley) diminue de 100 nm à environ 20 nm pour les dépôts synthétisés entre 0 et 6 % de CH₄.

L'augmentation du taux de CH₄ dans le mélange induit donc des films beaucoup plus lisses.

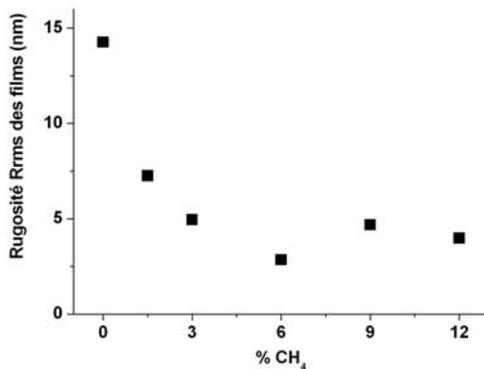


Figure V.15 : Rugosité Rrms des films en fonction du taux de CH₄.

La rugosité quadratique moyenne Rrms présentée sur la figure V.15 baisse de manière importante avec l'augmentation du taux de CH₄ de 0 à 6 %. Un minimum de rugosité est atteint pour 6 % de CH₄, et cette valeur se stabilise autour de 4 nm pour les films synthétisés dans des mélanges avec des pourcentages de CH₄ supérieurs.

Les modifications de la structure de ces films (déposés à température constante) peuvent avoir plusieurs explications. Tout d'abord, l'ajout de CH₄ modifie fortement la nature de la décharge d'après les mesures spectroscopiques du plasma. Une plus grande densité d'espèces gravantes telles que l'hydrogène et l'azote atomique peut expliquer les modifications observées. L'augmentation du taux de CH₄ peut également modifier les radicaux responsables de la croissance du film, en raison d'une modification de la température électronique et/ou du gaz.

2.3 Analyses XRD

Les diagrammes de diffraction de rayons X montrent que les films déposés sont amorphes. Un recuit d'une demi-heure à 1000 °C du film élaboré dans le mélange contenant 12 % de CH₄ a été réalisé afin d'étudier la cristallisation des films. A l'issue de ce traitement, aucune indication d'une phase cristalline n'est apparue. Les films amorphes élaborés possèdent donc une très bonne stabilité jusqu'à une température de 1000 °C.

En conclusion, la morphologie des couches est fortement impactée par la hausse du taux de CH₄. Le film déposé dans un mélange N₂/Ar/HMDSN est composé de gros agrégats se rassemblant sous forme de colonnes pendant la croissance. L'ajout de 6 % de CH₄ entraîne une baisse de l'épaisseur, de la proportion de vide et de la rugosité. Les films sont ainsi plus denses et lisses.

3 Composition atomique et chimique des films.

Ce paragraphe traite des modifications de la composition chimique des films avec l'augmentation du taux de CH₄. La composition mesurée par XPS ainsi que les mesures d'absorption IR sont présentées. L'étude du vieillissement des films est également abordée.

3.1 Analyse XPS de surface

La composition atomique en Si, N, C et O de la surface des films mesurée par XPS en fonction du taux de CH₄ est présentée sur la figure V.16.

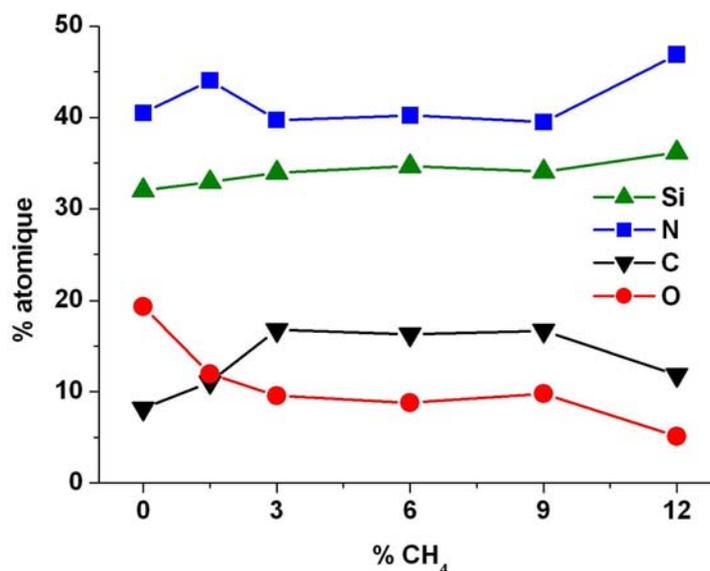


Figure V.16 : Composition XPS de surface en fonction du taux de CH₄.

Une forte baisse du taux d'oxygène en surface des films est mesurée avec la hausse du pourcentage de CH₄. Cette baisse peut principalement être expliquée par la baisse de la rugosité et la structure plus dense des films (observée par MEB). En parallèle, la teneur en carbone montre une augmentation de 8 % à 17 % pour les films déposés à 0 % et 3 % de CH₄. Ce taux de carbone reste constant pour des pourcentages de CH₄ de 3 à 9 % et baisse ensuite pour le mélange à 12 %. La teneur en azote des films reste plus ou moins constante avec des concentrations de l'ordre de 40-45 %. Le taux de silicium présente une augmentation linéaire mais varie de façon limitée de 30 à 35 %.

Malgré la hausse du taux de carbone d'un facteur 2 avec l'ajout de CH₄, les films restent majoritairement composés de silicium et d'azote.

Les décompositions des spectres à haute résolution confirment que les films sont de type nitrure de silicium quel que soit le taux de CH₄ ajouté dans le plasma. Le pourcentage de liaisons N-Si ne varie pas significativement, de même que le rapport Si2p-N/N1s-Si dont la valeur est entre 0.70 et 0.75. La hausse du taux de CH₄ ne modifie pas profondément la composition chimique des films ni les liaisons établies par le silicium et l'azote.

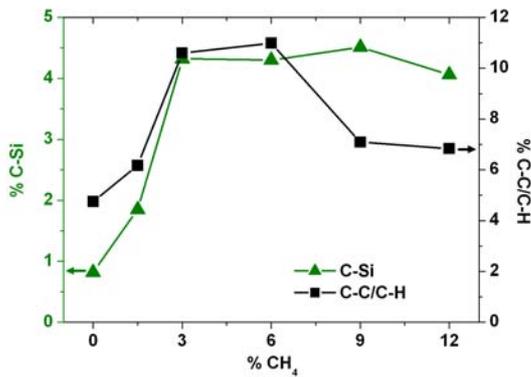


Figure V.17 : % C-Si et % C-C/C-H en fonction du taux de CH₄.

Des modifications plus significatives apparaissent sur le pic de C1s. La plus grande partie du carbone dans les films est toujours sous forme C-C/C-H (4 à 10 %), le taux de C1s-Si étant inférieur à 5 %. L'augmentation du pourcentage de CH₄ entraîne une augmentation des liaisons C-Si et C-C/C-H (cf. figure V.17).

Le taux de C1s-Si augmente de 1 à 4 % avec l'ajout de CH₄ de 0 à 3 %, et il garde une valeur constante pour les taux de CH₄ supérieurs. Le pourcentage de C-C/C-H présente un maximum à 6 % de CH₄, et cette évolution est de la même forme que l'émission de CH observée en OES. Le pourcentage de ces liaisons est toutefois faible et il convient de rester prudent concernant cette augmentation.

En conclusion, quel que soit le pourcentage de CH₄ ajouté, les films sont très majoritairement composés d'un matériau de type nitrure de silicium. L'ajout de CH₄ provoque une importante baisse de la teneur en oxygène, que l'on peut principalement attribuer, à une augmentation de la densité et une baisse de la rugosité qui limite l'oxydation après élaboration.

La majorité du carbone est incorporé sous forme de C-C et C-H. Cette composante présente un maximum à 6 % de CH₄. Une faible quantité de C est néanmoins lié à Si. Cette proportion augmente assez fortement avec l'ajout de CH₄ pour se stabiliser vers 4 % de la composition atomique totale pour les films synthétisés à partir de 3 % de CH₄. Les liaisons Si-C restent toutefois très minoritaires. Cette difficulté à incorporer des liaisons Si-C dans les films de SiCN a également été rapportée par d'autres auteurs [Che05b][Che06a] et est expliquée par la plus grande affinité du silicium pour l'azote que pour le carbone.

3.2 Analyse FTIR des films

L'ajout de CH₄ au plasma n'entraîne pas de grandes modifications qualitatives des spectres infrarouges. Des différences existent toutefois dans chacune des 3 principales zones caractéristiques d'absorption, notamment au niveau de l'amplitude de l'absorbance normalisée.

Gamme spectrale 400-1400 cm⁻¹

Les spectres FTIR des films élaborés avec différents taux de CH₄ présentent qualitativement peu de différences (cf. figure V.18). Le pic principal d'absorption dans la zone 400-1400 cm⁻¹ confirme ainsi la proximité du matériau déposé avec des nitrures de silicium hydrogéné. En revanche, une hausse de l'amplitude du pic d'absorption principal avec le taux de CH₄ est constatée ce qui indique clairement une augmentation de la densité de liaisons Si-N. La valeur de l'absorbance normalisée du pic tend vers une valeur constante à partir de 6 % de CH₄.

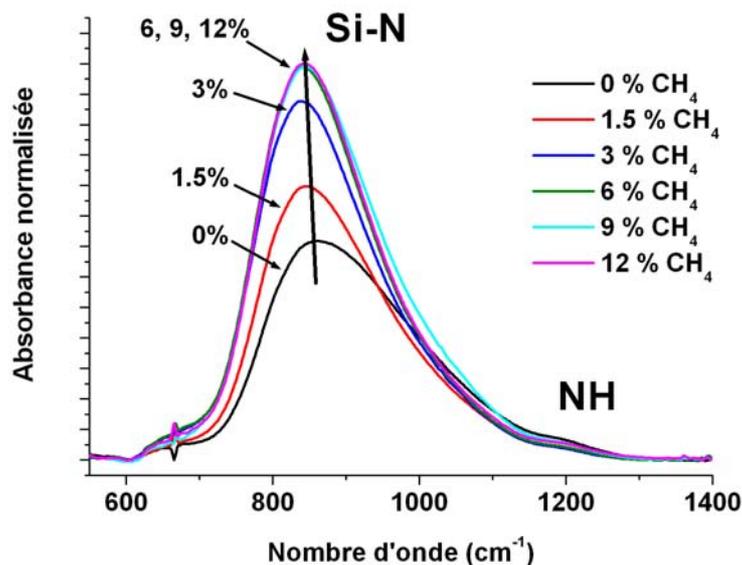


Figure V.18 : Spectres FTIR normalisés à l'épaisseur dans la zone 600-1400 cm⁻¹ pour les films synthétisés dans des mélanges à différents taux de CH₄.

Cette plus grande densité de liaisons Si-N du film est cohérente avec la baisse de la rugosité et la plus grande compacité des films observés par MEB. L'ajout de CH₄ au mélange N₂/Ar/HMDSN permet donc d'obtenir des films plus denses.

Gamme spectrale 2000-2300 cm⁻¹

La bande d'absorption située entre 2000 et 2300 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations des liaisons N_xSi-H (2000-2200 cm⁻¹) et Si-C≡N (2150-2250 cm⁻¹). L'augmentation du taux de CH₄ dans la décharge amène à un déplacement du pic d'absorption vers les hauts nombres d'onde. Cela est interprété comme une baisse des liaisons N_xSi-H et une hausse des liaisons Si-C≡N (cf. figure V.19 (a)). Il faut néanmoins signaler que, d'après les mesures XPS, ces liaisons sont présentes en très faible densités dans le film.

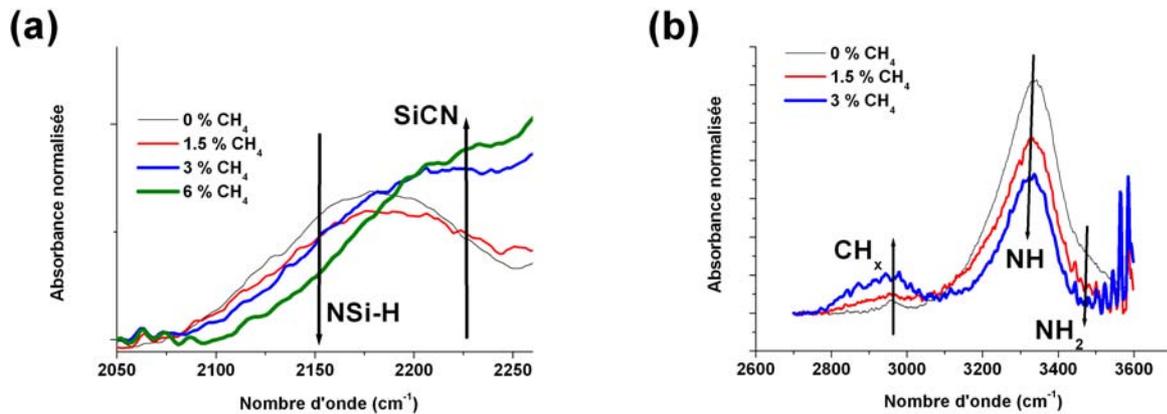


Figure V.19 : Spectre FTIR normalisés à l'épaisseur dans la zone 2000-2300 cm⁻¹ (a) et 2800-3600 cm⁻¹ (b).

Gamme spectrale 2800-3600 cm⁻¹

La bande située entre 2800 et 3600 cm⁻¹ montre les évolutions différentes des liaisons CH_x et NH avec la hausse du taux de CH₄ (cf. figure V.19 (b)). L'ajout de faibles pourcentages de CH₄, jusqu'à 3 %, entraîne une hausse des liaisons CH_x et une baisse des liaisons NH. On observe également la diminution de l'épaulement vers 3450 cm⁻¹ vraisemblablement due à une baisse de la quantité des liaisons NH₂. Cet épaulement disparaît totalement pour des pourcentages supérieurs à 3 %.

CH_x : Le dépôt à 0 % de CH₄ présente un faible pic bien défini centrée sur 2960 cm⁻¹ caractéristique des vibrations groupes CH₃. En revanche lorsque du méthane est ajouté, un large massif situé entre 2800 et 3100 cm⁻¹ correspondant à des élongations de différents groupements CH_x apparaît.

L'aire totale de l'absorption des CH_x est représentée sur la figure V.20. Une forte augmentation est ainsi observée avec le taux de CH₄ pour atteindre un maximum pour les

dépôts synthétisés à 6 % de CH₄. Cette hausse est très bien corrélée avec l'augmentation des atomes de carbone en configuration C-C/C-H mesurée par XPS (cf. figure V.17) ainsi qu'avec l'émission du radical CH en OES. Les spectres FTIR montrent que l'ajout de CH₄ permet d'augmenter la densité de CH_x.

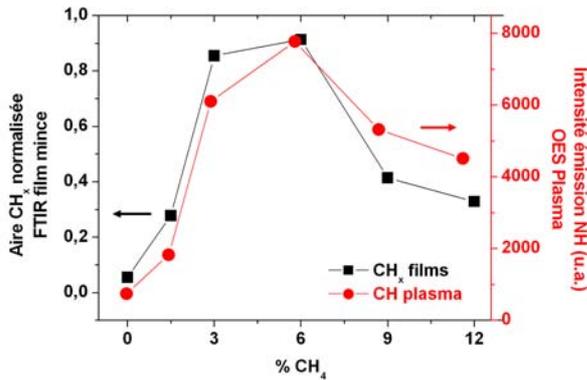


Figure V.20 : Aire des liaisons CH_x des films et intensité d'émission CH (431.4 nm) du plasma en fonction du taux de CH₄.

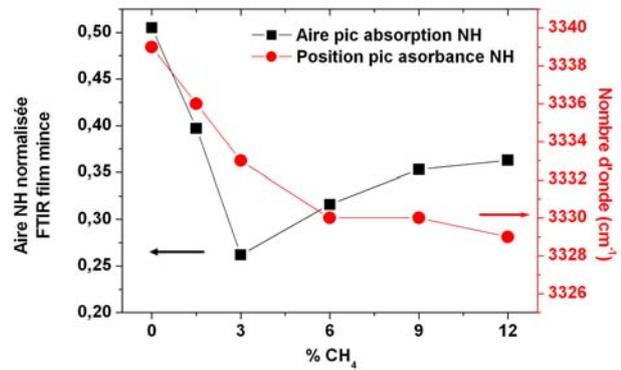


Figure V.21 : Aire des liaisons NH ($\approx 3340 \text{ cm}^{-1}$) des films et position du maximum d'absorption en fonction du taux de CH₄.

NH : La figure V.21 présente l'évolution de l'aire de la bande d'absorption attribuée à l'élongation de N-H centrée vers 3340 cm^{-1} . Une baisse prononcée est observée avec la hausse de CH₄ jusqu'à un minimum pour 3 % de CH₄. La densité de liaisons NH augmente ensuite plus légèrement pour les pourcentages supérieurs.

La fréquence du maximum d'absorption de la bande baisse légèrement avec la hausse du taux de CH₄, de 3340 cm^{-1} pour 0 % et se stabilise autour de 3330 cm^{-1} pour 6 %. Cela appuie l'hypothèse d'une densification des films [Dek10].

En conclusion, les spectres FTIR des films confirment que ceux-ci sont bien de type nitrure de silicium hydrogéné. La hausse du taux de CH₄ ne modifie pas radicalement la composition chimique des films. Cependant, une forte augmentation de la densité de liaisons Si-N est constatée. Un minimum de densité de NH et un maximum de CH_x est obtenu pour les films déposés dans des plasmas contenant 3 à 6 % de CH₄.

3.3 Vieillessement des échantillons, comportement vis-à-vis de l'oxydation

On a vu dans le chapitre précédent que la température de dépôt est un paramètre très important quant à la résistance à l'oxydation des films. Le dépôt synthétisé à 550 °C présente ainsi très peu de modifications après 6 mois de vieillissement à l'air. Pour cette série, tous les films étant déposés à 550 °C, on s'attend à ce qu'ils présentent un comportement équivalent.

Dans la gamme spectrale 400-1400 cm⁻¹ on observe en effet que peu de différences au cours du vieillissement. On note un faible déplacement du pic d'absorption vers les hautes énergies, surtout pour le spectre du film obtenu en mélange N₂/Ar/HMDSN (cf. figure V.22). Ceci peut être interprété par une augmentation du nombre des liaisons Si-OH dont la vibration est centrée vers 930-950 cm⁻¹. Une faible augmentation du signal associé à des liaisons Si-O est aussi visible par le déplacement vers les bas nombres d'onde du pic centré vers 480 cm⁻¹, ainsi que par le léger épaulement vers 1050 cm⁻¹ et 1170 cm⁻¹. Ces déplacements sont encore observables (très faiblement) pour 1.5 % CH₄ mais plus du tout pour les films synthétisés dans des mélanges plus riches en CH₄.

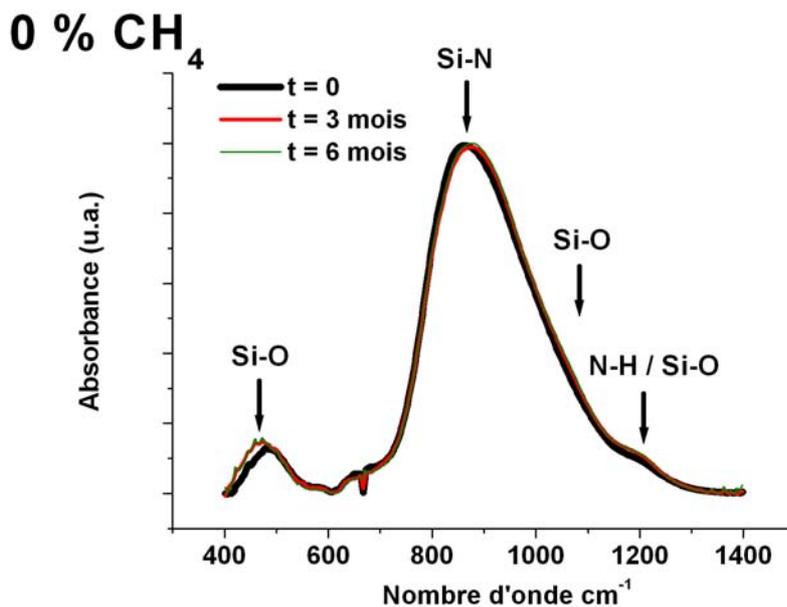


Figure V.22 : Spectre du film synthétisé dans un mélange composé de 0 % CH₄ en fonction du temps d'exposition à l'air.

Des modifications plus importantes apparaissent par contre dans la zone de 2000 à 2300 cm⁻¹ associée aux liaisons N_xSi-H et Si-C≡N.

Les spectres de cette zone pour les films élaborés dans des mélanges contenant 0, 1.5, 3 et 6 % CH₄ sont présentés dans la figure V.23. Une baisse de l'intensité d'absorption de la bande et un déplacement vers les hauts nombre d'onde sont observés pour les films élaborés dans un mélange avec un pourcentage de CH₄ inférieur à 3 %. Cette évolution est attribuée à la destruction préférentielle des liaisons de type N_xSi-H. La bande d'absorption, après 6 mois de vieillissement, est alors principalement due aux liaisons Si-C≡N plus stables.

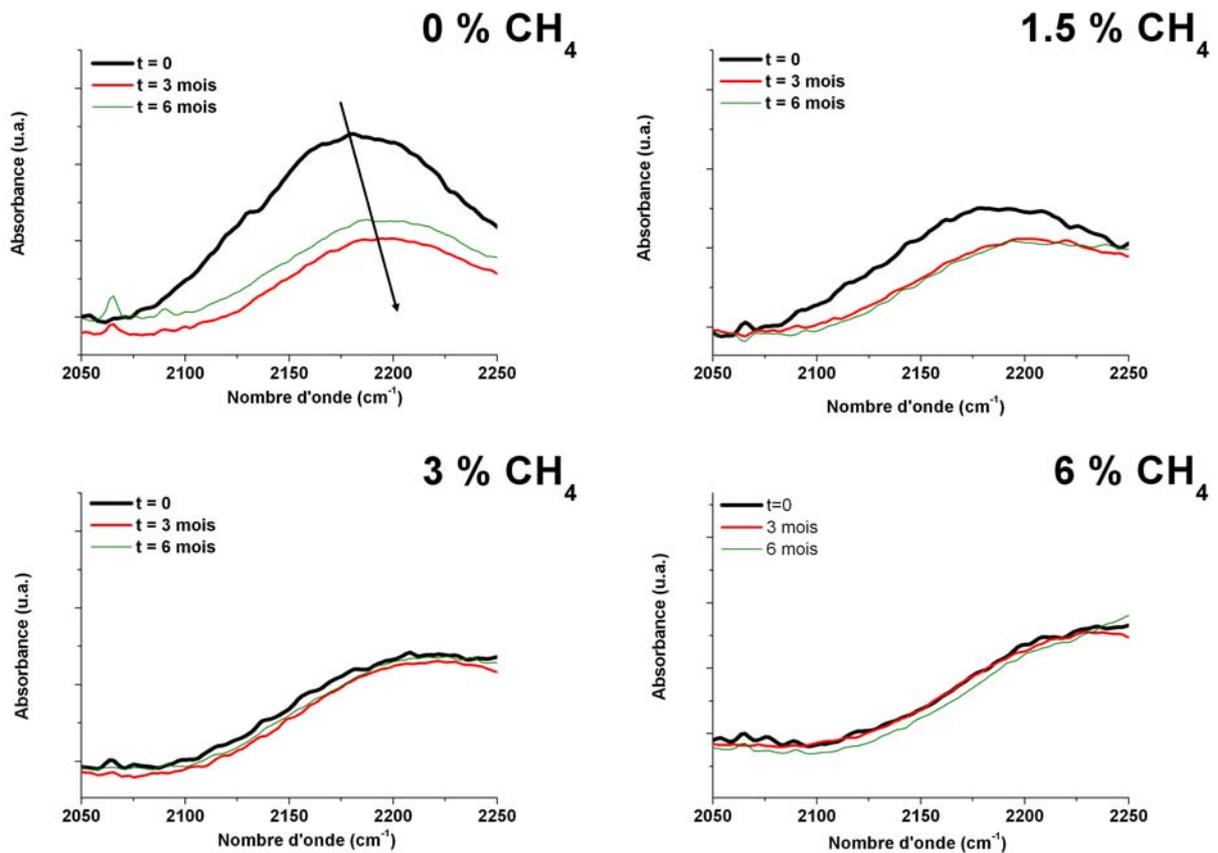


Figure V.23 : Spectres FTIR dans la zone 2050-2250 cm⁻¹ pour les films synthétisés à 0, 1.5, 3 et 6 % CH₄ en fonction du temps de vieillissement à l'air.

Ces modifications sont de moins en moins importantes à mesure que le pourcentage de CH₄ augmente, et sont indétectables pour des taux supérieurs à 3 %. Les spectres FTIR des films juste sortis du réacteur montrent que la hausse du taux de CH₄ entraîne une diminution du taux des liaisons N_xSi-H et une hausse des liaisons Si-C≡N dans les films. Comme les vibrations correspondant aux liaisons Si-N (450 et 860 cm⁻¹) ne semblent pas diminuer, les liaisons Si-O et Si-OH apparaissant sont très probablement dues à des réactions d'oxydation des liaisons Si-H.

Les modifications constatées dans la zone 2700-3600 cm⁻¹ confirment la formation de liaisons OH dans les films synthétisés avec peu de CH₄ (cf. figure V.24). L'augmentation de l'absorption du pic observé pour les films obtenus avec moins de 3 % CH₄ est attribuée aux liaisons Si-OH. Cette tendance est très dépendante du taux de CH₄ dans le mélange plasmagène. Elle est ainsi marquée pour le film obtenu sans CH₄, diminue avec la hausse du taux de CH₄ dans le mélange et devient indétectable au delà de 6 %.

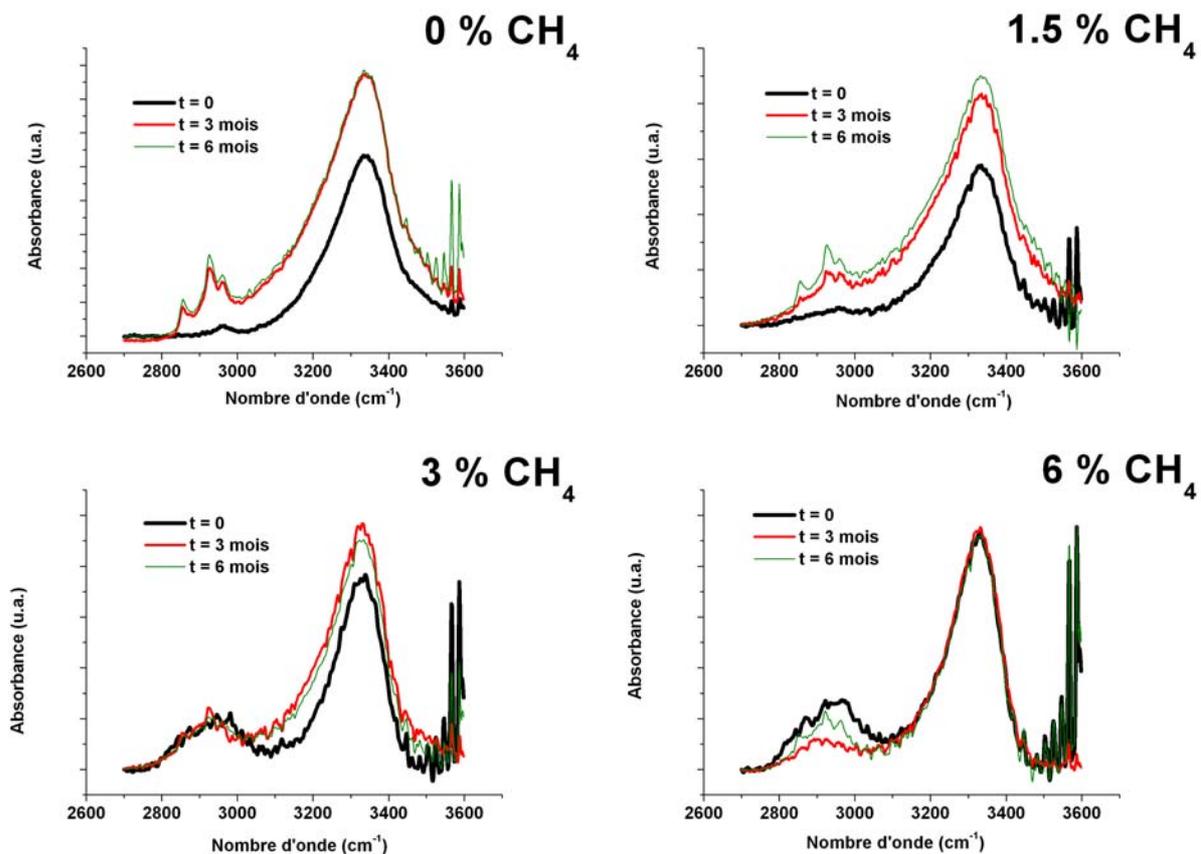


Figure V.24 : Spectres FTIR dans la zone 2700-3600 cm⁻¹ pour les films synthétisés à 0, 1.5, 3 et 6 % CH₄ en fonction du temps de vieillissement à l'air.

En conclusion, les films synthétisés dans les mélanges avec un pourcentage de CH₄ supérieur à 6 % présentent une excellente résistance à l'oxydation.

Cette résistance accrue est probablement due à deux effets. Tout d'abord, l'augmentation du pourcentage de CH₄ induit des films plus denses et moins rugueux. Cela limite la diffusion de l'eau et de l'oxygène et limite l'oxydation des films. Ensuite, la hausse du taux de CH₄ d'après les mesures FTIR entraîne une baisse des liaisons N_xSi-H du film. La diminution de la densité de ces liaisons qui s'oxydent rapidement (cf. figure V.23) accroît la stabilité des films dans le temps.

4 Propriétés optiques des films

Les propriétés optiques des films ont été mesurées par ellipsométrie spectroscopique et transmission UV-Visible.

L'ajustement des spectres ellipsométriques pour les films synthétisés avec ajout de CH₄ est bien meilleur que pour les films élaborés dans un mélange N₂/Ar/HMDSN. Cela est très probablement dû à l'amélioration de la structure des films. Le modèle de Tauc Lorenz, qui permet un bon ajustement aux données expérimentales, est ici préféré à celui de Cauchy car il permet une description plus complète des propriétés optiques des couches minces.

Les caractéristiques optiques obtenues par mesure de transmission UV-Visible sont également présentées et comparées.

4.1 Indice de réfraction

La hausse du taux de CH₄ influe sur l'indice du matériau principalement pour les faibles débits. La figure V.25 présente l'indice du matériau à 620 nm calculé d'après les mesures ellipsométriques et les mesures de transmission UV-Visible.

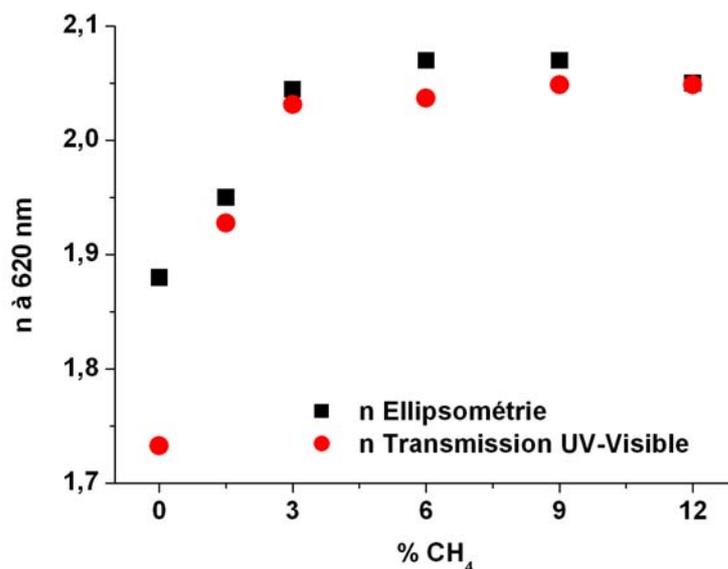


Figure V.25 : Indice de réfraction à 620 nm d'après les mesures ellipsométriques et de transmission UV-Visible.

Une forte hausse de l'indice est observée entre 0 et 3 % CH₄. L'indice atteint des valeurs de l'ordre de 2.00 à 2.05, proche des valeurs de Si₃N₄, et ne varie pas franchement pour

les taux de CH₄ supérieurs. Cette hausse de l'indice peut être principalement attribuée à la densification du film avec la hausse du taux de CH₄, comme le suggère les observations réalisées sur les films (MEB, FTIR).

4.2 Gap de Tauc

L'ajout de CH₄ a pour effet une augmentation du gap de Tauc des films de l'ordre de 4.3 eV à 4.7 eV pour 0 et 12 % CH₄ respectivement (cf. figure V.26). La valeur du gap est plus ou moins constante pour des pourcentages de CH₄ supérieurs à 3 %. Ces valeurs de gap sont proches de celles du nitrure de silicium.

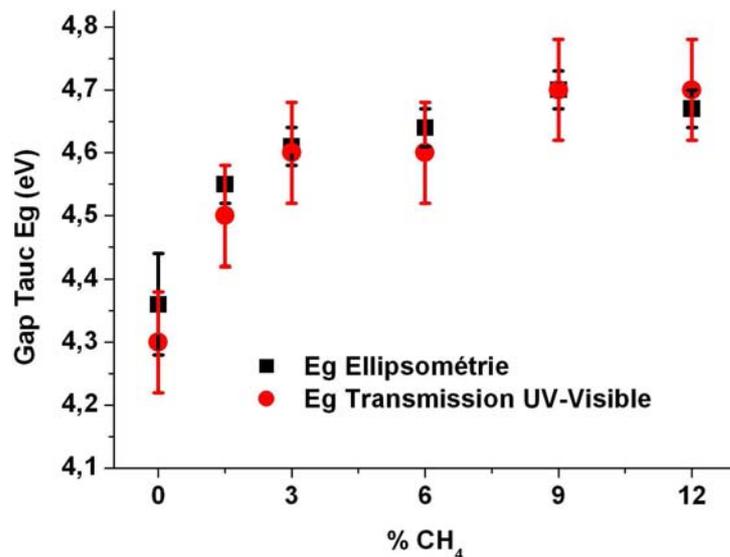


Figure V.26 : Gap de Tauc d'après les mesures ellipsométriques et de transmission UV-Visible.

L'évolution du gap ne peut être expliquée simplement par une évolution de la composition atomique des films. Cette augmentation n'est en effet ni reliée à la légère augmentation de liaisons Si-C, ni à la nature organique des films pas plus qu'à la teneur en oxygène. D'autres processus doivent donc être invoqués pour expliquer un tel comportement.

5 Conclusion

Les conséquences de l'ajout de CH₄ dans le plasma N₂/Ar/HMDSN pour une température de dépôt fixe (550 °C) ont été présentées dans ce chapitre.

Quel que soit le taux de CH₄ introduit, les films obtenus sont majoritairement composés de silicium et d'azote, avec un pourcentage de carbone toujours inférieur à 18 %. L'augmentation du taux de CH₄ dans le mélange entraîne une importante baisse de la densité en groupements NH des films, de même qu'une légère hausse du taux carbone. Cependant, même si une faible augmentation des liaisons Si-C est constatée, le carbone s'intègre peu au réseau de nitrure de silicium et se trouve principalement sous forme de groupements organiques. Les films sont du type SiN_x:H ce qui est en accord avec leurs propriétés optiques qui montrent des indices et des gaps proches de ceux du nitrure de silicium.

Le principal effet de l'ajout de CH₄ sur les couches minces consiste en une très importante modification de leur structure. L'augmentation du taux de CH₄ de 0 à 6 % résulte dans une densification des films ainsi qu'une importante diminution de l'épaisseur et de la rugosité. Des effets de gravure plus importante peuvent être invoqués due à la plus forte densité d'hydrogène introduit dans la décharge. Une importante baisse du taux d'oxygène à la surface des films est mesurée, très probablement liée à ces modifications structurelles. De la même façon, le comportement vis-à-vis de l'oxydation montre que les films ont une bonne stabilité dans le temps, significativement améliorées par l'ajout de CH₄.

L'ajout de CH₄ (en faible pourcentage) permet d'autre part de faire varier les propriétés optiques des couches minces. Une hausse de l'indice, attribuée à la densification du film, ainsi qu'une augmentation du gap de Tauc de 4.3 à 4.7 eV sont mesurées. Néanmoins, la composition chimique et les propriétés optiques des films varient relativement peu avec la hausse du taux de CH₄.

Les observations de la phase plasma, au contraire, mettent en avant une forte croissance des espèces carbonées provoquée par l'ajout de CH₄. Une très importante augmentation de l'émission de CN et de la densité de HCN et C₂H₂ est ainsi observée. Ces résultats contrastent avec les faibles variations du taux de carbone mesuré dans les films. Cela tend à montrer qu'une grande partie du carbone ajouté via l'augmentation du taux de CH₄ se recombine pour former ces espèces volatiles et n'est pas incorporé au film.

Chapitre VI – Synthèse de films minces dans le mélange H₂/N₂/Ar/HMDSN

L'ajout de CH₄ dans le mélange N₂/Ar/HMDSN ne permet pas d'augmenter très significativement le taux de carbone dans les films comme le montre les résultats du chapitre V. Il semble d'après les observations spectroscopiques du plasma que les espèces carbonées ajoutées en phase gazeuse réagissent préférentiellement avec l'azote pour former des espèces volatiles telles que CN et HCN. Le carbone est alors peu incorporé au film (< 18 % atomique). Par ailleurs, il se trouve principalement sous la forme de groupements CH_x.

Les caractéristiques des films peuvent être modifiées par la hausse de la température d'élaboration et/ou l'ajout de CH₄ mais les films synthétisés restent de type SiN_x:H et les propriétés optiques ne sont pas modifiées de façon très importante.

Afin de profiter des possibilités des larges variations des propriétés optiques des matériaux SiC_xN_y, il est intéressant de jouer sur la densité des liaisons Si-C des films. Ces liaisons sont présentes dans HMDSN, mais l'utilisation d'un plasma majoritairement composé de N₂ aboutit à des films de type nitrure de silicium dans lesquels le carbone est peu lié au silicium. Afin d'augmenter le taux de carbone des films, et de favoriser la croissance d'un film ternaire dans lequel Si est lié à N et à C, une dilution dans H₂ comme gaz réactif à la place de N₂ semble intéressante. En ajoutant N₂ à ce mélange on peut penser moduler le taux de carbone des films en jouant sur les recombinaisons de C et de N sous forme de produits volatils.

L'étude de l'utilisation d'un mélange H₂/N₂/Ar/HMDSN est également motivée par la littérature concernant la synthèse de SiCN. La difficulté d'incorporation du carbone dans les films sous forme SiC a déjà été soulignée par quelques auteurs utilisant des plasmas à base de SiH₄ et NH₃ [Chen05b]. D'autres auteurs [Wu00b] ont par ailleurs mis en avant la nécessité d'ajouter H₂ au mélange gazeux CH₄/SiH₄/N₂ afin d'incorporer du carbone dans les films.

Enfin, *Wrobel et al* ont montré la possibilité de former des films de SiC_xN_y dans un plasma micro-onde H₂ de diffusion à partir de différents précurseurs organosiliciés [Wro03][Wro07][Wro07a][Wro09].

Afin d'étudier l'impact de H₂ et N₂ dans le mélange plasmagène, une série de dépôts a été réalisée dans un mélange composé de H₂, N₂, Ar et HMDSN et en faisant varier le rapport N₂/H₂. Le mélange gazeux utilisé est composé d'HMDSN (0.5sccm), Ar (15 sccm), et un débit (H₂+N₂) maintenu constant (50 sccm). Les modifications de la morphologie, composition et propriétés optiques des films sont étudiées en fonction du rapport $X=[N_2]/([H_2]+[N_2])$ qui varie entre 0 et 1. Les conditions expérimentales employées sont résumées dans le tableau VI.1

Mélange gazeux	H ₂ +N ₂ +Ar+HMDSN
[H ₂] : [N ₂] : [Ar] : [HMDSN] (sccm)	50-0 : 0-50 : 15 : 0.5
$X= [N_2]/([H_2]+[N_2])$	0 ; 0.05 ; 0.1 ; 0.5 ; 1
Débit total de gaz	65 sccm
Pression	25 mbar
Puissance micro-onde	600 W
Température du substrat	400 °C
Durée de dépôt	60 minutes

Tableau VI.1 : Conditions expérimentales utilisées pour le dépôt de films dans le mélange H₂/N₂/Ar/HMDSN.

Dans la suite du paragraphe les résultats seront commentés en fonction de ce paramètre X. Cinq dépôts ont été réalisés avec des ratios X=0 (mélange H₂/Ar/HMDSN), 0.05, 0.1, 0.5 et 1 (mélange N₂/Ar/HMDSN). On s'intéresse principalement à l'impact de l'ajout de faibles taux de N₂ dans un mélange majoritairement composé de H₂.

1 Caractérisation du plasma

1.1 Spectroscopie optique d'émission

Les spectres des plasmas contenant H₂/N₂/Ar/HMDSN, par rapport aux plasmas N₂/Ar/HMDSN, présentent des raies caractéristiques de H₂ entre 570 et 640 nm. L'intensité d'émission de cette espèce est mesurée via la raie à 581.3 nm.

Le remplacement progressif de H₂ par N₂ dans le plasma entraîne de très importantes modifications :

- Le plasma a tendance à être plus proche du porte substrat pour les mélanges riches en H₂. Cet effet s'avère sensiblement équivalent à la modification de la position du plasma dans le mélange N₂/Ar/HMDSN avec l'ajout de CH₄ (cf. chapitre V). La position du plasma dans la décharge semble donc liée à la présence d'hydrogène dans la décharge.

- Par ailleurs, le spectre d'émission est très fortement modifié par l'ajout d'une petite quantité de N₂ dans le mélange H₂/Ar/HMDSN comme le montre la figure VI.1.

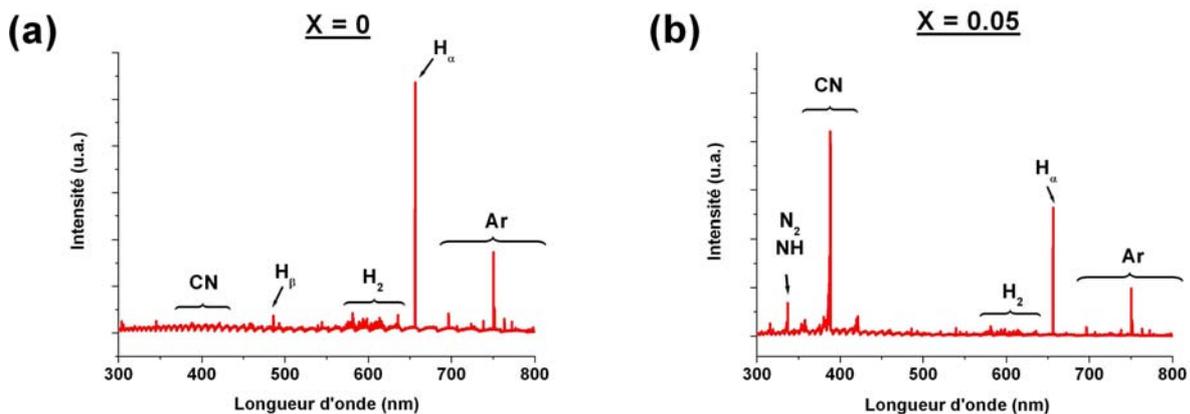


Figure VI.1 : Spectre d'émission d'un plasma pour X=0 (a) et X=0.05 (b).

X=0 : Le spectre d'émission du plasma H₂/Ar/HMDSN (cf. figure VI.1 (a)) est dominé par la raie H_α.

X=0.05 : L'ajout d'une petite quantité de N₂ dans la décharge entraîne l'apparition de bandes de N₂. La conséquence la plus évidente de l'ajout de N₂ dans le plasma concerne la considérable augmentation de CN qui est l'émission la plus intense du spectre (cf. figure VI.1 (b)), et ce dès X=0.05.

L'évolution de l'intensité d'émission en fonction de X montre différentes tendances selon l'espèce concernée :

- L'émission de H₂ (581.3 nm), H_α (656.3nm) et Ar I (750.4 nm) (cf. figure VI.2) baisse fortement avec l'ajout d'une faible quantité de N₂ (principalement entre X=0 et X=0.05). Une décroissance linéaire est ensuite observée avec l'augmentation du paramètre X.

La quantité d'argon étant identique pour les différents plasmas, et les énergies d'excitation de ces trois espèces étant sensiblement du même ordre de grandeur (Ar = 13.48 eV, H_α = 12.1 eV, H₂ = 15 eV [Sue06]), cette évolution est vraisemblablement le reflet d'une modification de la population électronique due à l'ajout de N₂ dans la décharge.

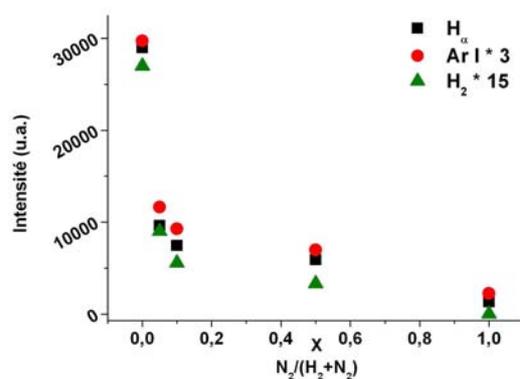


Figure VI.2 : Evolution de l'émission de H₂ (581.3 nm), H_α (656.3 nm) et Ar (750.4 nm) en fonction de X.

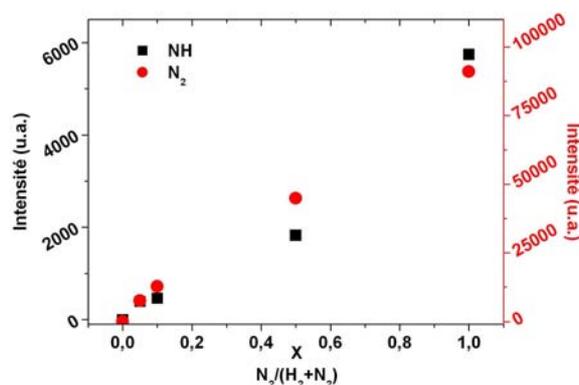


Figure VI.3 : Evolution de l'émission de NH (336.0 nm) et N₂ (337.1 nm) en fonction de X.

- L'émission de N₂ 2nd positif (337.1 nm) et de NH (336.0 nm) croît de façon quasi linéaire de X=0 à X=1 (cf. figure VI.3). Ces variations sont donc directement reliées à la densité de N₂ dans le plasma. Cette dépendance de l'émission de NH en fonction du taux d'azote semble indiquer que cette espèce est principalement créée à partir de réactions de recombinaison entre l'hydrogène provenant de la dissociation des radicaux CH_x de HMDSN et de N₂ ajouté au mélange.

- CN, qui apparaît comme la principale espèce émissive des plasmas avec N₂, présente par contre une évolution singulière en fonction de X (figure VI.4). Cette émission est extrêmement faible dans un plasma H₂/Ar/HMDSN en raison de la faible densité d'azote dans le réacteur (provenant uniquement de HMDSN).

L'ajout d'une petite quantité de N₂ dans le mélange réactionnel entraîne la forte augmentation de l'émission de CN. Les réactions les plus probables impliquent les espèces carbonées provenant de HMDSN et l'azote du mélange réactif, principalement par des réactions entre des radicaux CH_x et l'azote atomique. Une augmentation supplémentaire du taux de N₂ tend à faire baisser l'intensité de CN(B) jusqu'à X=0.5. Cette intensité augmente ensuite pour un plasma N₂/Ar/HMDSN (X=1).

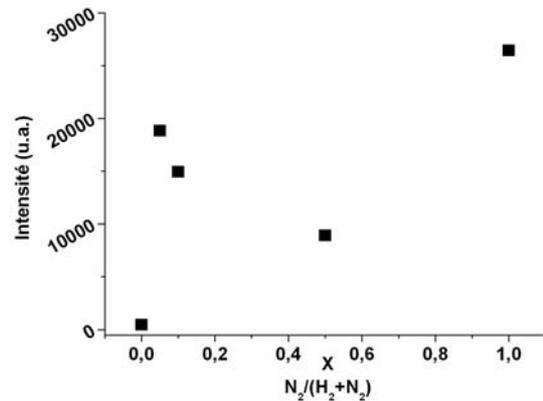


Figure VI.4 : Intensité d'émission de CN(B) proche du porte substrat en fonction de X.

1.2 Spectroscopie d'absorption IR

Les observations FTIR du plasma montrent que la dissociation de HMDSN n'est pas modifiée de manière significative par le mélange gazeux employé. Celui-ci est efficacement dissocié et, comme dans les expériences précédentes, seules des traces des absorptions caractéristiques de HMDSN (< 5 %) sont encore observées 15 minutes après amorçage du plasma.

Les seules molécules détectées sont HCN, C₂H₂ et CH₄. L'aire des raies caractéristiques de ces espèces en fonction de X est présentée sur la figure VI.5. Pour X=0, de fortes densités de CH₄ et C₂H₂ sont détectées alors que HCN n'est pas observable. La densité de HCN augmente de façon très importante avec le remplacement de 5 % d'H₂ par N₂ (X=0.05), alors que la densité de CH₄ et C₂H₂ diminue. L'augmentation du taux de N₂ dans la décharge entraîne une baisse continue de la densité de CH₄ et C₂H₂ alors que celle de HCN atteint un maximum pour X=0.1, puis baisse ensuite pour les plus hauts taux de N₂ injectés.

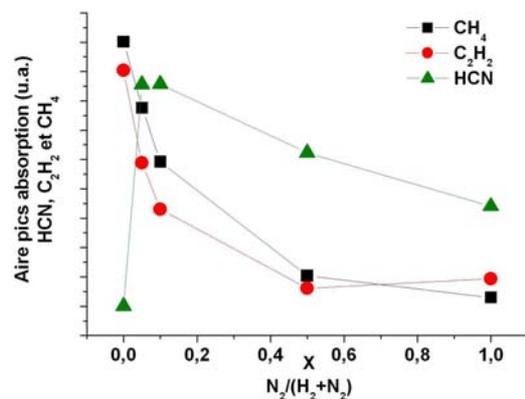


Figure VI.5 : Aire des pics d'absorption IR de HCN, C₂H₂ et CH₄ en fonction de X.

2 Morphologie et structure des films

Les micrographies MEB des coupes des films sont présentées dans la figure VI.6. Le film synthétisé pour X=1 présente une structure dense alors que le film obtenu pour X=0 a une organisation caractéristique des films élaborés en mélange N₂/Ar/HMDSN. Entre ces deux extrêmes, les films semblent assez denses et aucune structure n'est clairement identifiable.

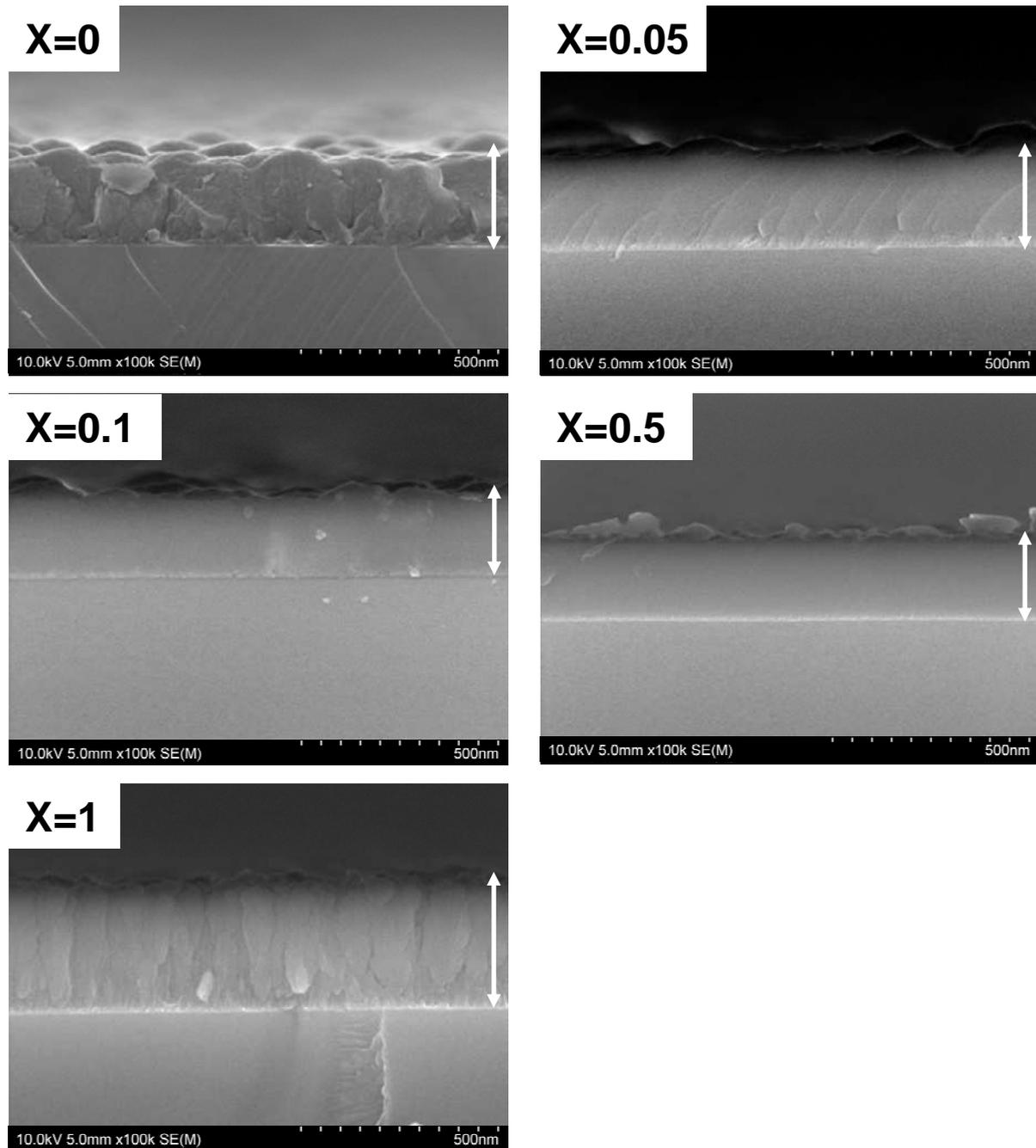


Figure VI.6 : Micrographies obtenues par MEB de la coupe transversale des films minces obtenus pour X=0, 0.05, 0.1, 0.5, 1.

Les micrographies de la figure VI.7 mettent en évidence les fortes modifications de la structure de la surface des films.

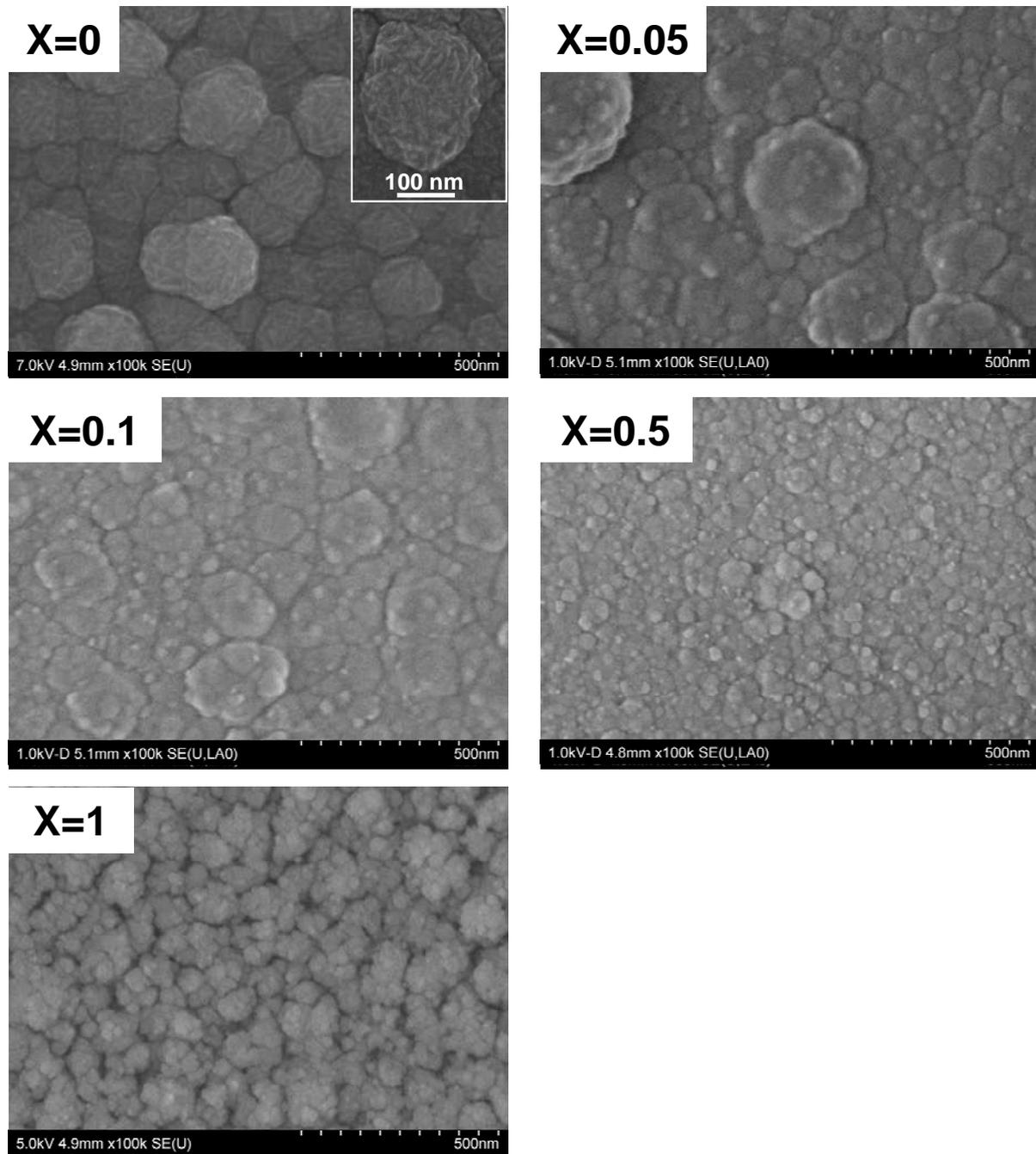


Figure VI.7 : Micrographies obtenues par MEB de la surface des films minces obtenus pour X=0, 0.05, 0.1, 0.5, 1.

La surface du film élaboré pour X=0 est constituée de particules de quelques centaines de nanomètres de diamètre assemblées de façon compacte. Les images hautement résolues de ce film montrent des structures allongées en forme d'aiguilles incluses dans ces

particules (cf. encart de la figure VI.7). Le film synthétisé pour X=1 présente, quant à lui, la structure caractéristique des films élaborés dans le mélange N₂/Ar/HMDSN, composés de particules faiblement liées entre elles, avec une large proportion de vide (cf. chapitre IV). La dimension des particules diminue clairement avec l'ajout de N₂ dans le mélange de X=0 à X=0.5 (cf. figure VI.7).

L'évolution de l'épaisseur du film en fonction de X est tracée sur la figure VI.8 (a). Les mesures d'après les observations MEB et les analyses ellipsométriques montrent un très bon accord. L'épaisseur de la couche de rugosité déterminée par ellipsométrie évolue de la même façon que l'épaisseur du film (cf. figure VI.8 (b)).

Les films synthétisés dans un plasma contenant H₂ (0 ≤ X ≤ 0.5) ont une épaisseur qui varie entre 200 et 250 nm alors que celui élaboré dans le mélange N₂/Ar/HMDSN (X=1) est nettement plus épais avec une épaisseur de l'ordre de 350 nm.

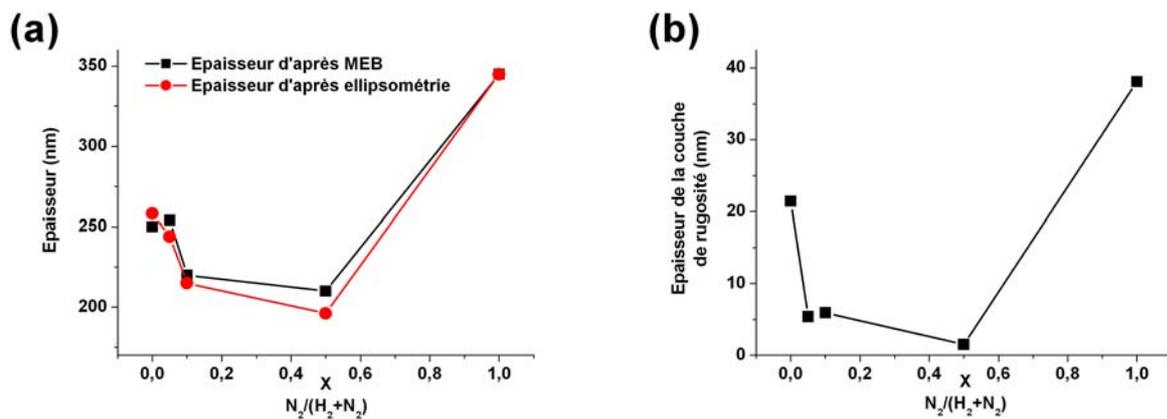


Figure VI.8 : Epaisseur des films (a) et de la couche de rugosité (b) en fonction de X.

Les films synthétisés dans un mélange avec H₂ et N₂ (X=0.05, 0.1 et 0.5) sont beaucoup plus lisses que ceux obtenus pour X=1 ou X=0.

La plus grande densité et la plus faible rugosité des films élaborés dans les mélanges avec H₂ rappellent les observations faites avec l'ajout de CH₄ dans le mélange N₂/Ar/HMDSN (cf. chapitre V). Il semble donc que l'hydrogène joue un rôle majeur dans l'évolution de la morphologie et de l'état de surface des films.

3 Composition atomique et chimique des films

3.1 Analyses XPS

Les résultats des analyses XPS présentés ci-après ont été obtenus après 300 secondes d'abrasion ionique des films. Cela permet d'éliminer les premières couches de la surface de l'échantillon, les plus exposées à des modifications postérieures au dépôt. La composition mesurée est donc plus représentative du matériau déposé.

3.1.1 Composition globale

La composition atomique en Si, C, N et O des films est présentée sur la figure VI.9. Le taux d'oxygène dans les films est faible et tourne autour de 5 % pour les films synthétisés dans un mélange avec H₂ ($X < 1$). En revanche, le film obtenu pour $X=1$ présente un pourcentage d'oxygène très important de l'ordre de 23 %.

La teneur en Si change peu en fonction du mélange gazeux utilisé, variant entre 38 % pour $X=0$ (H₂/Ar/HMDSN) et 31% pour $X=1$ (N₂/Ar/HMDSN). En revanche, les taux de C et de N du film sont très fortement modifiés en fonction du mélange plasmagène.

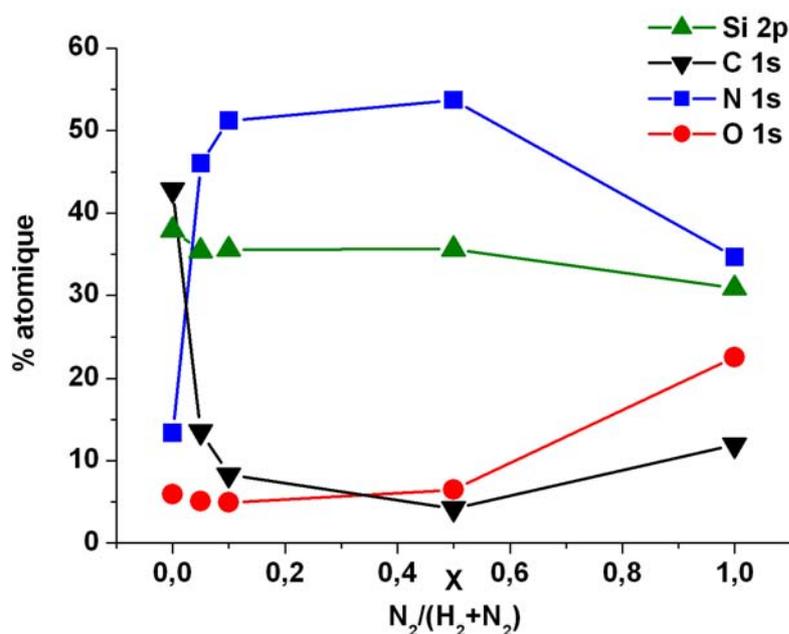


Figure VI.9 : Composition atomique des films mesurée par XPS en fonction de X.

Mélange H₂/Ar/HMDSN

Le film élaboré pour X=0 présente ainsi une très forte teneur en C avec un pourcentage atomique supérieur à 43 % et un taux de N de 14 %. L'utilisation d'un mélange H₂/Ar/HMDSN permet donc de synthétiser des couches avec un fort pourcentage de carbone et de silicium.

Mélange H₂/N₂/Ar/HMDSN

L'adjonction de 5 % de N₂ (X=0.05) au plasma change radicalement la composition du film. Une très forte augmentation du taux de N de 14 à 46 % et une baisse de 43 à 14% de C est constatée. Le film est alors principalement composé de silicium et d'azote.

Ces fortes variations tranchent avec le pourcentage de Si qui ne varie que légèrement. Ce passage abrupt d'un matériau majoritairement composé de Si et C à un matériau dont les deux principaux éléments sont Si et N avec l'ajout de N₂ dans le mélange plasmagène a également été noté par certains auteurs avec l'ajout de 5 % de NH₃ dans un mélange SiH₄/CH₄/H₂ [Che05b].

L'augmentation du rapport $[N_2]/([H_2]+[N_2])$ de X=0.05 à X=0.5 entraîne des variations plus limitées. La composition en C et N présente des extrema pour un ratio X=0.5. Au-delà, le taux de C augmente légèrement alors que celui de N diminue de manière plus importante pour le film obtenu dans le mélange correspondant à X=0.

3.1.2 Environnement chimique

L'arrangement atomique local est également largement modifié par l'ajout d'une petite quantité de N₂ dans le mélange H₂/Ar/HMDSN. Cela se retrouve dans les spectres XPS à haute résolution. Les spectres N1s des films sont principalement décomposables en une seule composante correspondant aux liaisons N-Si. Ainsi, quel que soit le taux de N dans les films celui-ci est très majoritairement lié à Si (> 90 % des atomes de N), et ce quel que soit la composition du mélange gazeux.

De très importantes modifications des liaisons atomiques concernant C et Si sont par contre observées avec l'ajout de N₂ dans le mélange gazeux. Ceci est présenté dans la figure VI.10 qui montre les spectres XPS de C1s et Si2p pour les films synthétisés avec X=0 et X=0.05 et leur décomposition

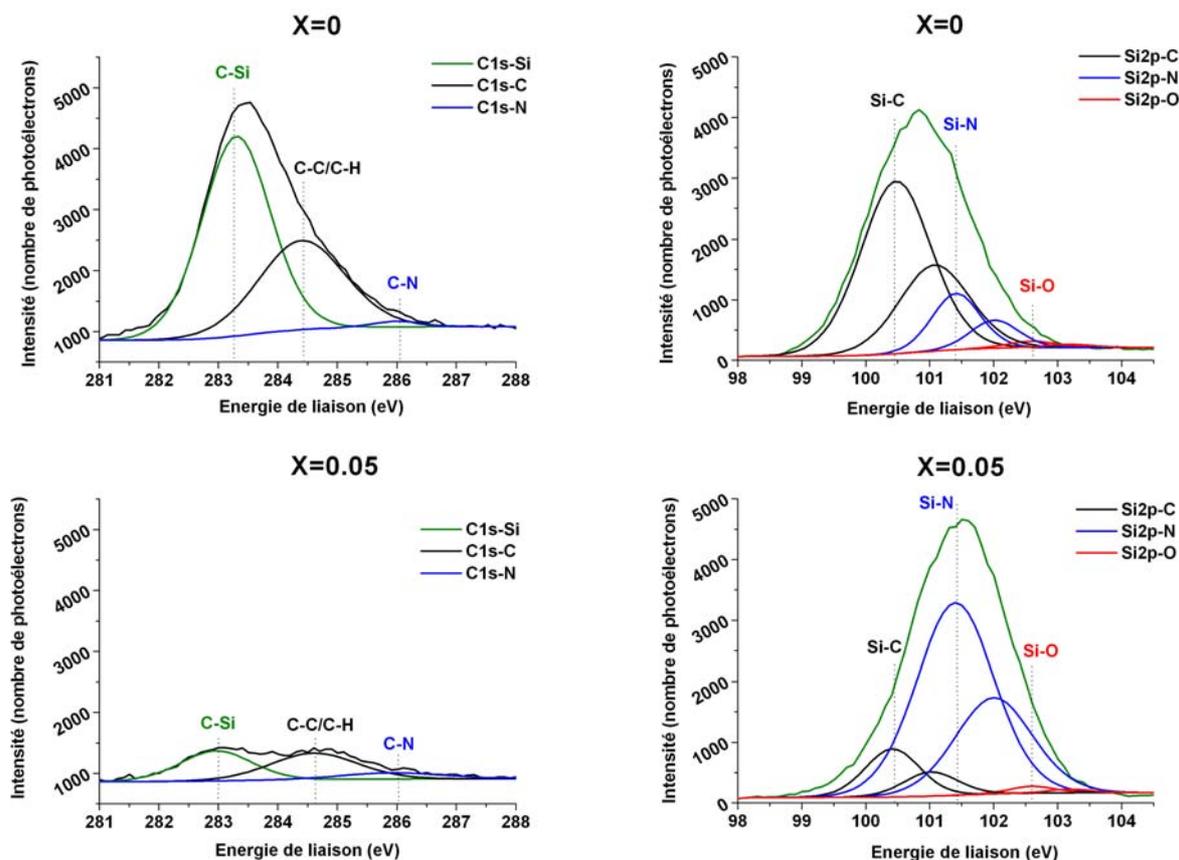


Figure VI.10 : Décomposition des spectres de zone XPS de C1s et Si2p pour X=0 et X=0.05.

Spectre C1s

La baisse importante du signal de C1s entre X=0 et X=0.05 (les spectres sont à la même échelle) est bien visible dans la figure VI.10. Les deux principales contributions des spectres XPS sont attribuées à C1s-Si, C1s-C/C1s-H. Une très importante baisse, plus marquée pour C1s-Si est observée avec l'ajout de N₂.

Spectre Si2p

Les spectres de Si2p pour X=0 et X=0.05 présentés dans la figure VI.10 illustrent bien la modification des liaisons établies par le silicium avec l'ajout de N₂ dans le mélange H₂/Ar/HMDSN. Ces spectres sont décomposés avec 3 contributions attribuées à Si2p-C, Si2p-N et Si2p-O (6 composantes). Aucun film ne présente de contribution significative aux alentours de 99-100 eV caractéristique des liaisons Si-H/Si-Si [Che05b]. La densité de ces liaisons dans les films est donc considérée comme très faible.

La décomposition montre le passage d'un film majoritairement composé de SiC à un film de type SiN de X=0 à X=0.05 (cf. figure VI.10).

La figure VI.11 présente le pourcentage atomique des contributions C1s-Si, C1s-C/C1s-H et Si2p-N rapporté à la composition totale. Leurs évolutions en fonction de X permettent de distinguer trois types de films :

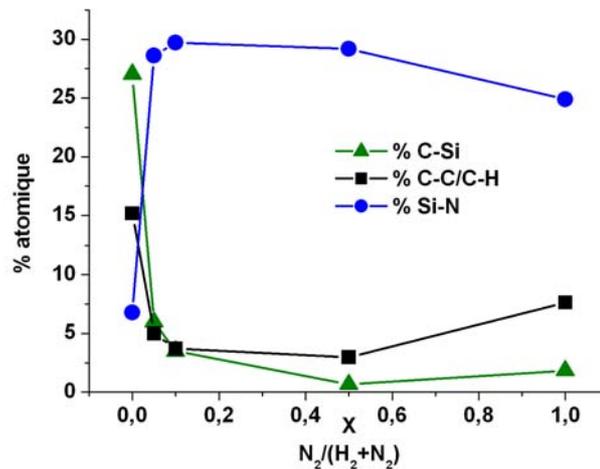


Figure VI.11 : Pourcentages de Si-N, C-Si, C-C/C-H rapportés à la composition totale en fonction de X.

Film synthétisé dans un plasma H₂/Ar/HMDSN (X=0)

Le film synthétisé dans le mélange H₂/Ar/HMDSN présente un pourcentage de C1s-Si de 27 % et de Si2p-N de 7 %. Le carbone sous la forme C-C/C-H est aussi présent à hauteur de 15 %.

Ce film est donc majoritairement de type SiC_x:H avec une petite contribution des liaisons Si-N.

Films synthétisés dans un plasma H₂/N₂/Ar/HMDSN (X=0.05 à 0.5)

L'ajout d'une faible quantité de N₂ (< 5 % débit total) dans le mélange gazeux entraîne le passage d'un film de type SiC à un type SiN (cf. figure VI.11). Le taux de C1s-Si passe ainsi de 27 à 6 % alors que celui de Si2p-N augmente de 7 à 30 % entre X=0 et X=0.05. La part de carbone sous forme C-C/C-H baisse de la même manière que le taux de C-Si.

La hausse supplémentaire du taux de N₂ dans le plasma (X=0.05 à 0.5) a un impact plus limité sur la composition. Les films synthétisés dans un plasma pour X=0.05 à 0.5 sont du type SiN_x:H avec une faible proportion de carbone sous la forme C-C/C-H et C-Si. Les liaisons C-Si baissent de façon continue pour atteindre des concentrations négligeables pour X=0.5.

Film synthétisé dans un plasma N₂/Ar/HMDSN (X=1)

Ce film présente une légère baisse de la composante Si_{2p}-N et une augmentation significative des liaisons C-C/C-H par rapport aux films obtenus avec H₂. Cela peut être expliqué par une augmentation du taux d'hydrogène dans les films, notamment sous forme de groupements organiques et NH, ainsi que de l'oxygène qui a tendance à se lier avec le silicium (cf. figure VI.12). Comme on le verra plus loin, les mesures FTIR confirment cette hypothèse.

Liaisons chimiques établies par Si

La décomposition des spectres XPS montre le rôle prépondérant de l'azote dans les films. Quel que soit le mélange gazeux, N est très majoritairement lié à Si (90 % de N) et très peu à C. La densité des liaisons C-N est faible dans l'ensemble des films.

La décomposition du pic de photoélectrons issus de Si_{2p} (cf. figure VI.12) montre que dans le cas de X=0 (H₂/Ar/HMDSN), Si est majoritairement lié à C (80%) et de façon moins importante à N (18%). L'ajout d'une petite quantité de N₂ dans le plasma (X=0.05) modifie fondamentalement les liaisons atomiques établies par Si et aboutit à une inversion de ces proportions.

Le film formé dans un plasma sans N₂ (X=0) est de type SiC_x:H, C étant en concentration plus importante que N dans HMDSN. En présence de N₂ dans la décharge, Si se lie préférentiellement avec N pour donner un dépôt de type SiN_x:H.

L'ajout d'une faible quantité de N₂ dans la décharge (inférieure à 5%) conduit ainsi au remplacement des liaisons Si-C du film par des liaisons Si-N.

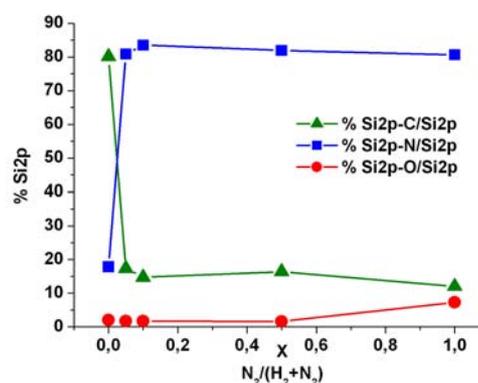


Figure VI.12 : Pourcentages de Si-C, Si-N, Si-O rapportés à l'aire du pic de Si_{2p}.

En conclusion, le changement de composition des films est abrupt avec l'ajout de N₂ passant d'un film de type SiC_x:H (X=0) à un film de type SiN_x:H (X=0.05). Néanmoins, la variation de X entre 0 et 0.5 permet de moduler les taux de liaisons C-Si et Si-N du film de 27% à moins de 1% et de 7% à 30 % respectivement (figure VI.11). On peut ainsi contrôler le taux de C et favoriser certaines liaisons chimiques du film par l'ajout de N₂ dans le plasma H₂/Ar/HMDSN.

3.2 Analyse FTIR des films

Les spectres d'absorbance IR normalisés à l'épaisseur confirment les différences majeures de composition entre les films synthétisés dans le mélange H₂/Ar/HMDN (X=0), le mélange N₂/H₂/Ar/HMDN (X=0.05 à 0.5) et le mélange N₂/Ar/HMDN (X=1). La figure VI.13 présente le spectre des films obtenus pour X=0, X=0.05 et X=1. L'absorbance dans la gamme spectrale 2700-3700 cm⁻¹ a été multipliée par 10 pour une meilleure lisibilité.

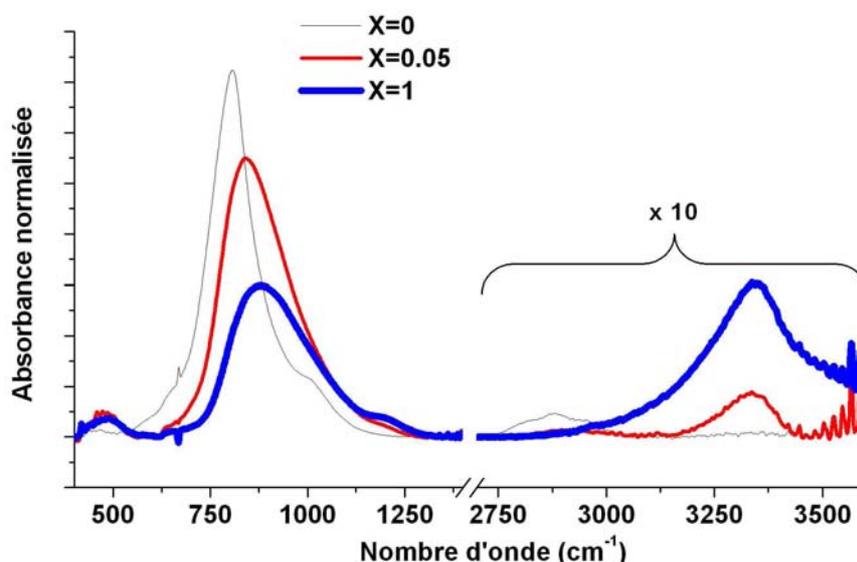


Figure VI.13 : Spectres d'absorption IR normalisés à l'épaisseur pour X=0, X=0.05 et X=1.

Le spectre du film obtenu pour X=0 se distingue fortement de celui des autres films. Il présente un pic d'absorption centré sur 805 cm⁻¹ alors que les films élaborés dans un mélange gazeux avec N₂ montrent une large bande d'absorption centrée entre 840 et 880 cm⁻¹. En outre, il présente un large massif entre 2800 et 3000 cm⁻¹ et une très faible absorption entre 3000 et 3700 cm⁻¹.

Dans la suite, on commente les spectres FTIR des deux types de films obtenus, celui dans le mélange H₂/Ar/HMDSN (X=0) et ceux élaborés dans un mélange contenant N₂ (X>0).

3.2.1 Description des spectres FTIR des films

Film synthétisé dans le mélange H₂/Ar/HMDSN (X=0)

Une caractéristique du spectre du film obtenu pour X=0 est la très faible absorption des liaisons NH (1180 et 3350 cm⁻¹) ainsi que l'absorption significative des liaisons CH_x (cf. figure VI.13).

Gamme spectrale 400-1400 cm⁻¹

Afin de déterminer la composition chimique du film, une décomposition du spectre d'absorbance dans la zone 400-1400 cm⁻¹ est réalisée. Un excellent résultat est obtenu en utilisant 4 gaussiennes centrées vers 700, 805, 900 et 1000 cm⁻¹ (cf. figure VI.14).

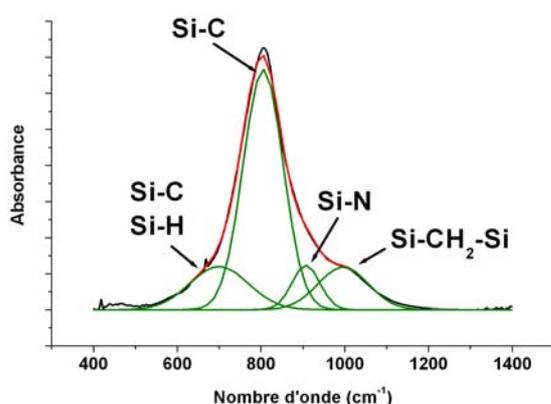


Figure VI.14 : Décomposition du spectre FTIR dans la zone 400-1400 cm⁻¹ pour le film élaboré à X=0.

Energie de vibration (cm ⁻¹)	Liaison
695-705	Si-C/Si-H
805	Si-C
895-910	Si-N
995-1010	Si-CH ₂ -Si

Tableau VI.2: Energies de vibration et assignation des bandes d'absorptions dans la zone 400-1400 cm⁻¹ pour le film élaboré avec X=0.

L'assignation des différentes bandes est la suivante :

- Le large pic vers 700 cm⁻¹ peut être attribué à des vibrations d'élongation de Si-C [Gio97][Tra05][Sta04][Sou06] et/ou de Si-H [Sta04][Sou06][Gio97]. La principale contribution à ce pic large doit toutefois provenir des liaisons Si-C puisque les liaisons Si-H ne sont pas détectées par XPS.

- La bande d'absorption centrée à 805 cm⁻¹ peut être assignée sans ambiguïté à une vibration d'élongation de Si-C [Wro00][Gio97][Sou06a][Tho01][Kim97].

- Le faible pic d'absorption vers 900 cm⁻¹ est probablement dû à des vibrations d'élongation de Si-N [Afa04][Bla06d] ou Si-H [Sou06].

- La bande d'absorption centrée sur 1000 cm⁻¹ est dans la littérature généralement attribuée à un balancement de CH₂ dans Si-CH₂-Si [Wro00][Tra05][Kim99][Kim97][Vas06] ou Si-(CH₂)_n-Si [Sou06a]. Une contribution de Si-CH₃ est également indiquée par certains auteurs dans cette zone vers 970-1000 cm⁻¹ [Kim97][Sou06b][Tho01]. L'absence totale d'absorption vers 1260 cm⁻¹ (déformation de CH₃ dans Si-CH₃) dans ce spectre permet de penser que la bande centrée vers 1000 cm⁻¹ est plus probablement due à des vibrations de Si-CH₂-Si.

Gamme spectrale 2700-3700 cm⁻¹

La décomposition de la bande d'élongation des CH_x entre 2800 et 3100 cm⁻¹ (cf. figure VI.15) semble indiquer la prédominance des groupes CH₂ parmi les groupements CH_x du film. La décomposition présentée figure VI.16 est obtenue avec 4 contributions attribuées à des vibrations de CH₂ et CH₃ en configuration sp³ (cf. tableau VI.3).

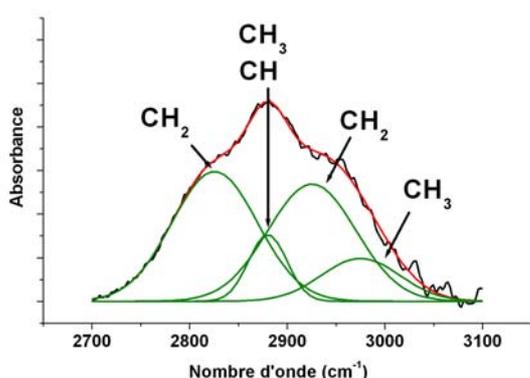


Figure VI.15 : Décomposition du spectre FTIR dans la zone 2700-3100 cm⁻¹ pour le film élaboré à X=0.

Energie de vibration (cm ⁻¹)	Configuration de la liaison CH _x
2830	sp ³ CH ₂ symétrique
2880	sp ³ CH ₃ symétrique sp ³ CH
2925	sp ³ CH ₂ asymétrique
2970	sp ³ CH ₃ asymétrique

Tableau VI.3 : Contributions des modes d'élongations de CH_x dans la zone 2700-3100 cm⁻¹.

[Pei07][Tom04][Sou06b][Par92] [Gou04]

D'après les décompositions du spectre dans la gamme spectrale 400-1400 cm⁻¹ et 2700-3100 cm⁻¹, nous pouvons raisonnablement conclure que les groupements organiques sont principalement sous la forme de CH₂ sp³ dans les films. Cette prédominance des liaisons CH₂ a également été observée par des auteurs travaillant sur la synthèse de films de SiC_x:H à partir d'organosiliciés [Wro00][Tho03].

Film synthétisé dans un mélange contenant N₂ (X>0)

Gamme spectrale 400-1400 cm⁻¹

Le spectre des films obtenus avec N₂ dans le mélange gazeux (X>0) est caractéristique des films de SiN_x:H avec peu de carbone (cf. figure VI.16 (a)). Le maximum du pic d'absorption, pour les films élaboré pour X de 0.05 à 0.5 se situe est entre 840 et 845 cm⁻¹, ce qui correspond à un nitrure de silicium peu hydrogéné. L'amplitude de ce pic pour ces films est similaire, ce qui indique qu'ils ont une densité de liaisons Si-N équivalente.

Le film obtenu sans H₂ (X=1) présente lui un maximum d'absorption à 880 cm⁻¹ caractéristique d'une plus grande densité de liaisons NH. Cette hausse est également observée sur la vibration centrée à 1180 cm⁻¹. En parallèle, l'absorbance de la bande Si-N est significativement plus faible.

Gamme spectrale 2700-3700 cm⁻¹

L'ajout de N₂ dans le plasma entraîne également une importante baisse des liaisons CH_x (figure VI.16 (b)). Les films obtenus dans le mélange H₂/N₂/Ar/HMDSN montrent en effet de faibles absorptions de groupements CH_x comparés à celui obtenu à X=0.

L'augmentation de la densité des liaisons NH est en revanche très importante avec la hausse du taux de N₂ dans la décharge (cf. figure VI.16 (b)). On peut également noter une forte contribution vers 3450 cm⁻¹ spécifiquement pour le film synthétisé à X=1 qui peut être attribuée aux elongations de NH₂ ou à des liaisons SiOH.

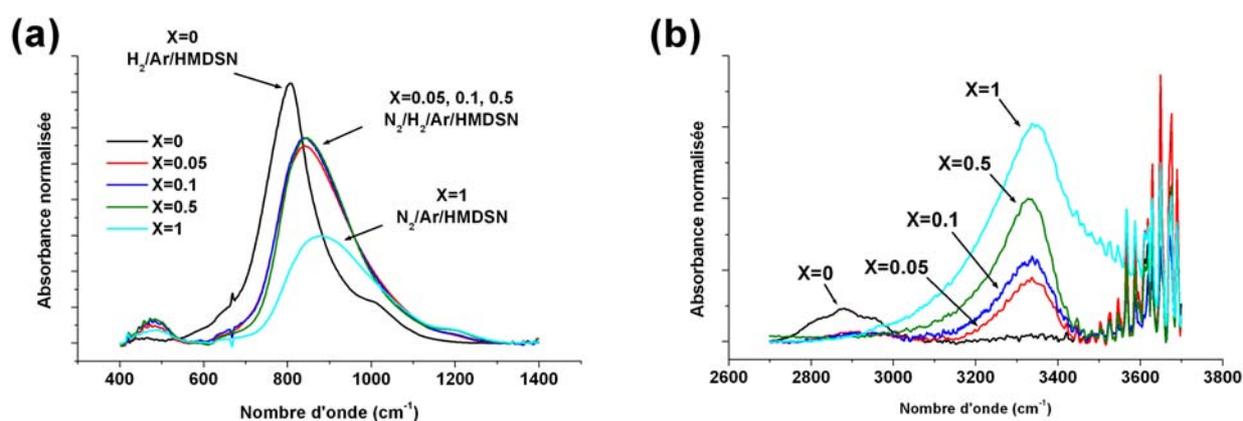


Figure VI.16 : Spectre d'absorption IR dans la gamme spectrale 400-1400 cm⁻¹ (a) et 2700-3700 cm⁻¹ (b) pour X=0, 0.05, 0.1, 0.5 et 1.

3.2.2 Evolution de la composition en fonction du taux de N₂

Décomposition de la bande d'absorption située entre 400 et 1400 cm⁻¹

Afin de quantifier les modifications, une décomposition des spectres des films est réalisée dans la zone 400-1400 cm⁻¹. Sept composantes sont utilisées : quatre correspondent aux contributions utilisées pour la décomposition du film obtenu à X=0 (cf. tableau VI.3) ; les trois autres sont caractéristiques des films de type nitrure de silicium hydrogéné (Si-N ≈ 480 cm⁻¹ ; Si-N ≈ 850 cm⁻¹, Si-NH-Si ≈ 1180 cm⁻¹)

Les évolutions de la densité de SiC et de SiN en fonction de X, par FTIR ou XPS, présentent un excellent accord (cf. figure VI.17 et VI.18). Cela appuie l'existence d'un changement radical de la composition chimique du film et valide les décompositions des spectres XPS et FTIR réalisées.

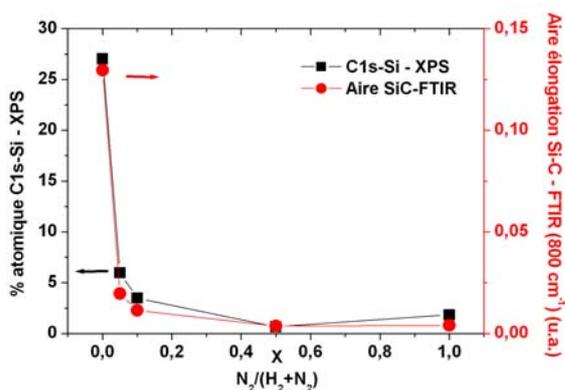


Figure VI.17 : Evolution du pourcentage de C1s-Si (XPS) et de l'aire des liaisons Si-C (FTIR ≈ 800 cm⁻¹) en fonction de X.

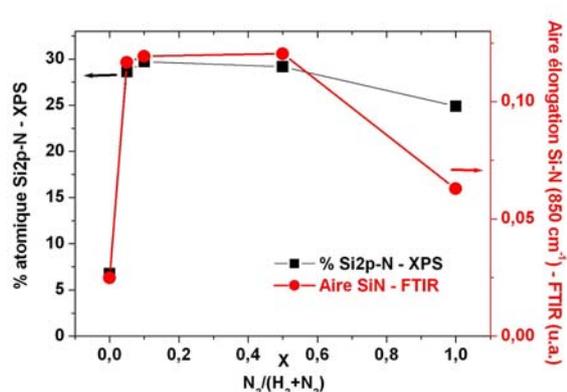


Figure VI.18 : Evolution du pourcentage de Si2p-N (XPS) et de l'aire des liaisons N-Si (FTIR ≈ 850 cm⁻¹) en fonction de X.

Décomposition de la bande d'absorption située entre 2700 et 3700 cm⁻¹

Les analyses FTIR sont notamment très utiles pour suivre l'évolution de la densité des espèces hydrogénées. La figure VI.19 présente l'évolution des aires des liaisons CH_x (entre 2700 et 3100 cm⁻¹) et NH (entre 3000 et 3400 cm⁻¹) mesurées d'après les spectres FTIR en fonction de X. Une baisse des liaisons CH_x et une hausse des liaisons NH avec l'augmentation

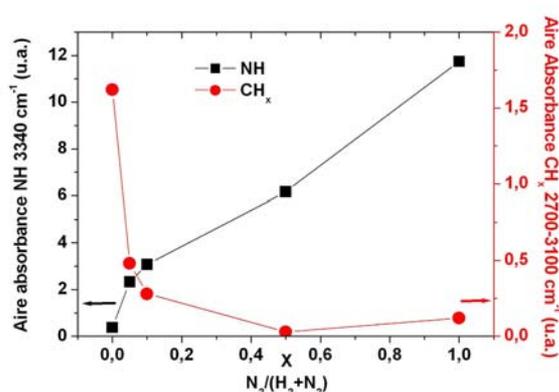


Figure VI.19 : Aire de NH (3350 cm⁻¹) et de CH_x (2700-3100 cm⁻¹) en fonction de X.

de X est constatée. La densité des groupements NH dans les films augmente de manière quasi-linéaire avec le taux de N₂ dans la décharge. Cette évolution est très bien corrélée avec l'intensité d'émission de NH en OES (cf. figure VI.3). Cela montre que les liaisons NH du film sont issues de recombinaisons entre l'azote et l'hydrogène en phase gazeuse et/ou en surface au cours de la croissance et non pas de HMDSN.

3.3 Conclusion sur la composition des films

Les films obtenus sont principalement composés de Si, C, N et H avec un taux de Si quasi constant quel que soit le mélange plasmagène utilisé. En revanche, les taux de C et de N varient très fortement en fonction du mélange employé.

L'utilisation d'un plasma H₂/Ar/HMDSN aboutit à la croissance d'un film majoritairement de type SiC_x:H avec une importante concentration en liaison Si-C et en groupements organiques (notamment CH₂). Une plus petite teneur en liaisons Si-N est mesurée et les groupements NH sont en densité très faible par rapport aux films élaborés dans le mélange N₂/Ar/HMDSN.

L'ajout d'une faible quantité de N₂ dans le mélange (< 5 %) entraîne une baisse très importante du taux de C ainsi qu'une hausse équivalente du taux de N. Les films obtenus dans les mélanges H₂/N₂/Ar/HMDSN sont alors de type SiN_x:H avec peu de C. La densité de liaisons Si-C ainsi que des groupements organiques diminuent fortement au profit des liaisons Si-N. L'augmentation du rapport N₂/H₂ du mélange gazeux conduit à une hausse des liaisons NH principalement.

4 Propriétés optiques des films

Les analyses précédentes montrent une forte modification de la composition chimique en fonction du mélange gazeux. On passe ainsi d'un film de type SiC_x:H à un film de type SiN_x:H pour X=0 et X=0.05 respectivement. SiC a une valeur de gap située entre 2.6 et 3.2 eV [Rig09] alors que Si₃N₄ a un gap autour de 5 eV. Les indices de réfraction à 600 nm des matériaux correspondants sont de 2.6 et 2.0 respectivement. Il est ainsi important de vérifier si les modifications chimiques constatées se retrouvent au niveau des propriétés optiques des films.

4.1 Indice de réfraction

Les valeurs des indices de réfraction sont obtenues d'après les mesures ellipsométriques et l'utilisation d'un modèle de Cauchy. L'indice de réfraction à 620 nm varie fortement en fonction du mélange utilisé passant de 2.15 pour (X=0) à 1.75 pour X=1 (cf. figure VI.20).

Le film déposé dans le mélange H₂/Ar/HMDSN (X=0), de type SiC_x:H, a un indice de 2.15 compris entre celui de Si₃N₄ (2.0) et celui de SiC (2.6). La relativement faible valeur de cet indice comparé à un film de SiC est probablement due notamment à la présence de liaisons Si-N.

L'ajout de N₂ dans le mélange H₂/Ar/HMDSN a pour effet une importante baisse de l'indice de réfraction. Les films synthétisés avec X=0.05, 0.1 et 0.5 présentent ainsi un indice entre 1.95 et 1.93. Cette valeur ne baisse que très légèrement avec l'augmentation du taux de N₂ dans la décharge. L'indice de ces films est proche de celui du nitrure de silicium ce qui est en accord avec la composition chimique d'après les mesures XPS et FTIR.

Le film élaboré dans le mélange sans H₂ (X=1) a un indice proche de 1.75. Cette valeur est sensiblement inférieure à celles des films obtenus dans le mélange H₂/N₂/Ar/HMDSN et peut être expliquée par une densité plus faible, une plus grande teneur en groupements NH ou en oxygène (cf. chapitres IV et V).

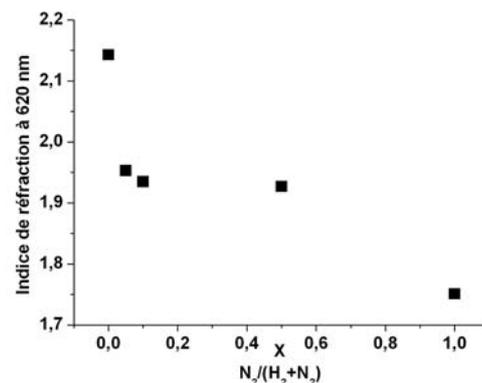


Figure VI.20 : Indice de réfraction du film à 620 nm en fonction de X.

La figure VI.21 représente l'indice des films obtenus pour X=0, 0.05, 0.1 et 0.5 en fonction du pourcentage de C1s-Si mesuré par XPS. Malgré le manque de données entre 7 et 27 % de C-Si (X=0 et X=0.05 respectivement), l'indice semble clairement relié à la quantité de liaisons C-Si du film pour les dépôts élaborés dans un plasma contenant H₂.

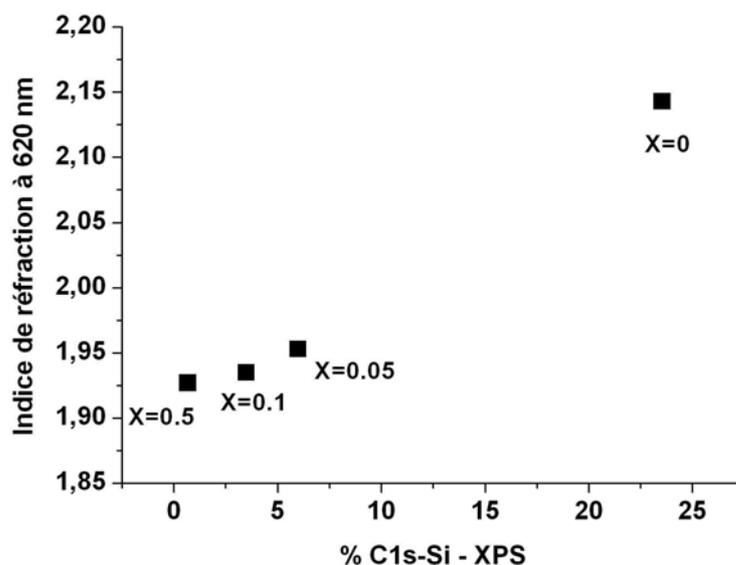


Figure VI.21 : Indice de réfraction du film à 620 nm en fonction du taux de C-Si (mesuré par XPS) des films.

Les variations de l'indice des films sont le résultat de la modification de différents paramètres tels que la composition chimique (film de type SiC, SiN), la teneur en hydrogène et en liaisons NH, ainsi que la morphologie du film.

Pour les films d'aspect dense, c'est-à-dire ceux obtenus dans un mélange contenant H₂ (X<1), une relation entre la densité de C-Si et la valeur de l'indice est constatée.

Dans le cas du film de type SiN_x:H (X=1) présentant une large proportion de vide et une densité élevée de groupements NH, la valeur de l'indice semble principalement contrôlée par la densité du film (cf. chapitre IV).

4.2 Gap de Tauc

Les valeurs du gap de Tauc des différents films mesurées d'après les mesures de transmission UV-Visible sont présentées sur la figure VI.22.

Une valeur de 3.5 eV pour le film élaboré dans le mélange H₂/Ar/HMDSN est mesurée. Cette valeur peut être reliée à la composition du film proche d'un carbure de silicium hydrogéné. Des gaps de cet ordre de grandeur sont en effet mesurés pour des dépôts de type SiC_x:H déposés par PECVD [Gio97][Gio98].

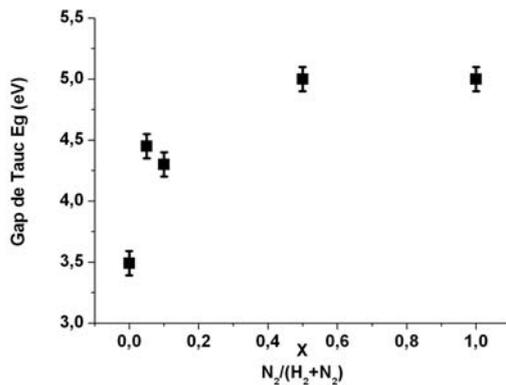


Figure VI.22 : Gap de Tauc en fonction de X.

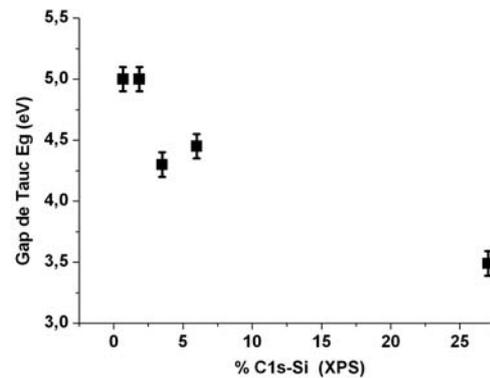


Figure VI.23 : Gap de Tauc en fonction du taux de C-Si (mesuré par XPS) des films.

L'ajout d'une faible quantité de N₂ au plasma provoque une forte augmentation du gap du film. Une valeur de 4.45 eV est mesurée pour le film élaboré à X=0.05. De manière générale, le gap des films augmente avec la hausse du taux de N₂ dans la décharge pour atteindre une valeur de l'ordre de 5.0 eV pour les films synthétisés à X≥0.5. Cette valeur, très voisine de celle de Si₃N₄ est en accord avec la composition chimique de ces films.

De même que l'indice, la valeur du gap de Tauc des films peut aussi être reliée au pourcentage de C-Si comme le montre la figure VI.23.

L'ensemble de ces résultats montre que les propriétés optiques des films élaborés dans un plasma H₂/N₂/Ar/HMDSN peuvent être modulées par la modification du rapport H₂/N₂. Un film avec un indice de 2.15 et un gap de 3.45 eV est synthétisé dans un mélange H₂/Ar/HMDSN alors qu'un indice de 1.75 et un gap de 5 eV sont mesurés pour un film élaboré dans un mélange N₂/Ar/HMDSN. Ces variations importantes peuvent être expliquées par le changement de la composition chimique des films et notamment par la densité de liaisons Si-C. Les modifications les plus importantes apparaissent avec l'ajout d'une petite quantité de N₂ (< 5 %) au plasma H₂/Ar/HMDSN.

4.3 Modélisation des films comme un mélange composite SiC-Si₃N₄

Les grandes variations des caractéristiques optiques des couches minces obtenues peuvent être notamment expliquées par les modifications de leur composition chimique, selon qu'elle est plus proche d'un matériau de type carbure de silicium ou nitrure de silicium. Il est intéressant de voir jusqu'à quel niveau les films synthétisés peuvent être considérés comme des composites de SiC et de Si₃N₄. Les spectres d'ellipsométrie peuvent être modélisés par une telle description.

Modèle : On modélise les films minces obtenus par un mélange de SiC et de Si₃N₄ en utilisant l'approximation des milieux effectifs de Bruggemann (cf. chapitre II). Les fonctions diélectriques des deux matériaux sont tirés de « *Handbook of optical constants of solids, Vol I, E.D. Palik, 1985* » et sont tabulées dans le logiciel ellipsométrique DELTA PSI 2 ®.

Les paramètres ajustés du modèle sont l'épaisseur du film (qu'on laisse libre afin de s'assurer de la justesse des simulations) et les pourcentages respectifs de SiC et de Si₃N₄.

Résultats : Les couches minces synthétisées ne sont pas des films composites de SiC et Si₃N₄ mais s'en rapprochent par leur composition et leur propriétés. Le modèle ne permet donc pas un ajustement parfait entre la fonction diélectrique simulée et les données expérimentales. Cependant, ces simulations illustrent bien le changement de composition des films qui passent d'un film de type SiC pour X=0 à un film de type Si₃N₄ pour X>0.

En effet, d'après ces simulations, le film obtenu pour X=0 correspond à 64 % de SiC. Ce pourcentage baisse très rapidement avec la hausse du taux de N₂ dans la décharge (cf. figure VI.24). On passe ainsi d'un dépôt composé de 64 % SiC- 36 % Si₃N₄ à un film composé de 100 % Si₃N₄ pour X=0.5.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que le spectre de ce dernier film est très bien ajusté par un modèle correspondant à 100 % Si₃N₄.

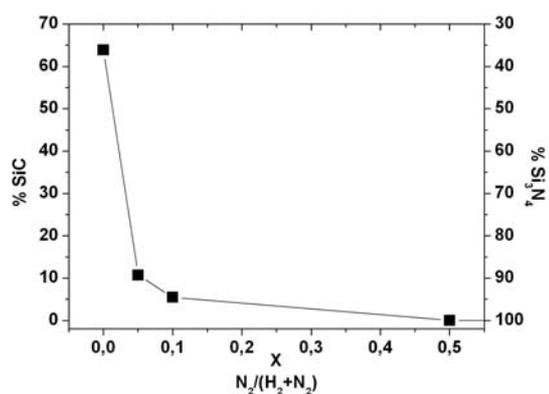


Figure VI.24 : Pourcentage de SiC et de Si₃N₄ des films en utilisant un modèle composite d'après les simulations ellipsométriques.

5 Interprétation de la chimie du plasma et du processus de croissance des films

L'indice et le gap des films minces de SiC_xN_y:H synthétisés dans un plasma H₂/N₂/Ar/HMDSN peuvent être modulés dans une large gamme par la modification du rapport [H₂]/[N₂]. Ces variations sont dues en grande partie à la modification de la composition chimique des films. Ceux élaborés dans un mélange H₂/Ar/HMDSN sont ainsi de type SiC_x:H alors que les couches minces synthétisées dans un plasma N₂/H₂/Ar/HMDSN sont plus proche SiN_x:H. Les propriétés optiques des films obtenus varient alors entre celles du carbure et du nitrure de silicium, et l'indice de réfraction ainsi que le gap peuvent être reliés à la densité de liaisons Si-C.

Le point le plus marquant de cette série d'expériences concerne le brusque changement de composition des films avec l'ajout d'une faible proportion de N₂ dans un mélange H₂/Ar/HMDSN. Ainsi, l'ajout d'un pourcentage inférieur à 5 % du mélange total entraîne une baisse du taux de C du film qui passe de 43 % à 14 % alors que celui de N augmente de 14 % à 46 %.

Des très importantes modifications sont également constatées dans la phase plasma. Les principales espèces détectées dans le plasma H₂/Ar/HMDSN sont H₂, C₂H₂, CH₄, H. L'ajout de N₂ provoque une forte baisse de ces espèces ainsi qu'une augmentation de CN et de la densité de HCN. Le mélange gazeux ne semble pas avoir d'influence sur la dissociation de HMDSN d'après les mesures FTIR et OES. L'impossibilité d'observer des liaisons caractéristiques de HMDSN dans le plasma, la non détection d'espèces moléculaires contenant Si, ainsi que l'observation du Si atomique vont dans le sens d'une efficace dissociation de HMDSN sous la forme de petits fragments moléculaires et d'atomes. Les modifications de la chimie du plasma sont donc le résultat de réactions de recombinaisons entre les produits de dissociation de HMDSN et les espèces actives du plasma N₂/H₂.

Plasma H₂/Ar/HMDSN

Dans ce plasma, les principales réactions sont des recombinaisons entre espèces hydrocarbonées et l'hydrogène (le nombre d'atomes de N dans HMDSN étant faible par rapport à ceux de C (1 pour 6)). Si l'on considère que la principale étape de dissociation de

HMDSN consiste en la scission d'une liaison Si-C et la libération d'un groupement méthyle [Kim97][Jau00], les réactions suivantes sont très probables dans le réacteur :



La croissance du film résulte alors probablement du dépôt d'espèces actives issues de la dissociation de HMDSN telles que $-\text{Si}(\text{CH}_3)_x$, $=\text{N}-\text{Si}-\text{CH}_3$ et des radicaux CH_x ou C_2H_y . La faible teneur en N et en liaisons N-Si du film est alors due à l'approvisionnement limité en azote.

La réticulation du film et la prédominance des liaisons CH_2 parmi les groupements organiques du film peuvent être dues aux réactions de surface suivantes :



L'ensemble de ces réactions aboutit à la croissance d'un film de type SiC_xH avec une faible quantité d'azote directement liée à l'approvisionnement par HMDSN.

Plasma N₂/H₂/Ar/HMDSN

Le même plasma dans lequel est ajouté moins de 5 % de N₂ ($X=0.05$) présente une chimie très différente. L'émission de CN ainsi que la densité de HCN augmentent considérablement. En parallèle, les densités de CH_4 et de C_2H_2 diminuent très fortement. Cela montre que les espèces carbonées issues de la dissociation de HMDSN réagissent préférentiellement avec l'azote selon les réactions présentées dans les chapitre III et V. Le carbone est ainsi impliqué dans la formation des espèces CN et HCN très stables qui participeront peu à la croissance du film. Pour cette raison, le taux de C dans les films baisse très fortement.

Par ailleurs, les films obtenus dans ce type de plasma ont une plus importante densité de liaisons Si-N. Cela montre la plus grande affinité du Si à se lier avec N qu'avec C. Dans ce mélange, les atomes de silicium (qu'on observe en OES) vont se lier préférentiellement avec l'azote pour former des espèces Si-N qui vont former le dépôt.

La croissance de films de type SiN_x:H obtenus dans des mélanges N₂/H₂/Ar/HMDSN est donc probablement le résultat de deux processus complémentaires :

- la plus grande affinité de Si avec N qu'avec C qui va tendre à créer des liaisons Si-N plutôt que Si-C ;
- la perte des atomes de carbone dans des réactions avec l'azote atomique pour former des espèces stables (CN, HCN) qui ne s'incorporent pas au film.

Pour ces raisons, l'ajout d'hydrocarbure dans un plasma N₂/Ar/HMDSN ne permet pas de modifier de façon très importante la composition chimique des couches minces comme on l'a constaté dans le chapitre V.

Un moyen intéressant pour moduler le taux de carbone et des liaisons C-Si des films déposés à partir d'HMDSN semble donc d'ajouter de faibles quantités de N₂ afin de jouer sur les recombinaisons du C sous forme d'espèces volatiles, ainsi que sur les recombinaisons entre Si et N.

En effet, bien que le changement de composition chimique des films est abrupt avec l'ajout de N₂ au mélange H₂/Ar/HMDSN, la densité de liaisons C-Si diminue légèrement entre X=0.05 et X=0.5. On peut donc penser que l'utilisation de très faibles pourcentages de N₂ dans le mélange gazeux H₂/Ar/HMDSN (entre X=0 et X=0.05) pourrait permettre de moduler de façon fine la composition des films et donc leurs propriétés optiques.

6 Conclusion

Un mélange composé de H₂/N₂/Ar/HMDSN pour le dépôt de films minces de SiCN a été étudié dans ce chapitre en modifiant le rapport $[N_2]/[H_2]+[N_2]$ de 0 à 1.

L'emploi d'un mélange H₂/Ar/HMDSN mène au dépôt d'un film majoritairement de type SiC_x:H avec environ 15 % de N. Les principales espèces détectées dans le plasma sont des espèces hydrocarbonées telles que CH₄, C₂H₂ ainsi que l'hydrogène moléculaire et atomique. Ce film présente une grande quantité de liaisons Si-C ainsi que des liaisons Si-N en plus faible densité. Les constantes optiques du film ont alors des valeurs comprises entre celles du carbure et du nitrure de silicium avec un indice de 2.15 et un gap de 3.5 eV, typique des valeurs de SiC_xN_y:H [Che05a].

L'emploi d'un plasma H₂/N₂/Ar/HMDSN entraîne de très importants changements dans la composition chimique du plasma ainsi que dans celle du film déposé. Les principales espèces détectées dans le plasma sont CN et HCN, espèces volatiles stables qui ne s'incorporent pas au dépôt. Les films sont alors majoritairement composés de Si et de N, avec peu de C, et leurs propriétés optiques tendent alors vers celles de SiN_x:H.

L'ajout de faibles pourcentages de N₂ permet de modifier la densité de liaisons Si-C et Si-N des films. L'indice et le gap des films de SiC_xN_y sont ainsi corrélés au pourcentage de C1s-Si mesuré par XPS.

On arrive ainsi à moduler les propriétés des films minces de façon importante en jouant sur le rapport $[H_2]/[N_2]$ du mélange H₂/N₂/Ar/HMDSN.

Conclusion générale

Ce travail de thèse avait pour objectif de synthétiser de films de carbonitride de silicium dont les caractéristiques, et notamment les propriétés optiques, peuvent être modifiées en fonction des paramètres expérimentaux.

La première partie de ce travail a consisté en la mise au point du procédé MPACVD utilisé pour obtenir la croissance de ce type de film. Après avoir validé la possibilité de faire croître des couches minces à partir d'une source de silicium solide dans un mélange CH_4/N_2 , nous avons défini les conditions plasmas permettant d'élaborer des films de $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ avec un mélange à base d'hexaméthylsilazane. Le mélange défini, composé de $\text{N}_2/\text{Ar}/\text{HMDSN}$, autorise le couplage d'une puissance importante au plasma ce qui résulte dans une dissociation efficace du précurseur organosilicié et permet la croissance de films durs, adhérents, transparents et bien réticulés. A partir de ce mélange gazeux, l'influence de différents paramètres expérimentaux sur les caractéristiques et les propriétés optiques des films a été étudiée. Nous nous sommes également attachés à l'étude de la phase plasma pour approfondir la compréhension des processus impliqués dans la croissance des couches minces.

Les couches minces synthétisées dans le mélange $\text{N}_2/\text{Ar}/\text{HMDSN}$ sont majoritairement composées de Si et de N, avec un taux de C de l'ordre de 10 %. Ces films sont proches d'un matériau de type nitrure de silicium hydrogéné amorphe ($\text{SiN}_x\text{:H}$). Des indices compris entre 1.5 et 1.8 et des gaps de T_{auc} entre 4.3 et 4.9 eV sont mesurés. Ces films sont formés d'agrégats faiblement liés entre eux et présentent une importante proportion de vide ainsi qu'une rugosité élevée. Cette morphologie facilite la diffusion d'oxygène et d'eau à l'intérieur du film et des modifications importantes liées à leur oxydation sont observées lors du vieillissement à l'air.

L'augmentation de la température du substrat pendant la croissance de 200 à 550 °C amène une baisse de la densité de liaisons NH, une plus faible organicité et une plus

Conclusion générale

importante densité de liaisons Si-N. Les films présentent ainsi une meilleure réticulation et sont plus denses. Ces modifications chimiques et structurales ont pour effet une augmentation de l'indice, ainsi qu'une très nette amélioration de la résistance à l'oxydation.

L'ajout de faibles taux de CH₄ (< 12 % du mélange total) dans le plasma permet d'augmenter la densité des couches minces et de réduire très significativement leur rugosité. Un pourcentage supérieur à 6 % aboutit à des films denses et compacts. Ainsi, une substantielle amélioration du comportement face au vieillissement à l'air est constatée. Par ailleurs, une augmentation du taux de carbone dans les films jusqu'à 18 % est constatée. Néanmoins, le carbone est principalement incorporé sous forme de groupements organiques et se lie peu à Si et à N, et le film reste principalement composé d'un réseau de type nitrure de silicium. De ce fait, bien qu'une augmentation de l'indice de réfraction et du gap de Tauc soit constatée, les constantes optiques ne varient pas dans de grandes proportions.

D'après les analyses spectroscopiques du plasma, HMDSN est largement dissocié dans le plasma N₂/Ar/HMDSN et des produits de recombinaisons tels que CN, C₂H₂ et HCN sont détectés. La hausse du taux de CH₄ provoque une très importante augmentation de la production de CN et de HCN dans la décharge. Cela contraste avec la hausse modérée du carbone dans le film. Les espèces carbonées du mélange gazeux issu de la dissociation de CH₄ et d'HMDSN réagissent avec l'azote pour former ces espèces volatiles. Cela aboutit à la croissance de films de type SiN_x:H dans lesquels le carbone est faiblement incorporé.

L'utilisation d'un mélange H₂/Ar/HMDSN et l'ajout de petites quantités de N₂ confirme le rôle très important de l'azote dans la chimie du plasma et la cinétique de croissance des films.

Les couches minces élaborées dans un mélange H₂/Ar/HMDSN sont de type SiC_x:H avec un taux de C de 45 % et un taux de N inférieur à 15%. Une quantité importante de liaisons Si-C est mesurée dans le film. Un gap de 3.5 eV et un indice de réfraction de 2.15 sont obtenus.

L'ajout d'une petite quantité de N₂ dans le mélange (< 5 % du débit total) induit une très importante baisse du taux de carbone et une forte hausse de l'azote dans les films. Le pourcentage de silicium reste sensiblement le même. Les films sont alors de type SiN_x:H et le taux de liaisons Si-C baisse d'un facteur 5. Cette diminution (augmentation) abrupte du taux de carbone (d'azote) permet cependant de moduler le gap des matériaux déposés de 3.45 eV

pour le film obtenu dans un plasma H₂/Ar/HMDSN à près de 5 eV pour les films synthétisés dans un plasma N₂/Ar/HMDSN. Ces variations des propriétés optiques sont corrélées au taux de liaisons de C-Si mesuré par XPS.

Les variations de composition atomique sont également reliées aux observations plasma. En effet, l'ajout de N₂ dans le plasma H₂/Ar/HMDSN provoque une forte augmentation de la production des espèces CN et HCN ainsi qu'une baisse de CH, C₂H₂ et CH₄. L'azote réagit très largement avec les espèces carbonées issues de la dissociation de HMDSN et le carbone ainsi piégé est peu incorporé au film.

On peut ainsi moduler le taux de C dans les films en jouant sur les pertes induites par l'ajout de N₂ dans le mélange H₂/Ar/HMDSN et synthétiser des films de types SiC_x:H ou SiN_x:H.

Perspectives :

L'utilisation d'un mélange H₂/Ar/HMDSN dans lequel est ajouté une petite quantité de N₂ permet la synthèse de films dont le gap varie entre 3.5 eV et 4.5 eV. Ces variations sont abruptes. Il serait alors intéressant de travailler avec de très faibles taux d'azote (entre 0 et 5 %) de façon à obtenir une modulation fine des propriétés optiques. Cette voie de travail apparait donc prometteuse pour élaborer des matériaux avec des gaps ajustables.

Un autre axe de travail à explorer concernera la caractérisation des propriétés électriques et optoélectroniques des films en vue de leur intégration au sein de nouveaux dispositifs. Des mesures de résistivité, photoluminescence et photoconductivité permettront d'évaluer les potentialités de ces films pour des applications pratiques telles que des photodétecteurs ou des dispositifs électroluminescents.

Enfin, la possibilité de synthétiser des couches minces denses hydrogénées, résistantes à l'oxydation, d'indices et de gaps variables et élevées, ouvre des perspectives pour l'utilisation des films élaborés par ce procédé dans des systèmes photovoltaïques.

Références bibliographiques

- Afa04** I.V. Afanasyev-Charkin, M. Nastasi, J. Appl. Phys. 96, 12 (2004) 7681
- Afa05** I.V. Afanasyev-Charkin, M. Nastasi, Surf. Coat. Technol. 199 (2005) 38
- Anc92** C. Ance, F. de Chelle, J. P. Ferraton, G. Leveque, Appl. Phys. Lett. 60, 11 (1992) 1399
- Awa09** Y. Awad, M.A. El Khakani, C. Aktik, J. Mouine, N. Camiré, M. Lessard, M. Scarlete, H.A. Al-Abadleh, R. Smirani, Surf. Coat. Technol. 204 (2009) 539
- Baa09** O. Baake, N.I. Fainer, P. Hoffmann, M. L. Kosinova, Y. M. Rumyantsev, V. A. Trunova, A. Klein, W. Ensinger, B. Pollakowski, B. Beckhoff, G. Ulm, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A 603 (2009) 174
- Bad93** A. Badzian, T. Badzian, S. T. lee, Appl. Phys. Lett. 62, 26 (1993) 3432
- Bad97** A. Badzian, T. Badzian, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 15 (1997) 3
- Bad98** A. Badzian, T. Badzian, W.D. Drawl, R. Roy, Diamond Relat. Mater 7 (1998) 1519
- Bad99** A. Badzian, T. Badzian, R. Roy, W. Drawl, Thin Solid Films 354 (1999) 148
- Ban00** N. Banerji, J. Serra, S. Chiussi, B. Leon, M. Perez-Amor, Appl. Surf. Sci 268 (2000) 52
- Ban98** N. Banerji, J. Serra, P. Gonzalez, S. Chiussi, E. Parada, B. Leon, M. Perez-Amor, Thin Solid Films 317 (1998) 214
- Ben00** F. Benedic, thèse de doctorat de l'Université Henri Poincaré Nancy I (2000)
- Ben99** A. Bendeddouche, R. Berjoan, E.Bêche, R. Hillel, Surf. Coat. Technol. 111 (1999) 184
- Ber** F. Bernoux, J. P. Piell, B. Castellon, C. Defranoux, J. H. Lecat, P. Boher, J. L. Stehlé, "Ellipsométrie - Théorie", Techniques de l'Ingénieur, R 6490
- Ber01** T. Berlind, N. Hellgren, M. P. Johansson, L. Hultman, Surf. Coat. Technol. 141 (2001) 145
- Ber04** J. M. Bernard, thèse de doctorat de l'Université Paris 7 – Denis Diderot (2004)
- Bla06** I. Blaszczyk-Lezak, A. M. Wrobel, M. P. M. Kivitorma I. J. Vayrynen, T. Aoki, D. M. Bielinski, Diamond Relat. Mater. 15 (2006) 1484

Références bibliographiques

- Bla06a** I. Blaszczyk-Lezak, A.M. Wrobel, D.M. Bielinski, *Diamond Relat. Mater.* 15 (2006) 1650
- Bla06b** I. Blaszczyk-Lezak, A.M. Wrobel, D.M. Bielinski, *Thin Solid Films* 497 (2006) 35
- Bla06c** I. Blaszczyk-Lezak, A. M. Wrobel, T. Aoki, Y. Nakanishi, I. Kucinska, A. Tracz, *Thin Solid Films* 497 (2006) 24
- Bla06d** I. Blaszczyk-Lezak, A.M. Wrobel, M.P.M. Kivitorma, I.J. Vayrynen, T. Aoki, *Diamond Relat. Mater.* 15 (2006) 1484
- Bla07** I. Blaszczyk-Lezak, A.M. Wrobel, M.P.M. Kivitorma, I.J. Vayrynen, A. Tracz, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 7211
- Bor06** B. Borer, A. Sonnenfeld, Ph. Rudolf von Rohr, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 1757
- Bot08** R. Botha, thèse de doctorat de l'Ecole Polytechnique (2008)
- Bou05** A. Bousquet, thèse de doctorat de l'Université de Nantes (2005)
- Bul09** S. Bulou, L. Le Brizoual, R. Hugon, L. de Poucques, M. Belmahi, H. N. Migeon, J. Bougdira, *Plasma Process. Polym.* 6 (2009) S576
- Cha01a** H. L. Chang, C. T. Kuo, *Diamond Relat. Mater.* 10 (2001) 1910
- Cha01b** H. L. Chang, C. T. Kuo, *Mater. Chem. Phys.* 72 (2001) 236
- Cha02** H. L. Chang, C. M. Hsu, C. T. Kuo, *Appl. Phys. Lett.* 80, 24 (2002) 4638
- Cha04** W. R. Chang, Y. K. Fang, S. F. Ting, S. F. Chen, C. Y. Lin, S. B. Hwang, C. N. Chang, *J. Electron. Mater.* 33, 3 (2004) 181
- Cha05** H. Y. Chang, C. Y. Meng, C. W. Huang, S. C. Lee, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 084501
- Cha97** H. Chatei, J. Bougdira, M. Rémy, P. Alnot, C. Bruch, J. K. Kruger, *Diamond Relat. Mater.* 6 (1997) 107
- Che00** K. H. Chen, J. J. Wu, L. C. Chen, C. Y. Wen, P. D. Kichambare, F. G. Tarntair, P. F. Kuo, S. W. Chang, Y. F. Chen, *Diamond Relat. Mater.* 9 (2000) 1249
- Che03** L. Y. Chen, F. C. N. Hong, *Appl. Phys. Lett.* 82, 20 (2003) 3526
- Che04a** C.W. Chen, M.-H. Lee, L.C. Chen, K.H. Chen, *Diamond Relat. Mater.* 13 (2004) 1158
- Che04b** Z. Chena, K. Prasad, C.Y. Li, S.S. Su, D. Gui, P.W. Lu, X. He, S. Balakumar, *Thin Solid Films* 562-563 (2004) 223

Références bibliographiques

- Che05a** C.W. Chen, C.C. Huang, Y.Y. Lin, L.C. Chen, K.H. Chen, W.F. Su, *Diamond Relat. Mater.* 14 (2005) 1010
- Che05b** C.W. Chen, C.C. Huang, Y.Y. Lin, L.C. Chen, K.H. Chen, *Diamond Relat. Mater.* 14 (2005) 1126
- Che05c** C. W. Chen, T. C. Chang, P. T. Liu, T. M. Tsai, T. Y. Tseng, *Electrochem. Solid-State Lett.* 8, 1 (2005) G11
- Che06a** W. Cheng, F. Lin, W Shi, X. Ma, D. Shen, Y. Zhang, *Mater. Chem. Phys.* 98 (2006) 500
- Che06b** C. W. Chen, C. C. Huang, Y. Y. Lin, W. F. Su, L. C. Chen, K. H. Chen, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 073515
- Che06c** J. R. Chen, H. Y. Tsai, S. K. Chen, H. R. Pan, S. C. Hu, C. C. Shen, C. M. Kuan, Y. C. Lee, C. C. Wu, *Process Saf. Prog.* 25, 3 (2006) 237
- Che08** C. H. Chen, M. R. Yang, S. K. Wu, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 2709
- Che09** W. Cheng, X. Ma, *Sci. China Ser. E: Tech. Sci.* 52, 1, (2009) 28
- Che10** Z. Chen, J. Zhou, X. Song, X. Xu, Y. Liu, J. Song, Z. Ma, E. Xie *Opt. Mat* 32 (2010) 1077
- Che96** L.C. Chen, C.Y. Yang, D.M. Bhusari, K.H. Chen, M.C. Lin, J.C. Lin, T.J. Chuang, *Diamond Relat. Mater.* 5 (1996) 514
- Che97** L.C. Chen, D.M. Bhusari, C.Y. Yang, K.H. Chen, T.J. Chuang, M.C. Lin, C.K. Chen, Y.F. Huang, *Thin Solid Films* 303 (1997) 66
- Che98** L. C. Chen, C. K. Chen, S. L. Wei, D. M. Bhusari, K. H. Chen, Y. F. Chen, Y. C. Jong, Y. S. Huang, *Appl. Phys. Lett.* 72, 19 (1998) 2463
- Che99a** L.C. Chen, K.H. Chen, S.L. Wei, P.D. Kichambare, J.J. Wu, T.R. Lu, C.T. Kuo, *Thin Solid Films* 355-356 (1999) 112
- Che99b** K. H. Chen, J. J. Wu, C. Y. Wen, L. C. Chen, C. W. Fan, P. F. Kuo, Y. F. Chen, Y. S. Huang, *Thin Solid Films* 355-356 (1999) 205
- Che99c** L. C. Chen, H. Y. Lin, C. S. Wong, K. H. Chen, S. T. Lin, Y. C. Yu, C. W. Wang, E. K. Lin, K. C. Ling, *Diamond Relat. Mater.* 8 (1999) 618
- Cho08** T. H. Chou, Y. K. Fang, Y. T. Chiang, C. I. Lin, C. Y. Yang, *Sensors and Actuators A* 147 (2008) 60
- Dek10** H. F. W. Dekkers, Nagendra Babu Srinivasan, G. Pourtois, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 011902

Références bibliographiques

- DeP00** L. de Poucques, Thèse de doctorat de l'Université Henri Poincaré Nancy I (2000)
- Des99** C. Deschenaux, A. Affolter, D. Magni, C. Hollenstein, P. Fayet, J. Phys. D: Appl. Phys. 32 (1999) 1876
- DiM05** R. Di Mundo, R. d'Agostino, F. Fracassi, F. Palumbo, Plasma Process. Polym. 2 (2005) 612
- DiM08** R. Di Mundo, F. Palumbo, F. Fracassi, R. d'Agostino, Plasma Process. Polym. 5 (2008) 770
- DiM09** R. Di Mundo, F. Palumbo, F. Fracassi, R. d'Agostino, Plasma Process. Polym. 6 (2009) 506
- Din01** G. Dinescu, A. de Graaf, E. Aldea, M. C. M. van de Sanden, Plasma Sources Sci. Technol. 10 (2001) 513
- Du06** X. W. Du, Y. Fu, J. Sun, P. Yao, J. Appl. Phys. 99 (2006) 093503
- Du07** X. W. Du, Y. Fu, J. Sun, P. Yao, L. Cui, Mater. Chem. Phys. 103 (2007) 456
- Dum02** B. Dumay, E. Finot, M. Theobald, O. Legaie, J. Durand, P. Baclet, J. P. Goudonnet, J. Appl. Phys. 92, 11 (2002) 6572
- Dup08** J. Dupuis, E. Fourmond, J.F. Lelièvre, D. Ballutaud, M. Lemiti, Thin Solid Films 516 (2008) 6954
- Dut99** X. Duten, A. Rousseau, A. Gicquel, P. Leprince, 86, 9 J. Appl. Phys. (1999) 5299
- Fai03** N.I. Fainer, Yu. M. Rumyantsev, A.N. Golubenko, M.L. Kosinova, F.A. Kuznetsov, J. Cryst. Growth 248 (2003) 175
- Fai08** N.I. Fainer, M.L. Kosinova, Yu. M. Rumyantsev, E.A. Maximovskii, F.A. Kuznetsov J. Phys. Chem. Solids 69 (2008) 661
- Fai09** N. I. Fainer, A. N. Golubenko, Y. M. Rumyantsev, and E. A. Maximovskii, Glass Phys. Chem. 35, 3 (2009) 274
- Fuj00** H. Fujiwara, J. Koh, P. I. Rovira, R. W. Collins, Phys. Rev. B 61, 16 (2000) 10832
- Gao00** Y. Gao, J. Wei, D. H. Zhang, Z. Q. Mo, P. Hing, X. Shi, Thin Solid Film 377-378 (2000) 562
- Gao07** P. Gao, J. Xu, Y. Piao, W. Ding, D. Wang, X. Deng, C. Dong, Surf. Coat. Technol. 201 (2007) 5298

Références bibliographiques

- Gio97** F. Giorgis, C. F. Pirri, E. Tresso, P. Rava, *Diamond Relat. Mater.* 6 (1997) 1606
- Gio98** F. Giorgis, F. Giuliani, C.F. Pirri, E. Tresso, J.P. Conde, V. Chu, *J. Non-Cryst. Solids* 227–230 (1998) 465
- Gom96** F. J. Gomez, P. Prieto, E. Elizalde, J. Piqueras, *Appl. Phys. Lett.* 69, 6, (1996) 773
- Gou04** M. Goujon, thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (2004)
- Gou08** O. Gourhant, thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier (2008)
- Gre05** G. Gregori, H.-J. Kleebe, H. Brequel, S. Enzo, G. Ziegler, *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 1393
- Has93** S. Hasegawa, L. He, Y. Amano, T. Inokuma, *Phys. Rev. B* 48, 8 (1993) 5315
- Her66** G. Herzberg, "Molecular spectra and molecular structure. II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", D. Van Nostrand, Princeton
- Hey95** R. Heyner, G. Marx, *Thin Solid Films* 258 (1995) 14
- Hoc08** H. Hoche, D. Allebrandt, M. Bruns, R. Riedel, C. Fasel, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 5567
- Jad07** S. R. Jadkar, J. V. Sali, A. M. Funde, Nabeel Ali Bakr, P. B. Vidyasagar, R. R. Hawaldar, D.P. Amalnerkar, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 91 (2007) 714
- Jao04** C. Jaoul, thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (2004)
- Jau00** J. L. Jauberteau, I. Jauberteau, J. Aubreton, *Chem. Phys. Lett* 327 (2000) 351
- Jed04** P. Jedrzejowski, J. Cizek, A. Amassian, J.E. Klemberg-Sapieha, J. Vlcek, L. Martinu *Thin Solid Films* 447-448 (2004) 201
- Jel96** G. E. Jellison, F. A. Modine, *Appl. Phys. Lett.* 69, 3 (1996) 371
- Kaf09a** W. Kafrouni, V. Rouessac, A. Julbe, J. Durand, *J. Membr. Sci.* 329 (2009) 130
- Kaf09b** W. Kafrouni, thèse de doctorat de l'Université Montpellier 2 (2009)
- Kal02** G. Kaltenpoth, W. Siebert, F. Stubhan, X. Wang, L. Luo, *Surf. Coat. Technol.* 161 (2002) 176
- Kim97** M. T. Kim, J. Lee, *Thin Solid Films* 303 (1997) 173
- Kim99** M. T. Kim, *Thin Solid Films* 347 (1999) 99

Références bibliographiques

- Koh96** J. Koh, Y. Lu, C. R. Wronski, Y. Kuang, R. W. Collins, T. T. Tsong, Y. E. Strausser, *Appl. Phys. Lett* 69, 6 (1996) 1297
- Kol06** R. Kolb, C. Fasel, V. Liebau-Kunzmann, R. Riedel, *J. Europ. Ceram. Soc.* 26 (2006) 3903
- Kou08** P. Kouakou, Thèse de doctorat de l'Université Henri Poincaré Nancy I (2008)
- Kro00** E. Kroke, Y. L. Li, C. Konetschny, E. Lecomte, C. Fasel, R. Riedel, *Mater. Sci. Eng., R* 26 (2000) 97
- Kuo00** D. H. Kuo, D. G. Yang, *Thin Solid Films* 374 (2000) 92
- Lam04** T. Lamara, thèse de doctorat de l'Université Henri Poincaré Nancy I (2004)
- Lia07** L. Liao, Z. Xu, K. H. Liu, W. L. Wang, S. Liu, X. D. Bai, E. G. Wang, J. C. Li, C. Liu, *J. Appl. Phys.* 101 (2007)
- Lia94** W. S. Liao, C. H. Lin, S. C. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 65, 17 (1994) 2229
- Lim08** A. Limmanee, M. Otsubo, T. Sugiura, T. Sato, S. Miyajima, A. Yamada, M. Konagai, *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 652
- Lin02** H.Y. Lin, Y.C. Chen, C.Y. Lin, Y.P. Tong, L.G. Hwa, K.H. Chen, L.C. Chen, *Thin Solid Films* 416 (2002) 85
- Liu89** A. Y. Liu, M. L. Cohen, *Science* 245 (1989) 841
- Lo01** H.C. Lo, J.J. Wu, C.Y. Wen, T.S. Wong, S.T. Lin, K.H. Chen, L.C. Chen *Diamond Relat. Mater.* 10 (2001) 1916
- Ma08** S. Ma, B. Xu, G. Wu, Y. Wang, F. Ma, D. Ma, K. Xu, T. Bell, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 5379
- Mis07** S.K. Mishra, C. Shekhar, P.K.P. Rupa, L.C. Pathak *Thin Solid Films* 515 (2007) 4738
- Mis09** S. K. Mishra, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 6, 3 (2009) 345
- Moc69** B.A. Movchan, A.V. Demchishin, *Phys. Met. Metallogr.* 28 (1969) 83
- Mul00** A. Muller, P. Gerstel, M. Weinmann, J. Bill, F. Aldinger, *J. Europ. Ceram. Soc.* 20 (2000) 2655
- Nai84** M. L. Naiman, C. T. Kirk, R. J. Aucoin, F. L. Terry, P. W. Wyatt, S. D. Senturia, *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984) 637
- Par03** N. M. Park, S. H. Kim, G. Y. Sung, *J. Appl. Phys.* 94, 4 (2003) 2725
- Par91** G. N. Parsons, J. H. Souk, J. Batey, *J. Appl. Phys.* 70, 3 (1991) 1553

Références bibliographiques

- Par92** J. H. Park, H. S. Kwon, J. Y. Lee, 72 11 (1992) 5246
- Pas00** G. Passemard, Brevet Européen EP 1 109 221 B1 (2000)
- Pea76** R. W. B. Pearse, A. G. Gaydon, "The identification of molecular spectra", Chapman and Hall, London, 4ème édition, (1976)
- Pec06** S. D. Pech, thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2006)
- Pen10** Y. Peng, J. Zhou, Z. Zhang, B. Zhao, X. Tan Appl. Surf. Sci. 256 (2010) 2189
- Per07** J. Pereira, thèse de doctorat de l'Université d'Orléans (2007)
- Pet** A. Petit, "Théorie des spectres moléculaires", Techniques de l'Ingénieur, P 2656
- Pin07** C. D. Pintassilgo, C. Jaoul, J. Loureiro, T. Belmonte, T. Czerwiec, J. Phys. D: Appl. Phys. 40 (2007) 3620
- Pin10** C. D. Pintassilgo, J. Loureiro, Adv. Spa. Res. 46 (2010) 657
- Pro05** D. Probst, T. H. Hoche, Y. Zhou, R. Hauser, T. Stelzner, H. Scheerer, E. Broszeit, C. Berger, R. Riedel, H. Stafast, E. Koke, Surf. Coat. Technol. 200 (2005) 355
- Reb09** F. Rebib, E. Tomasella, V. Micheli, C. Eypert, J. Cellier, N. Laidani, Opt. Mat. 31 (2009) 510
- Rey03** R. Reyes, C. Legnani, P. M. Ribeiro Pinto, M. Cremona, P. J. G. de Araujo, C. A. Achete, Appl. Phys. Lett. 82, 23 (2003) 4017
- Rie95** R. Riedel, H. J. Kleebe, H. Schönfelder, F. Aldinger Nature 374 (1995) 526
- Rie96** R. Riedel, A. Kienzle, W. Dressler, L. Ruwisch, J. Bill, F. Aldinger Nature 382 (1996) 796
- Rig09** L. Rigutti, thèse de doctorat de l'Université de Bologne (2009)
- Riv** J. C. Rivoal, C. Frétiigny, "Microscopie à Force Atomique (AFM)", R 1394
- Sch07** F. Schwarz, C. Hammerl, G. Thorwarth, M. Kuhn, B. Stritzker, Plasma Process. Polym. 4 (2007) S254
- Sil02** L. da Silva Zambom, R. Domingues Mansano, R. Furlan, Vacuum 65 (2002) 213
- Smi08** T. P. Smirnova, A. M. Badalian, V. O. Borisov, L. F. Bakhturova, V. V. Kaichev, T. A. Podgorbunskaya, V. I. Rakhlin, Inorg. Mater. 44, 12 (2008) 1312

Références bibliographiques

- Sou06** A. Soum Glaude, L. Thomas, E. Tomasella, J.M. Badie, R. Berjoan, Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 174
- Sou06a** A. Soum-Glaude, L. Thomas, E. Tomasella, Surf. Coat. Technol 200 (2006) 6425
- Sou07** A. Soum-Glaude, L. Thomas, A. Dollet, P. Ségur, M. C. Bordage, Diamond Relat. Mater. 16 (2007) 1259
- Sta04** T. Stapinski, B. Swatowska, S. Kluska, E. Walasek, Appl. Surf. Sci 238 (2004) 367
- Ste05** Th. Stelzner, M. Arold, F. Falk, H. Stafast, D. Probst, H. Hoche, Surf. Coat. Technol. 200 (2005) 372
- Str68** A.R. Striganov, N. S. Sventitskii, "Tables of spectral lines of neutral and ionized atoms", Plenum, New York (1968)
- Su09** D. Su, Y. L. Li, Y. Feng, J. Jin, J. Am. Ceram. Soc 92, 12 (2009) 2962
- Sue06** V. Suendo, P. Roca i Cabarrocas, J. Non-Cryst. Solids 352 (2006) 959
- Sun00** K.B. Sundaram, J. Alizadeh, Thin Solid Films 370 (2000) 151
- Swa83** R. Swanepoel, J. Phys. E: Sci Instrum 16 (1983) 1214
- Tar00** F. G. Tarntair, C. Y. Wen, L. C. Chen, J.-J. Wu, K. H. Chen, P. F. Kuo, S. W. Chang, Y. F. Chen, W. K. Hong, H. C. Cheng, Appl. Phys. Lett. 76, 18 (2000) 2630
- Tho01** L. Thomas, L. Maillé, J. M. Badie, M. Ducarroir, Surf. Coat. Technol. 142-144 (2001) 314
- Tho03** L. Thomas, E. Tomasella, J. M. Badie, R. Berjoan, M. Ducarroir, Chem. Vap. Dep. 9, 3 (2003) 130
- Tho77** J. A. Thornton, Ann. Rev. Mater. Sci 7 (1977) 239
- Tom04** E. Tomasella, L. Thomas, M. Dubois, C. Meunier, Diamond Relat. Mater. 13 (2004) 1618
- Tom08** E. Tomasella, F. Rebib, M. Dubois, J. Cellier, M. Jacquet, J. Phys.: Conf. Ser. 100 (2008) 082045
- Tom09** E. Tomasella, L. Spinelle, A. Bousquet, F. Rebib, M. Dubois, C. Eybert, J. P. Gaston, J. Cellier, T. Sauvage, Plasma Process. Polym. 6 (2009) S11–S16
- Tra05** B. C. Trasferetti, R. V. Gelamo, F. P. Rouxinol, M. A. Bica de Moraes, C. U. Davanzo, Chem. Mater. 17 (2005) 4685

Références bibliographiques

- Ubr07** J. Ubrig, Thèse de doctorat de l'Ecole Polytechnique (2007)
- Vas06** E. Vassallo, A. Cremona, F. Ghezzi, F. Delleria, L. Laguardia, G. Ambrosone, U. Coscia, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 7993
- Ver73** W. Verbeek, Brevet US n°.3853567 (1974)
- Vet04** M.Vetter, I. Martin, A. Orpella, J. Puigdollers, C. Voz, R. Alcubilla, *Thin Solid Films* 451-452 (2004) 340
- Vlc03** J. Vlcek, M. Kormunda, J. Cizek, Z. Soukup, V. Perina, J. Zemek, *Diamond Relat. Mater.* 12 (2003) 1287
- Wag06** N. J. Wagner, W. W. Gerberich, J. V. R. Heberlein, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 4168
- Wag07** N. J. Wagner, W. W. Gerberich, J. V. R. Heberlein, *Plasma Process. Polym.* 4 (2007) S946
- Wan04** Y.H. Wang, M.R. Moitreyee, R. Kumar, L. Shen, K.Y. Zeng, J.W. Chai, J.S. Pan, *Thin Solid Films* 460 (2004) 211
- Wro00** A. M. Wróbel, S. Wickramanayaka, K. Kitamura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, *Chem. Vap. Deposition* 6, 6 (2000) 315
- Wro03** A. M. Wrobel, I. Błaszczuk, A. Walkiewicz-Pietrzykowska, A. Tracz, J. E. Klemberg-Sapieha, T. Aoki, Y. Hatanaka, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 731
- Wro07** A. M. Wrobel, I. Błaszczuk-Lezak, *Chem. Vap. Deposition* 13 (2007) 601
- Wro07a** A. M. Wrobel, I. Błaszczuk-Lezak, *Chem. Vap. Deposition* 13 (2007) 595
- Wro09** A. M. Wrobel, A. Walkiewicz-Pietrzykowska, I. Błaszczuk-Lezak, *Appl. Organometal. Chem.* (2009)
- Wu00a** J. J. Wu, K. H. Chen, C. Y. Wen, L. C. Chen, X. J. Guo, H. J. Lo, S. T. Lin, Y. C. Yu, C. W. Wang, E. K. Lin, *Diamond Relat. Mater.* 9 (2000) 556
- Wu00b** J. J. Wu, K. H. Chen, C. Y. Wen, L. C. Chen, J. K. Wang, Y.C Yu, C. W. Wang, E. K. Lin, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 783
- Wu01** J. J. Wu, K. H. Chen, C. Y. Wen, L. C. Chen, Y. C. Yu, C. W. Wang, E. K. Lin, *Mater. Chem. Phys.* 72 (2001) 240
- Xia00** X. C Xiao, Y. W. Li, L. X. Song, X. F. Peng, X. F. Hu, *Appl. Surf. Sci.* 156 (2000) 155
- Xie03** E. Xie, Z. Ma, H. Lin, Z. Zhang, D. He, *Opt. Mat.* 23 (2003) 151

Références bibliographiques

- Zha89** B. R. Zhang, Z. Yu, G. J. Collins, T. Hwang, W. H. Ritchie, J. Vac. Sci. Technol. A7, 2 (1989) 176

Annexe 1 : Réactions probables au sein du plasma

Les pages suivantes rassemblent les réactions les plus probables pouvant mener à la formation des radicaux et molécules détectés d'après la littérature. Des coefficients de réaction sont également donnés.

Radicaux émissifs :

$N_2 (C^3\Pi_u)$

Les différentes réactions pouvant amener à la création $N_2 (C)$ sont de deux ordres :

- Soit par collision électronique d'une molécule de N_2 dans l'état fondamental par un électron énergétique selon :



- Soit par collision entre deux molécule $N_2(A)$ métastables qui ont une durée de vie de l'ordre de 1 à 2 secondes [Bla06c][Din01] selon :



La principale source de $N_2(C)$ d'après [Ber04] est due à l'excitation directe de la molécule de $N_2(X)$ dans son état fondamental.

D'après [Ber04], la principale voie de destruction de $N_2(C)$ est la désexcitation radiative vers $N_2(B)$. L'émission de cette raie est selon lui, alors directement proportionnelle à la densité d'électrons d'énergies $> 10.9 \text{ eV}$.

L'augmentation similaire des intensités d'émission constatée, avec l'ajout de CH_4 notamment, des espèces N_2 , Ar, H_α et H_β est en accord avec cela (cf. chapitre V.1.2)

$NH (A^3\Pi)$

L'émission du système $NH (A^3\Pi (v'=0) \rightarrow X^3\Sigma^- (v''=0))$ nécessite au préalable la formation de l'espèce NH . Celle-ci provient soit directement de la dissociation de $HMDSN_4$, soit de réactions de recombinaisons entre l'azote et l'hydrogène dans le plasma (plus probable).

Les réactions suivantes peuvent expliquer la formation de NH dans le plasma :



CN (B²Σ⁺)

Les différentes réactions pouvant mener à la synthèse de CN(B) peuvent être de deux ordres : soit par formation de la molécule CN dans son état fondamental CN(X) puis par collision électronique vers CN(B)

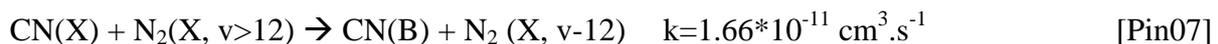


soit directement par la formation de CN(B).

Les réactions suivantes peuvent mener à la création de CN(X)



Et celles-ci à la création de CN(B)



La destruction de CN(B) se fait par désexcitation radiative vers CN(X)



Des réactions de quenching sont également données dans la littérature



CH (A²Δ)

La création de radicaux CH est principalement due à la décomposition des radicaux méthyles provenant de la destruction de molécule HMDSN et/ou CH₄ par collisions électronique selon des réactions



Ceux-ci sont ensuite excités par impact électronique



Des réactions d'excitation dissociative sont également données par à partir de CH₄, CH₃ et CH₂ [Bou05].

C₂ (d³Π)

L'émission de C₂ peut provenir de l'excitation directe de C₂ ou de l'excitation dissociative de C₂H₂ [Bou05].

**Molécules détectées par FTIR****CH₄**

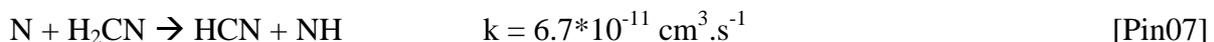
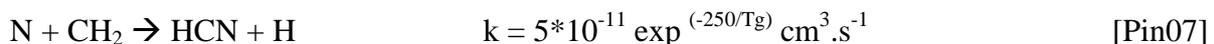
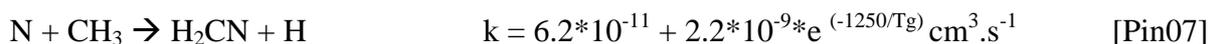
Le CH₄ détecté est très probablement produit par recombinaisons entre des radicaux CH_x et de l'hydrogène atomique ou moléculaire selon les réactions :

**HCN**

HCN détecté dans le plasma provient de réactions entre les espèces hydrocarbonées issues de HMDSN et/ou CH₄ et l'azote, atomique ou moléculaire.

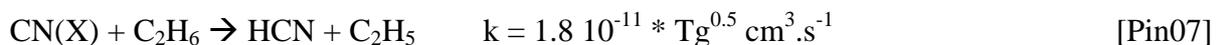
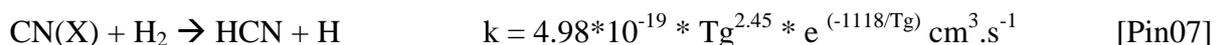
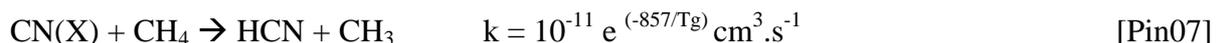
Les différentes réactions pouvant mener à la synthèse de HCN peuvent être de deux ordres.

Soit à partir de l'azote atomique :



Cette dernière réaction produit aussi du NH que l'on observe dans notre décharge

Soit à partir du radical CN :



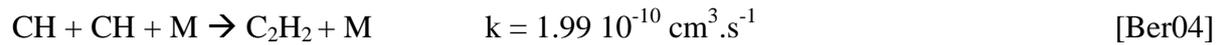
Des réactions de destruction de HCN sont également données dans la littérature

Annexe 1 : Réactions probables au sein du plasma



C₂H₂

L'acétylène est produit notamment par les recombinaisons de CH_x issues de la dissociation de HMDSN ou de CH₄. Les différentes réactions pouvant mener à la synthèse de C₂H₂ sont les suivantes :



Annexe 2 : Contributions retenues pour les décompositions XPS des spectres acquis à haute résolution

Les énergies de liaison retenues pour les décompositions des pics XPS à haute résolution sont rassemblées dans le tableau ci-dessous. Elles ont été choisies parmi les énergies typiquement utilisées par différents auteurs travaillant sur la synthèse de SiCN, et conservées pour l'ensemble des dépôts. Les références desquelles sont tirées ces énergies sont également indiquées.

Des variations de quelques dixièmes d'électron volt sont autorisées pour les décompositions des différents spectres, de façon à obtenir les meilleures décompositions possibles.

Pic	Environnement chimique	Energie (eV)	Références
Si2p	Si-C	100.4 – 100.7	[Fai03][Che05b][Bla06d][Vas06]
Si2p	Si-N	101.3 – 101.6	[Fai03][Bla06d][Vas06][Gom96]
Si2p	Si-O	102.5 – 103.0	[Bla06d][Xia00]
C1s	C-Si	282.9 – 283.3	[Fai03][Che05b][Vas06]
C1s	C-C et/ou C-H	284.4 – 284.6	[Fai03][Che05b][Vas06]
C1s	C-N	285.7 – 286.1	[Fai03][Gao07]
N1s	N-Si	397.4 – 397.7	[Fai03][Che05b]
N1s	N-C	398.6– 399.0	[Gao00][Che05b][Che99b][Xia00]

Energies de liaisons utilisées pour les décompositions des spectres XPS hautes résolutions des films synthétisés avec HMDSN.

Synthèse de couches minces de SiCN par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde. Caractérisation du procédé et des films élaborés dans un mélange N₂/Ar/CH₄/H₂/hexaméthylsilazane

Les films à base de Si, C et N présentent des propriétés mécaniques, optiques et électroniques intéressantes qui en font des matériaux prometteurs, notamment pour des applications optoélectroniques. L'objectif de ce travail est de mettre au point le procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde permettant l'élaboration, à partir d'hexaméthylsilazane (HMDSN), de films minces de SiCN dont l'indice de réfraction et le gap peuvent être modulés en modifiant des paramètres expérimentaux.

Un mélange à base de N₂/Ar/HMDSN permet le dépôt de films durs, adhérents et transparents. Ceux-ci sont de type SiN_x:H avec une faible teneur en carbone (< 20%). L'influence de différents paramètres expérimentaux sur les couches minces élaborées dans ce mélange a été évaluée.

Une augmentation de la température du porte substrat entraîne une réduction de l'épaisseur déposée, une diminution de la densité de groupements NH ainsi qu'une meilleure réticulation des films. Ceux-ci tendent alors vers un nitrure de silicium stœchiométrique et les indices des films augmentent de 1.6 à 1.8.

L'ajout de CH₄ dans le mélange plasmagène ne modifie pas de façon très importante la composition des films mais change fortement leur structure. Un mélange N₂/CH₄/Ar/HMDSN avec 6 % de CH₄ permet ainsi d'obtenir des films denses et une rugosité réduite. L'incorporation de C n'est cependant que peu améliorée et les caractéristiques optiques restent voisines de celles de Si₃N₄.

L'utilisation d'un mélange H₂/Ar/HMDSN à la place du mélange N₂/Ar/HMDSN aboutit à des films de type SiC_x:H avec une teneur en N inférieure à 15 %. Les films ont alors un indice plus élevé (2.15) et un gap modéré (3.5 eV). L'ajout d'une petite quantité de N₂ (< 5 %) dans le mélange change radicalement la composition du film. Le taux de C baisse fortement alors que celui de N augmente dans les mêmes proportions. Les films sont alors de type SiN_x:H avec un indice de l'ordre de 1.95 et un gap de 4.5 eV. L'indice et le gap peuvent alors être liés au taux de liaisons Si-C dans le film.

Ce changement abrupt est probablement dû à deux effets combinés. D'une part, le carbone en phase gazeuse réagit avec l'azote pour former des espèces stables (CN, HCN) qui participent peu à la croissance. D'autre part, Si se lie préférentiellement avec N pour former des films de type SiN_x:H.

Une modulation des constantes optiques des films de SiCN via le taux de C peut ainsi être réalisée par l'ajout de très faibles quantités de N₂ dans le mélange gazeux H₂/Ar/HMDSN.

SiCN thin film deposition by microwave plasma assisted chemical vapor deposition. Process and thin film characterisation in N₂/Ar/CH₄/H₂/hexamethylsilazane mixture.

Thin films made of Si, C, and N exhibit promising properties such as high hardness or wide tunable bandgap. This study concerns the deposition of SiCN thin films by MPACVD, whose optical properties can be changed by varying experimental deposition conditions. A gaseous mixture made of N₂/Ar/hexamethylsilazane(HMDSN) allows the synthesis of hard and transparent coating. The deposited material is very close in his chemical composition and optical properties to those of amorphous hydrogenated silicon nitride, with rather low carbon content. Effects on the films of different experimental deposition parameters are explored.

An increase of substrate temperature leads to a reduction of deposited thickness and NH density in the films. On the other hand, a higher content of Si-N cross-links is observed and results in an increase of refractive index. CH₄ addition to the N₂/Ar/HMDSN gaseous mixture does not widely modify the chemical composition but leads to denser and smoother layers. C content is not strongly enhanced and optical properties slightly change.

H₂/Ar/HMDSN plasma instead of N₂/Ar/HMDSN results in thin films with a high C content. Thin film composition is closed to SiC_x:H with N content lower than 15 %. Refractive index is high (2.15) and band gap (3.5 eV) is closed to that of SiC material. Addition of a small quantity of N₂ (5 %) to the gaseous mixture leads to a sharp atomic composition change. The deposited material is closed to SiN_x:H and exhibits a refractive index of 1.95 and a bandgap of 4.5 eV. These large modifications could be related to Si-C cross-links density.

This dramatic change is probably due to two combined effects. On one hand, carbon in gaseous phase reacts with nitrogen and produces stable products, in particular CN and HCN. On the other hand, Si preferentially links with N than with C what results in material close to silicon nitride.

Wide modifications of SiCN thin films optical properties can thus be obtained by adding very low N₂ flow in H₂/Ar/HMDSN plasma.

Mots clés : PACVD, micro-onde, SiC_xN_y, couches minces, Hexaméthylsilazane (HMDSN), OES, FTIR, XPS, AFM, MEB, ellipsométrie spectroscopique, Transmission UV-Visible.